

Les thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables

Applications innombrables : on les retrouve partout, du sac plastique à l'ADN ...

emballage (PE), bouteille(PET), tuyaux (PVC) papier (cellulose), caoutchouc, fibres textiles (polyesters, polyamides...), mousses polyuréthanes et PSE, épuration des eaux , adoucisseurs d'eau colles (araldite, cyanolite, Hot melt ...) décoration, habitat,, peintures et vernis, construction mécanique transports travaux publics et routiers, extraction des produits pétroliers, additifs pour huiles

en masse, en solution et en milieu dispersé



Les thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables

Quel(s) point(s) commun(s) ?.....*Ce sont des Polymères*

Macromolécules = Enchaînement covalent de plusieurs unités chimiques de répétition appelés « monomères ».

Monomères = le motif unitaire.

Catégorie des matériaux dits « organiques »

A base d'atomes légers : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène principalement mais aussi l'azote, le soufre, le chlore.

Les thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables

Les points forts

- Une bonne stabilité chimique et donc une excellente résistance à la corrosion.*
- Une faible masse volumique qui conduit à des produits légers.*
- Une mise en forme très facile à des températures relativement basses. On peut ainsi fabriquer économiquement des pièces de forme complexes.*
- Parfois recyclable (PP, PE,PET,PEHD,PS)*

Les points faibles

- Un faible module d'élasticité*
- Une limitation de la tenue en température à des valeurs de 100 à 200°C.*
- Une conductivité électrique et thermique faible.*
- Un coefficient de dilatation linéaire élevé >>> Retrait >> **règles de conception pour les pièces injectées***
- Biodégradabilité faible*

Les thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables

Structure des polymères

Différentes morphologie des chaines

chaîne linéaire

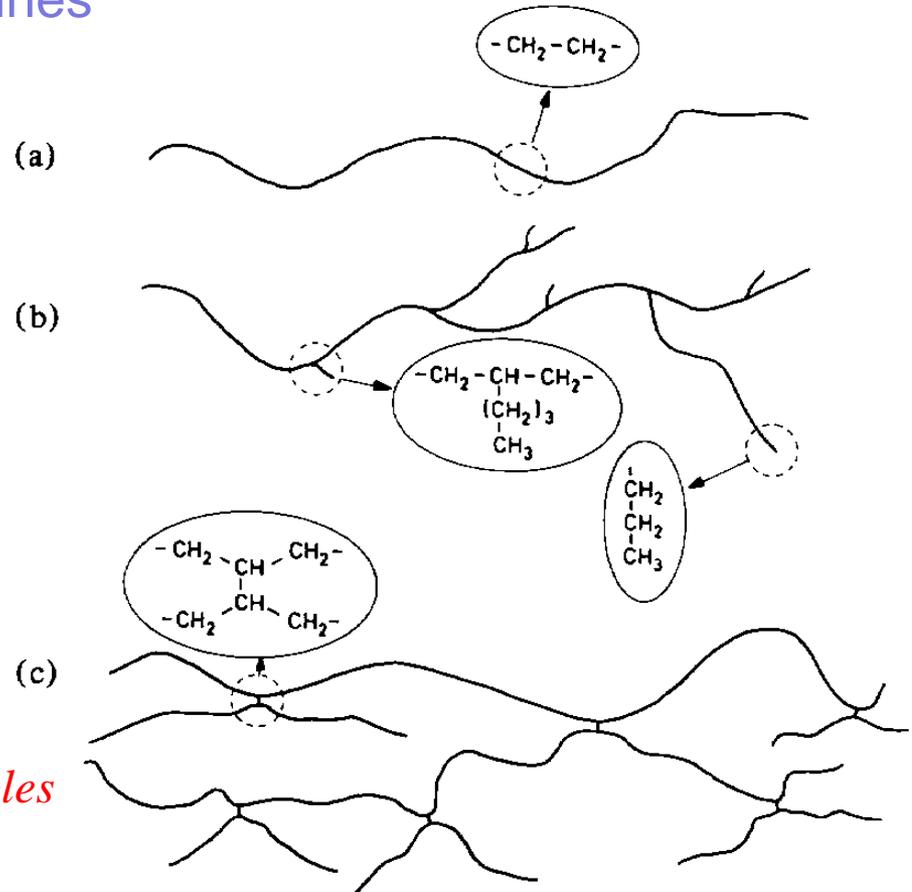
chaînes ramifiées

>> *Thermoplastiques*

chaînes réticulées

partiellement >>> *Elastomères*

Complètement >> *Thermodurcissables*

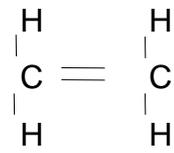


Les thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables

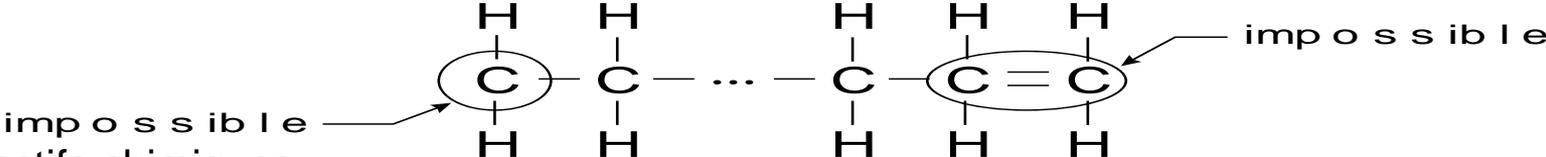
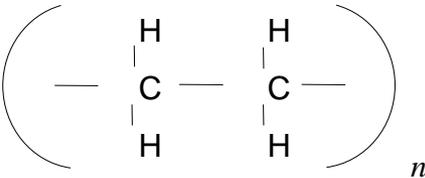
1. Polymérisation par addition

- réaction de monomères entre eux pour former une chaîne de polymère

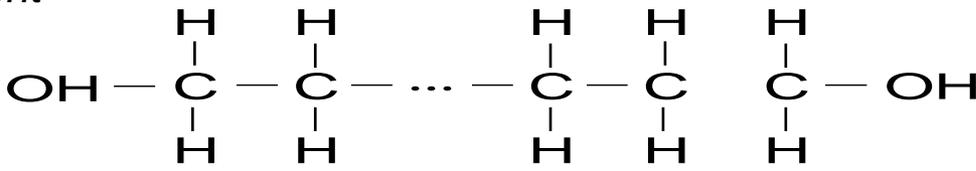
ex.: polyéthylène



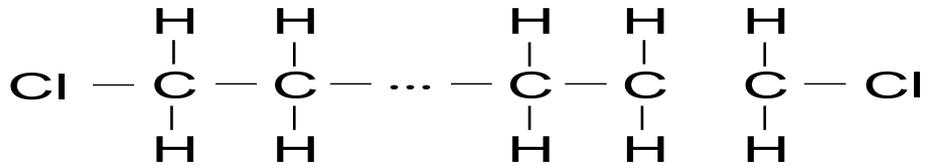
énergie d'activation 



Initiateurs : réactifs chimiques ajoutés aux monomères permettent d'ouvrir la double liaison



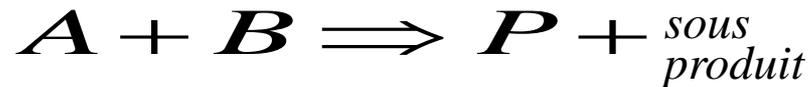
Radicaux : qui se placent en tête ou en fin de chaîne



2 – Polymérisation par condensation

- réaction de deux produits différents pour en former un troisième, accompagné d'un sous-produit

exemple: formation de la bakélite



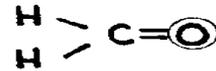
Formaldéhyde

+

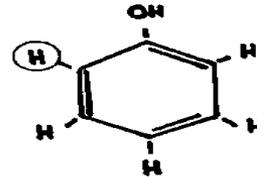
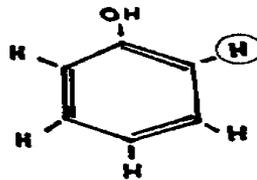
2 Phénols



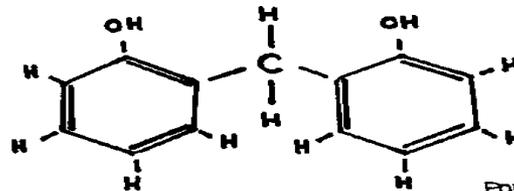
Bakélite + H₂O



FORMALDÉHYDE



PHÉNOL



BAKÉLITE



POLYFONCTIONNEL

Plastiques = Polymères thermoplastiques + additifs

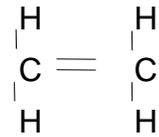
- **Additifs**

- Plastifiants
- Stabilisants (anti-UV, antioxydants)
- Antistatiques
- Lubrifiants
- Antichocs
- Colorants
- Pigments
- Retardateurs de Flamme
- **Charges organiques naturelles** (farines de bois, d'écorce, fibres végétales)
- Charges organiques synthétiques
- **Charges minérales**, poudre métalliques (craie, silice, talc, argiles, alumine, TiO₂)
- Verres, poudre de verre et fibres de verre
- Carbone, noir de carbone fibre de carbone

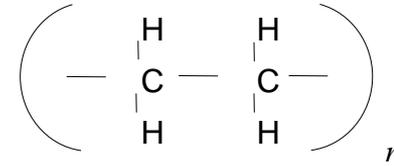


I. LES THERMOPLASTIQUES

Cas du polyéthylène



énergie d'activation

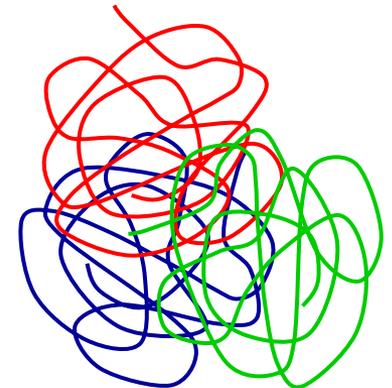
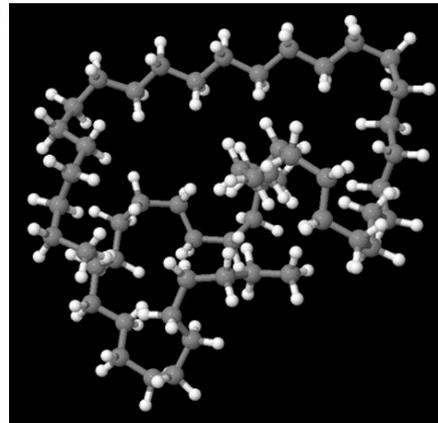
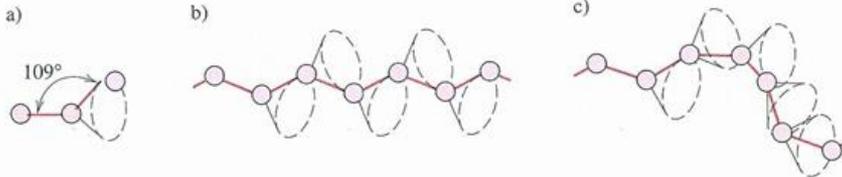
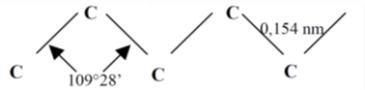
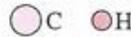
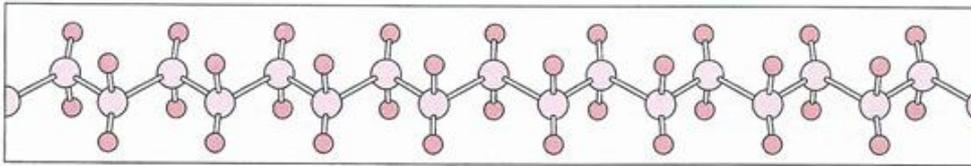


Monomère=éthylène

Polymère=Polyéthylène

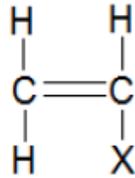
=> Masse moléculaire moyenne

=> Degré de polymérisation

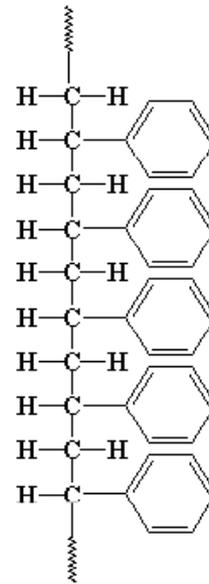


Pelotes enchevêtrées

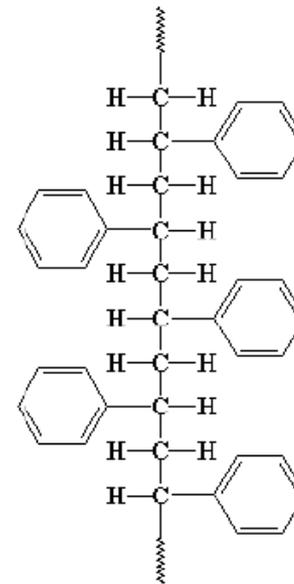
Polymères vinyliques



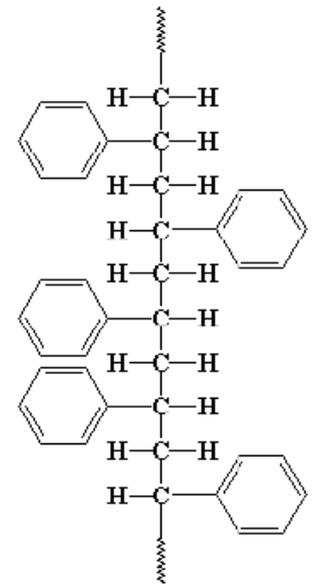
Monomère	-X
Ethylène	-H
Styrène	- 
Chlorure de vinyle	-Cl
Propylène	-CH ₃
Acrylonitrile	-C≡N



Isotactic



Syndiotactic



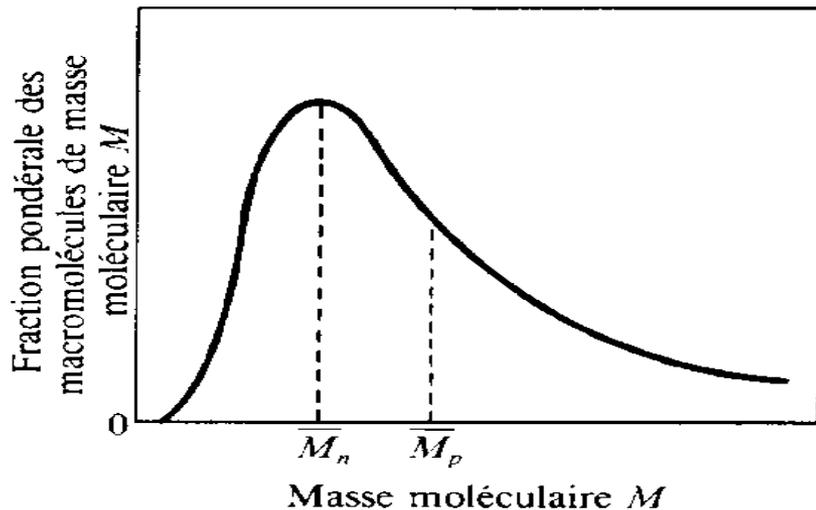
Atactic

A. Degré de polymérisation

- la polymérisation est un processus aléatoire

→ les chaînes n'ont pas la même longueur

→ obtention de macromolécules ayant des masses moléculaires différentes



masse moléculaire moyenne en nombre

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

où n_i est la fraction molaire de macromolécules (nombre de molécules) qui ont une masse molaire M_i

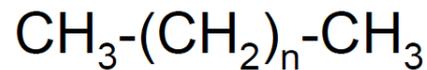
- masse moléculaire moyenne en poids

$$\overline{M}_p = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

où w_i est la fraction de macromolécules (en masse) qui ont une masse molaire M_i

A. Degré de polymérisation

- Un exemple illustrant l'effet de la taille moléculaire sur les propriétés:



n=1	propane	gaz
n=3-9	liquides	essences
n=14-23	liquides visqueux	graisses
n=24-48	solides	cires
n>1000	solides durs	polyéthylène

Les forces de cohésion intermoléculaires augmentent avec la taille moléculaire!

B. Structure des polymères

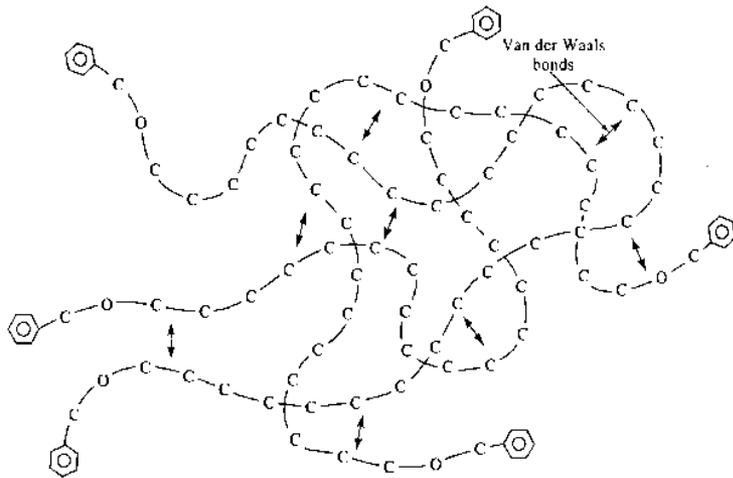
Liaisons intramoléculaires et intermoléculaires.....

Dans la chaîne: liaisons covalentes C-C fortes (partage d'électron)

Entre les chaînes par des liaisons faibles (**Van des Waals**) >>>> les premières à être rompues dès que l'agitation thermique est suffisante

(à $T > T_V$ (ou T_G))

T_V (T_G) = Température de transition vitreuse



>>>>> à $T > T_V$ les chaînes deviennent mobiles entre elles.

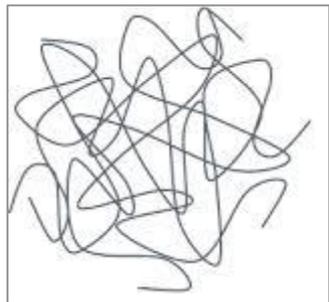
>>>> thermoplastique !

Processus réversible qui peut être répété un grand nombre de fois

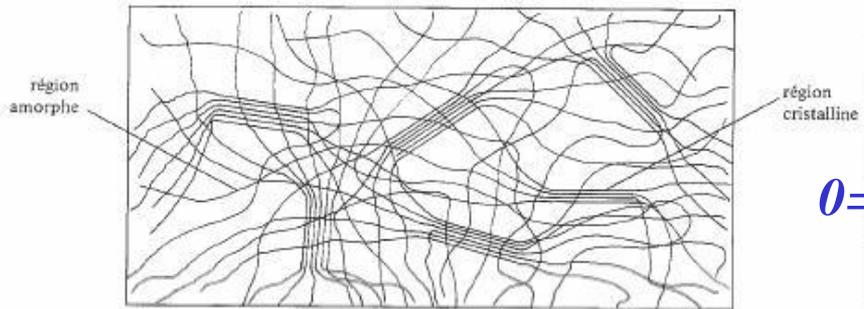
>>>> recyclable !

La cohésion est aussi assurée par les enchevêtrements.

B. Structure des polymères..amorphe ou semi-cristallin



Polymère amorphe



Polymère semi-cristallin

$$0 < \text{Taux de cristallinité} < 100$$

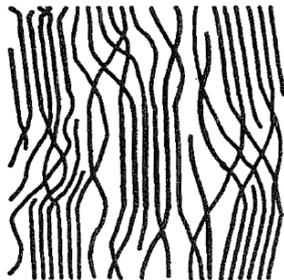
Conditions favorisant la cristallisation

- 1. Structure régulière des chaînes et chaînes linéaires*
- 2. La présence de liaison hydrogène ou d'interactions dipolaires fortes*
- 3. L'étirement du polymère favorise la cristallisation*
- 4. Les vitesses de refroidissement lentes*



(a)

(a) polymère amorphe avec des cristallites



(b)

(b) même polymère après étirement

Le taux de cristallinité impacte le comportement en température et la masse volumique >>>>>>

C. Relation structure <> propriétés : Plusieurs types de polyéthylène.....



High-density polyethylene (HDPE)
(Low degree of short-chain
branching)

$$d > 0,958$$

1-5 ramification/ 1000 Carbone

Semi-cristallin



Linear-low-density
polyethylene (LLDPE)
(High degree of short-chain
branching)

$$0,935 < d < 0,955$$

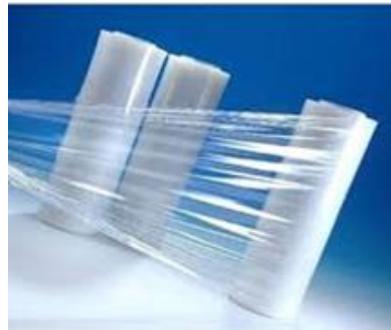


Low-density polyethylene (LDPE)
(High degree of short-chain
branching + Long-chain
branching)

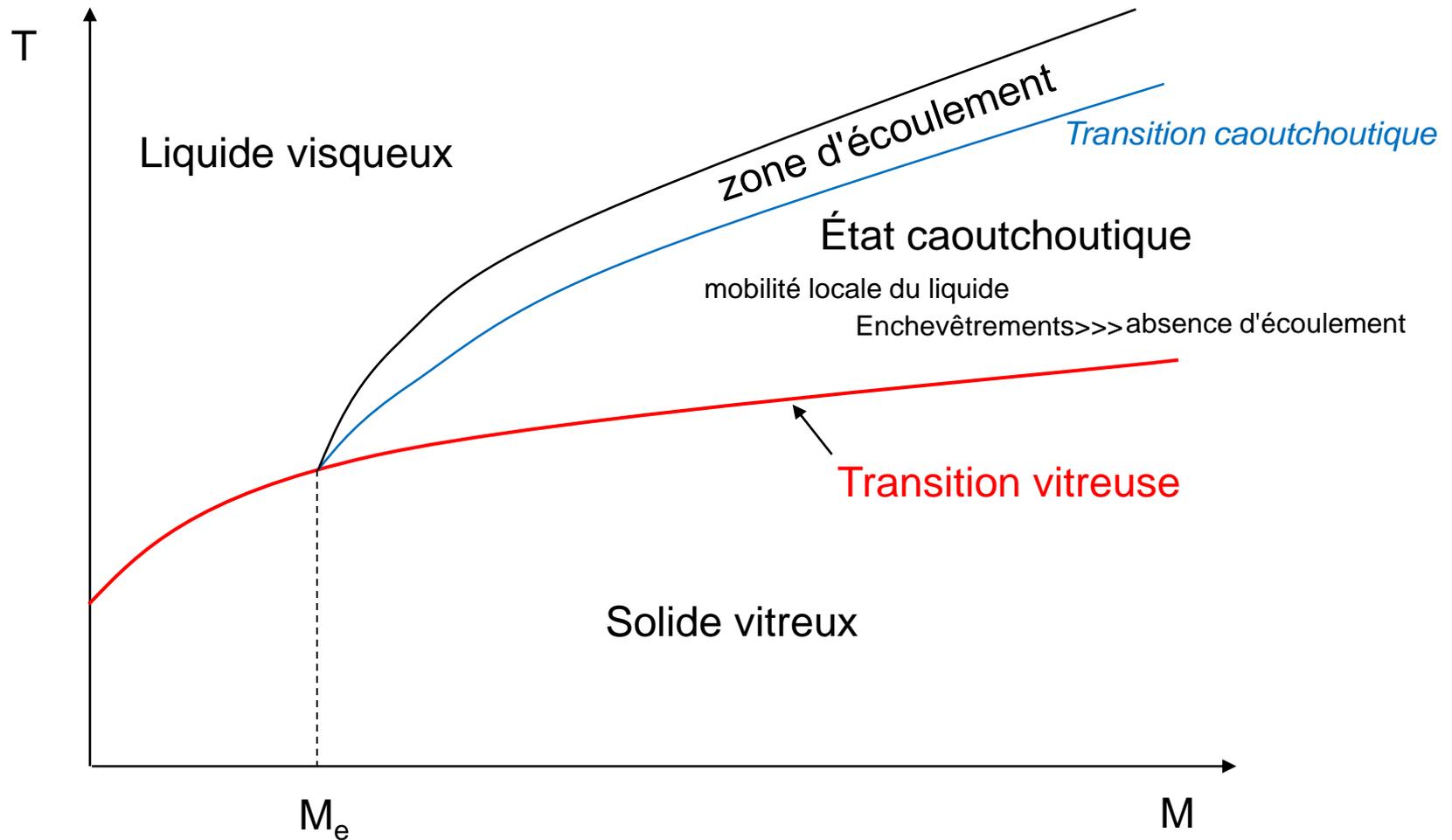
$$d < 0,935$$

20-40 ramifications/ 1000 C

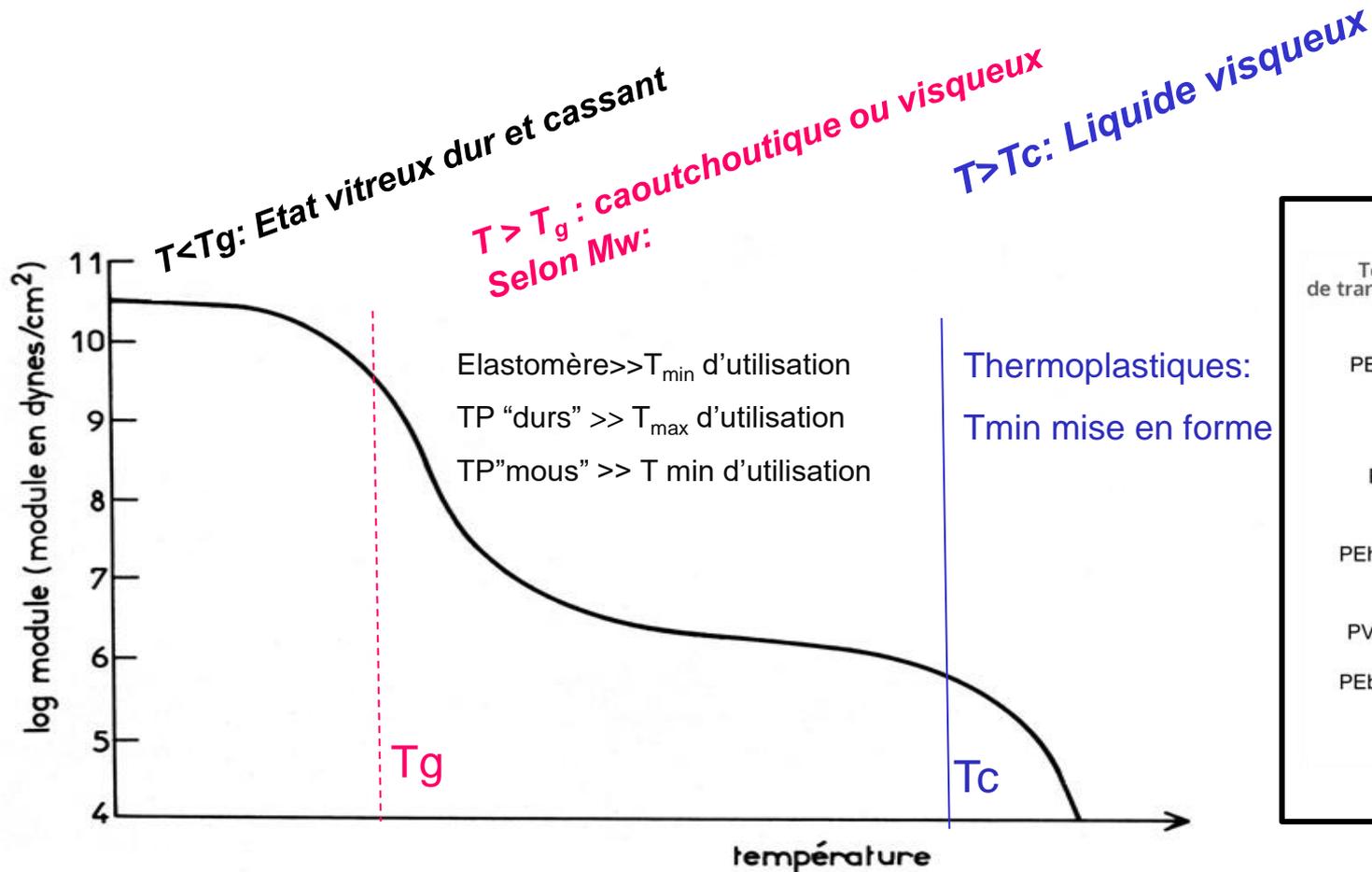
Amorphe ou taux de cristallinité faible



D. Comportement en température des Polymères amorphes: effet de la masse moléculaire

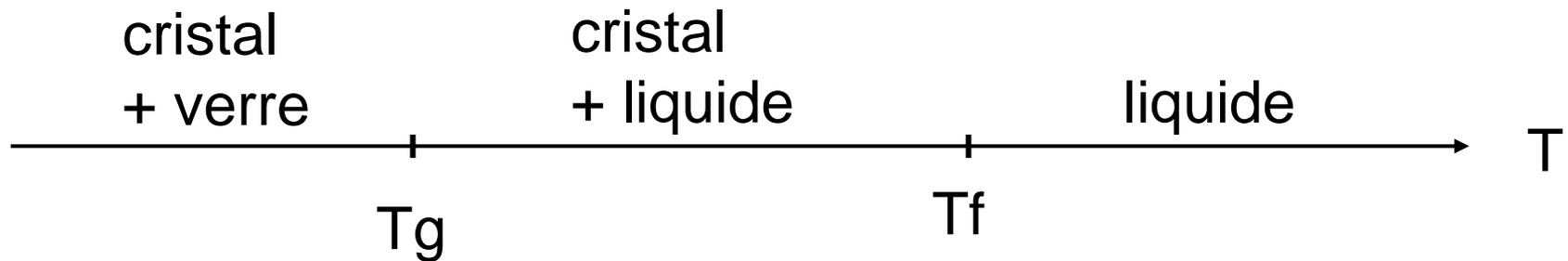


D. Comportement en température: Evolution du module d'Young



Effet de la température sur le module d'élasticité (Young) d'un polymère linéaire amorphe

Polymères semi-cristallins → cristal et verre coexistent



cohésion verre < cohésion cristal

$$T_g < T_f$$

Exemple : PE $T_g = -100^\circ\text{C}$ $T_f = +130^\circ\text{C}$

*Comparaison des températures T_g
(ou T_v)
de différents polymères*

Nom du polymère	Polymère	T _g (K)	Type de groupement affectant T _g
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	PE	193	Groupement aromatique
$\left[\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyphényléthylène	353	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	PP	250	Groupes latéraux volumineux
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polybutène	249	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}}{\text{CH}} \right]_n$	Polypentène	233	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	PS	373	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	PVC	354	Groupes polaires
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	Polyalcool de vinyle	358	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}} \right]_n$	Polyacrylonitrile	370	

E. Aptitude au filage >>> fibres

Les polymères qui cristallisent lors de l'étirage forment une structure fibreuse dans laquelle les chaînes s'alignent dans la direction de déformation.

Alignement de chaînes sur de longues distance avec un nombre de replis très faible.

Plus les chaînes sont longues et moins il y a des défauts provenant des extrémités des chaînes.

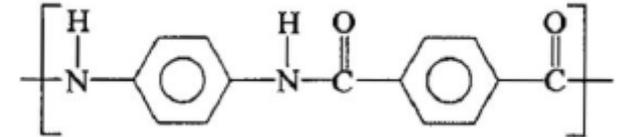
- Favorable pour les molécules à très haut poids moléculaire
- La formation de fibres à partir de solutions assez diluées permet un désenchevêtrement facile des molécules et donc un meilleur alignement.

	Module de Young [GPa]	Résistance [MPa]	Densité [kg/dm ³]
HDPE	0.41-1.24	21-38	0.95
LDPE	0.097-0.26	4.1-16	0.92
Fibres LLDPE	44	1800	~1
Acier	200	100-2000	7.6

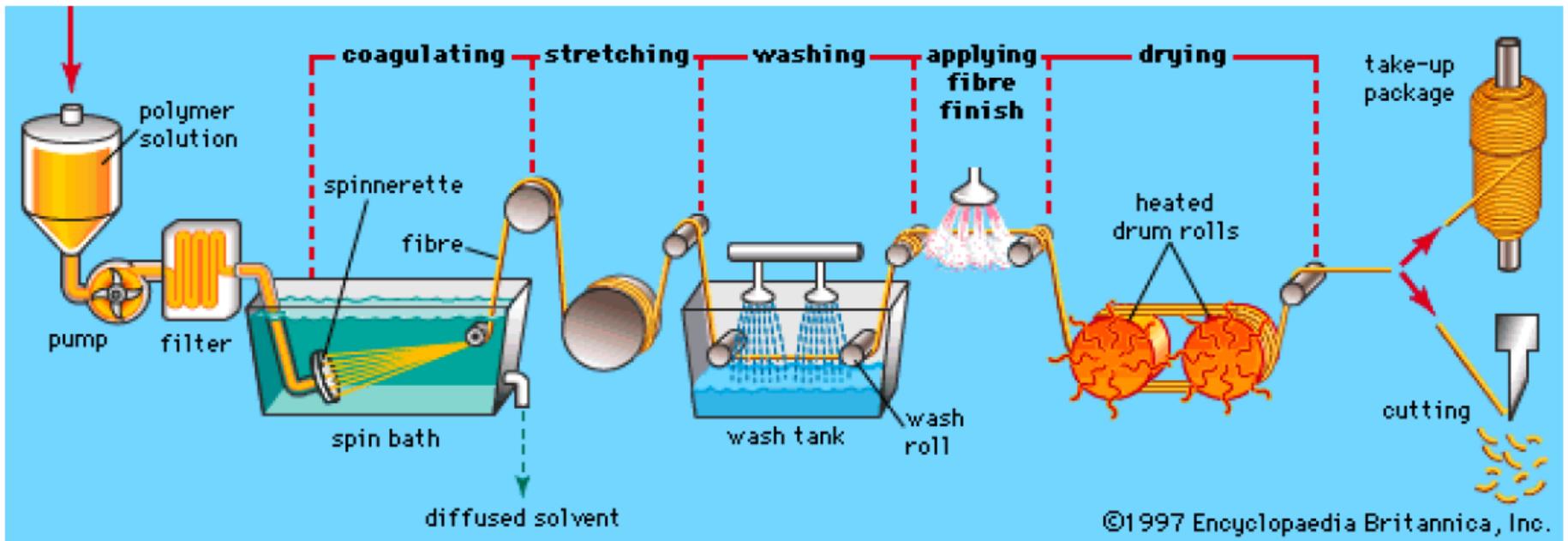
*Pour certains polymères, ordre cristallin possible à l'état fondu ou à l'état dissous
= cristaux liquides*

Exemple: polyamide aromatique (aramide)

le kevlar !



Filage à partir d'une solution liquido-cristalline

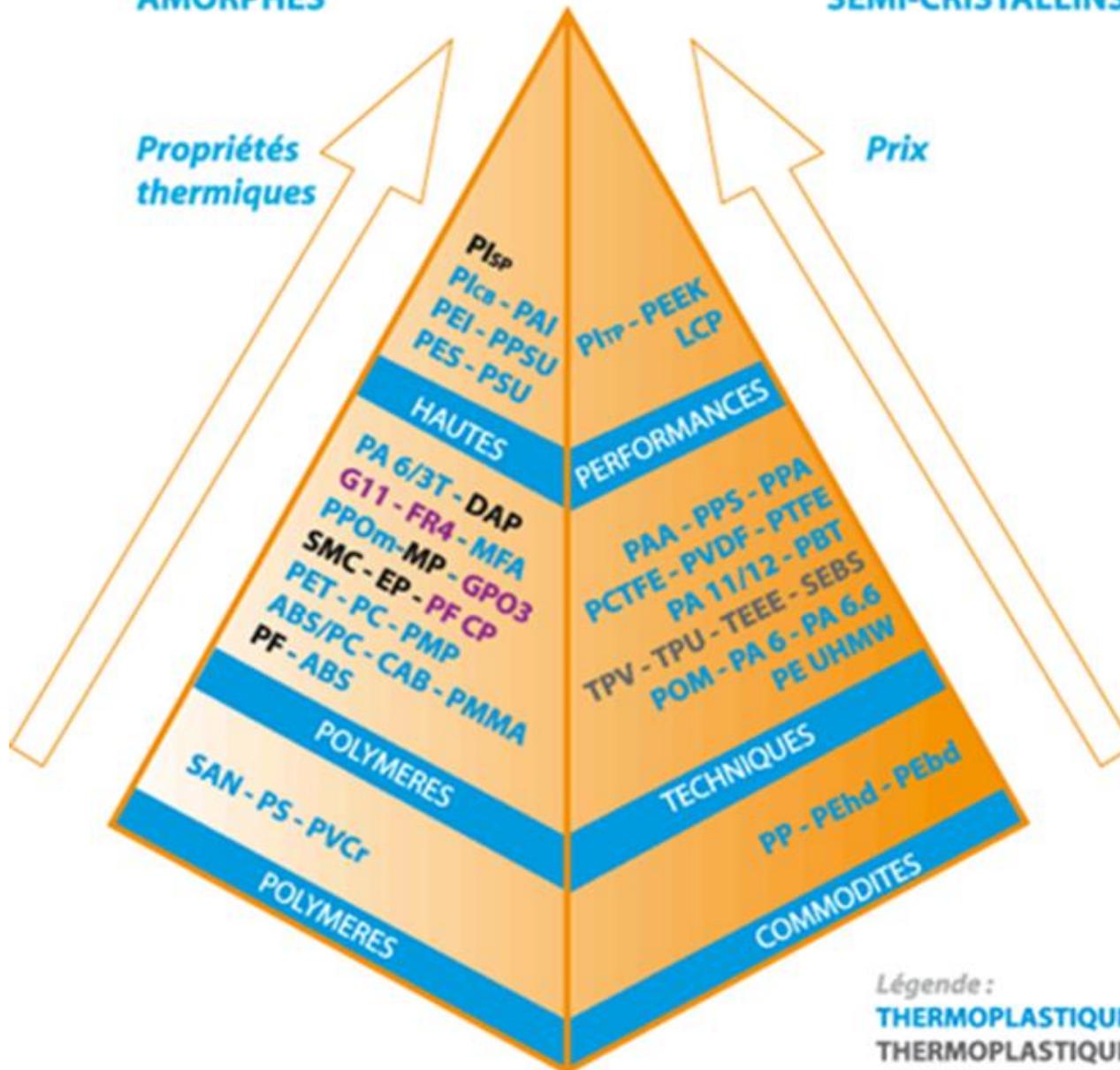


AMORPHES

SEMI-CRISTALLINS

Propriétés
thermiques

Prix



Légende :

THERMOPLASTIQUES

THERMOPLASTIQUES ELASTOMERES

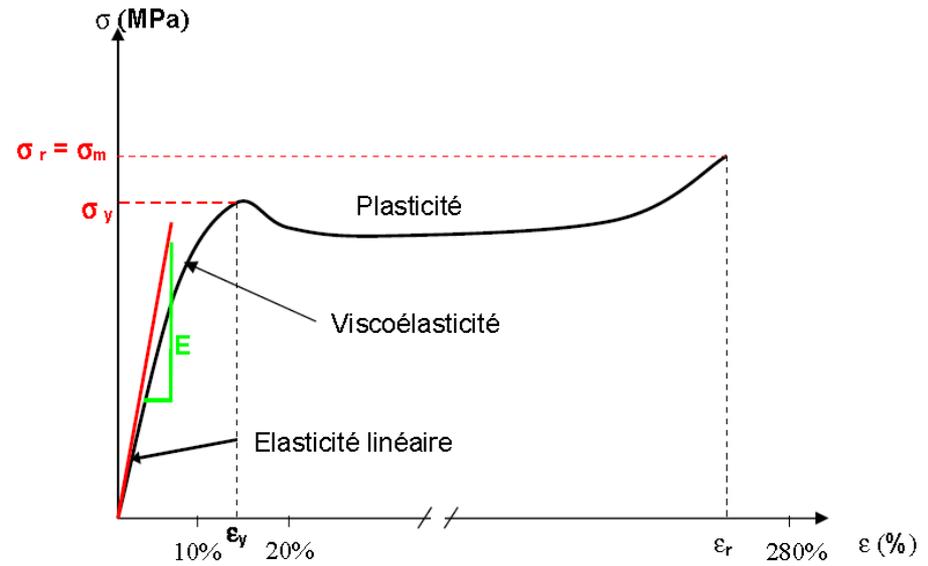
THERMODURCISSABLES

THERMODURCISSABLES STRATIFIES

F. Comportement mécanique

*Courbe de traction classique
d'un thermoplastique*

à $T \sim T_g$



Cas du nylon

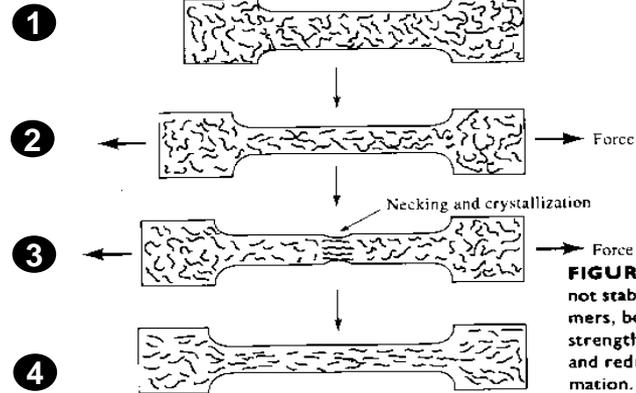
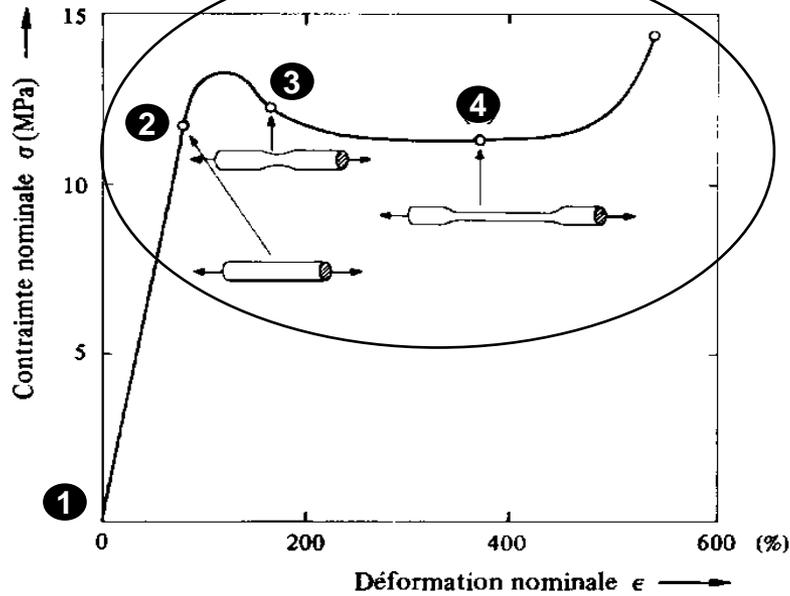
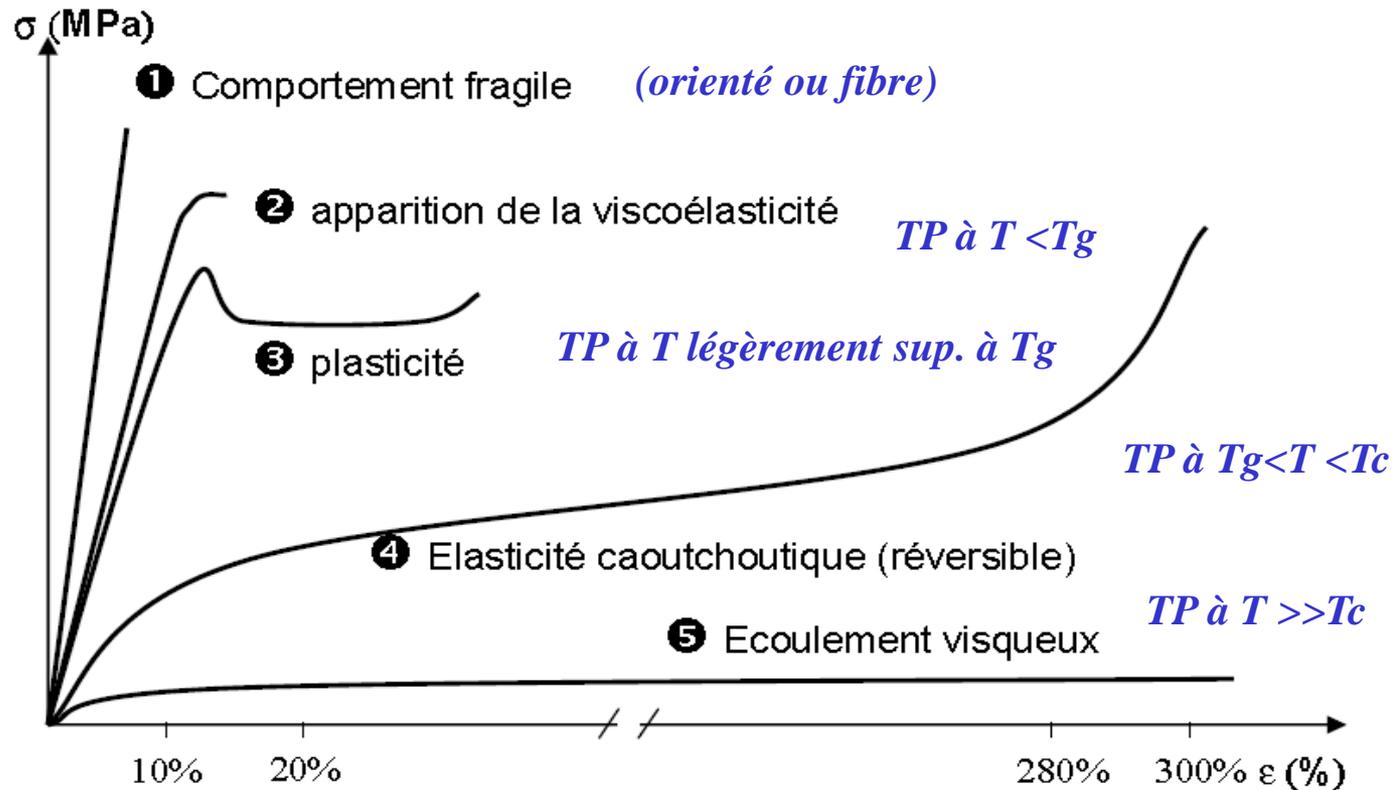


FIGURE 15-17 Necks are not stable in amorphous polymers, because local alignment strengthens the necked region and reduces its rate of deformation.

F. Comportement mécanique

Influence de la température

Sur le comportement en traction d'un thermoplastique

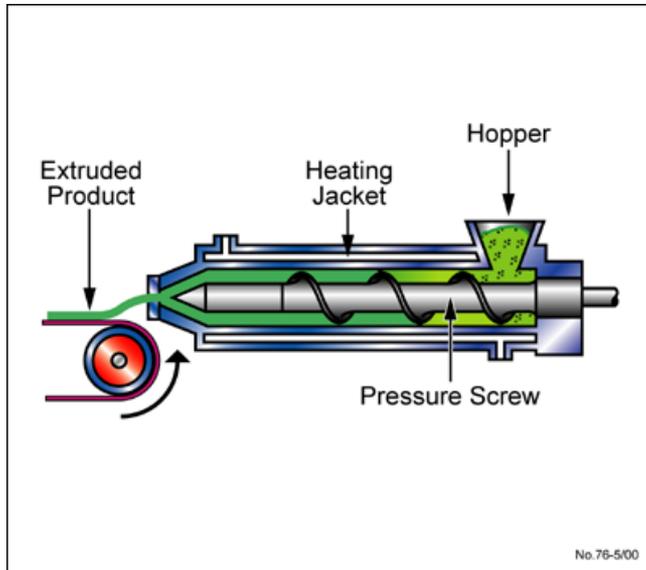


Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (**TP**) non renforcées (M. Reyne)

Polymère	Masse spécifique (kg/dm ³)	Résistance à la traction (Mpa)	Module de flexion (Gpa)	Tenue à la chaleur continue (°C)
Polypropylène (PP)	1,1-1,2	20-30	1-1,6	85-115
Polytéréphtalate butylénique (PBT)	1,5	45-55	2,2-2,6	120
Polytéréphtalate éthylénique (PET)	1,6	55-75	2-2,2	105-120
Polyoxide de phénylène (PPO -)	1,3	55-65	2,4-2,6	80-105
Polyoxyméthylène (POM)	1,6	60-70	7-9	95-105
Polyamides (PA)	1,3-1,4	60-90	6-9	80-120
Polyamide-imide (PAI)	1,3-1,4	195	4,9	275
Polyéther-imide (PEI)	1,5	105	3	170
Polyéther-sulfone (PES)	1,6	85	2,6	180
Polyéther-éther-cétone (PEEK).	1,5	100	3,7	>240

I. LES THERMOPLASTIQUES: mise en oeuvre

L'extrusion : fabrication de tubes, profils, ruban, tiges, gaines



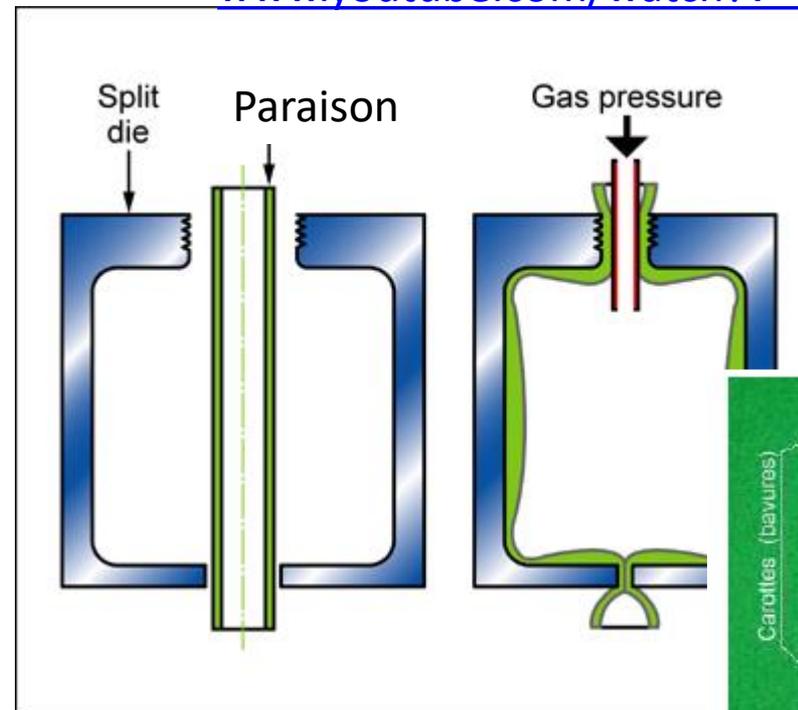
$$20 < P(\text{MPa}) < 50$$

➤ Dimension constante

<https://www.youtube.com/watch?v=Sflttv6NW7M>

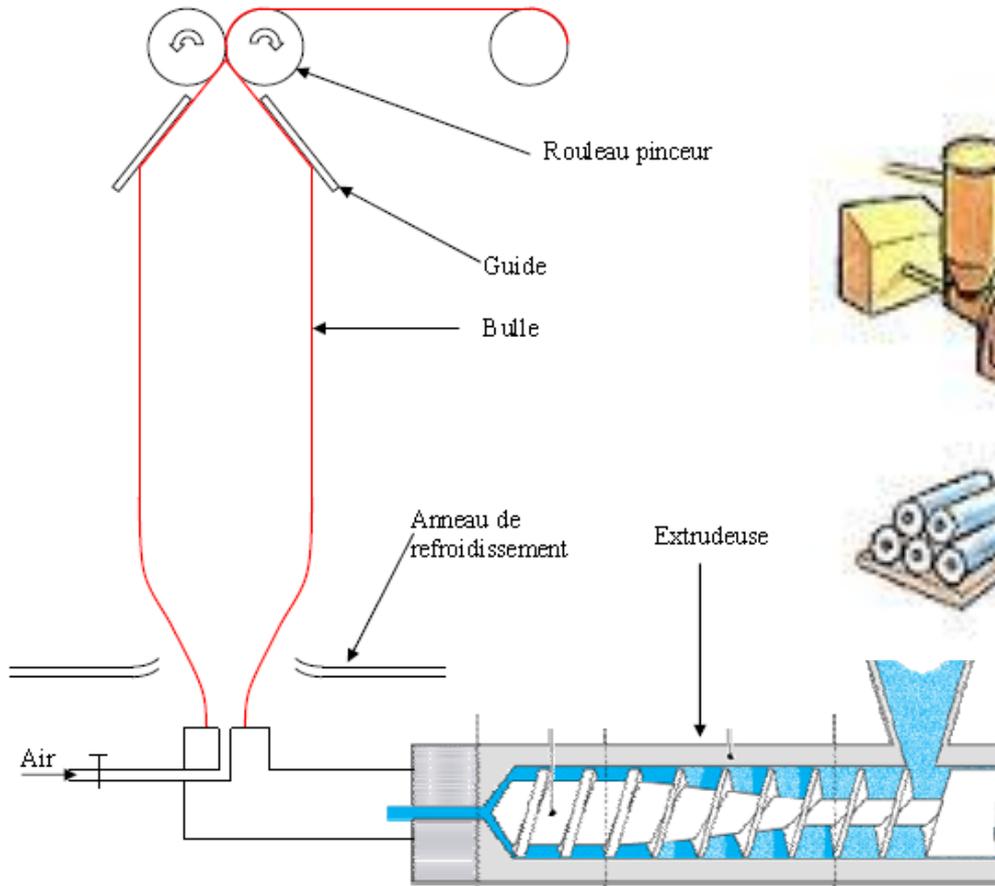
L'extrusion - soufflage

www.youtube.com/watch?v=wCWG58e1dC4



bouteilles d'eau et de boissons gazeuses, bidons, fûts

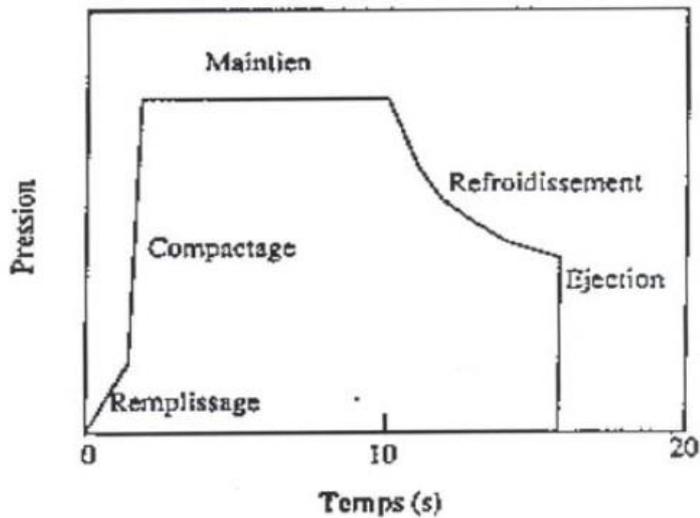
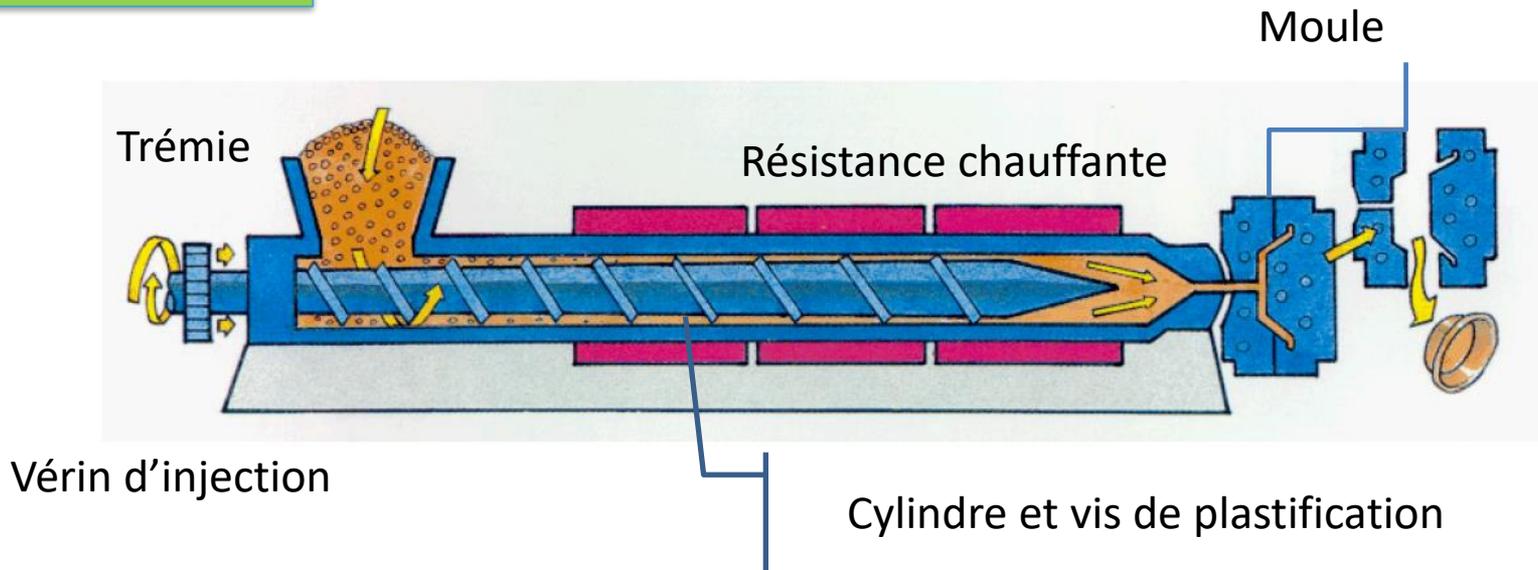
Extrusion-gonflage



+ films

<https://www.youtube.com/watch?v=a5M1k5RB7I4>

L'injection



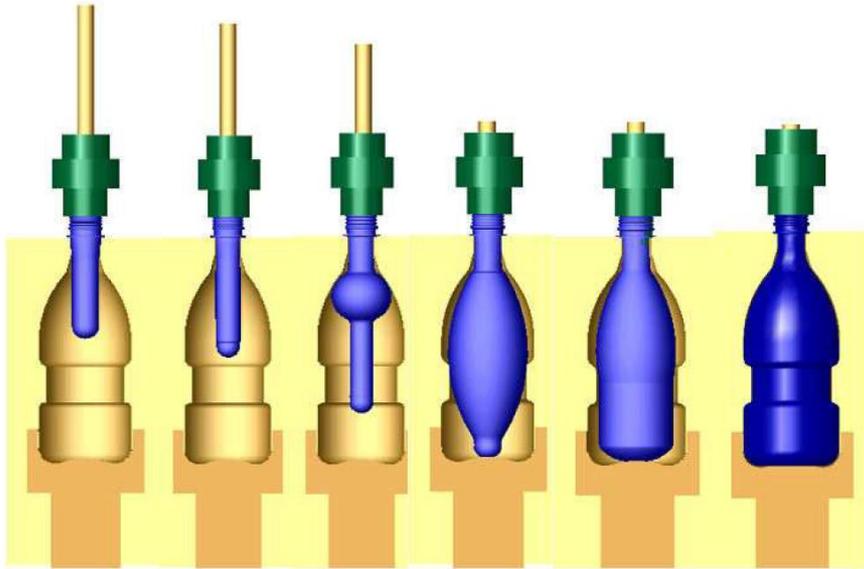
Viscosité à l'état fondu importante

$$10^2 < \eta < 10^5$$

$$150 < T (^{\circ}\text{C}) < 300 \text{ et } 100 < P(\text{Mpa}) < 200$$

Retrait entre T_{proc} et T_{amb} . importante

L'injection-soufflage

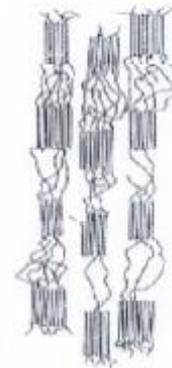


Cadence 4000
<<28000 b/h

PET, PAN, PVC

MATIERE	Températures d'injection (°C)	Températures de soufflage (°C)
PP	240	160
Pe hd	240	140
Pe bd	220	120
PS	240	125
POM	190	160
PVC	180	120

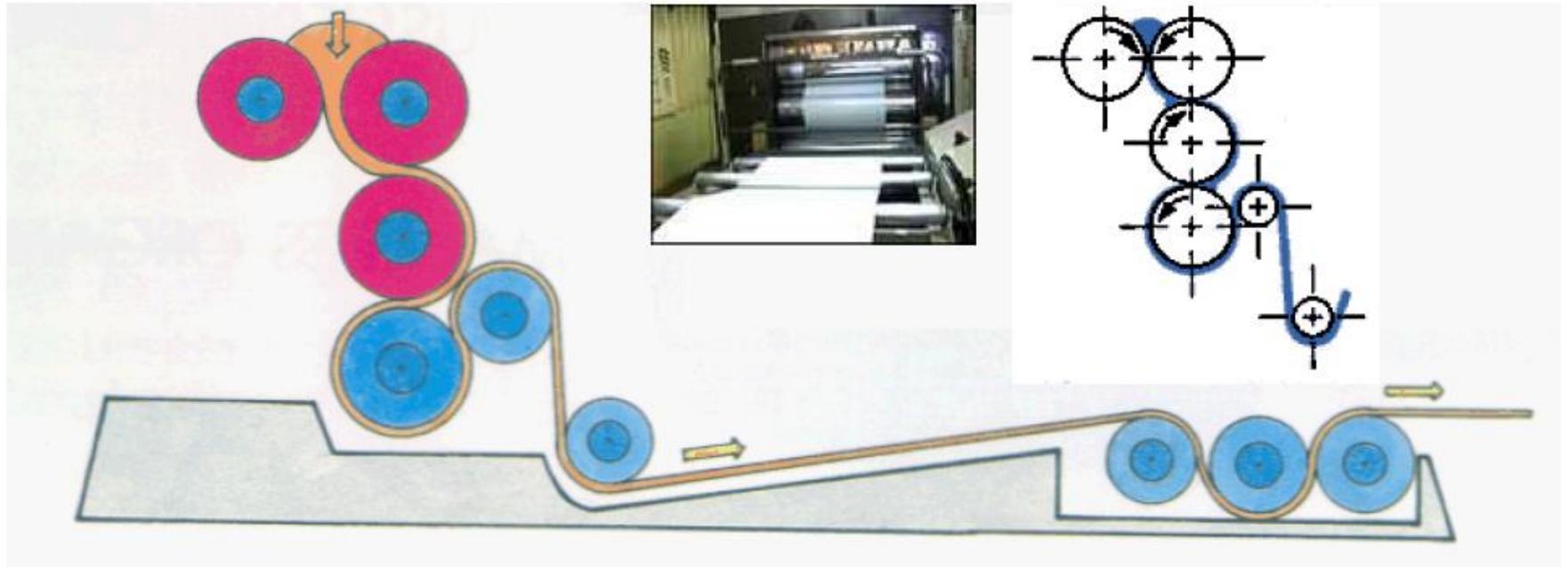
Etirage des bouteilles en PET:



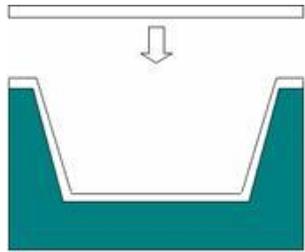
des ptés méca par orientation des chaînes, sans altérer la transparence

Le calandrage

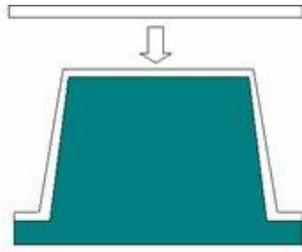
PVC et élastomère



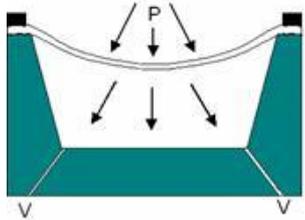
Thermoformage



Moule Négatif



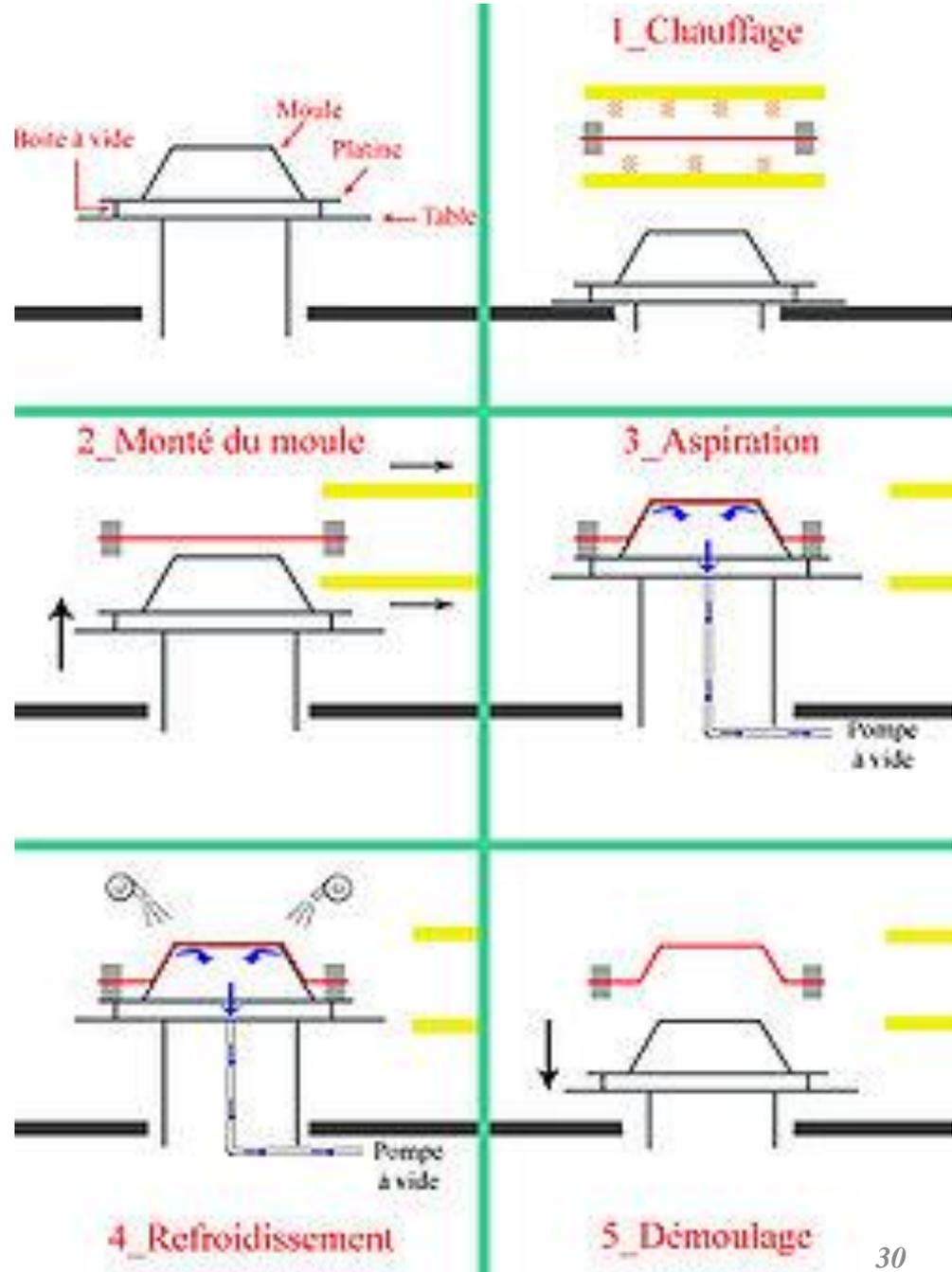
Moule Positif



Par pression (ou) et vide

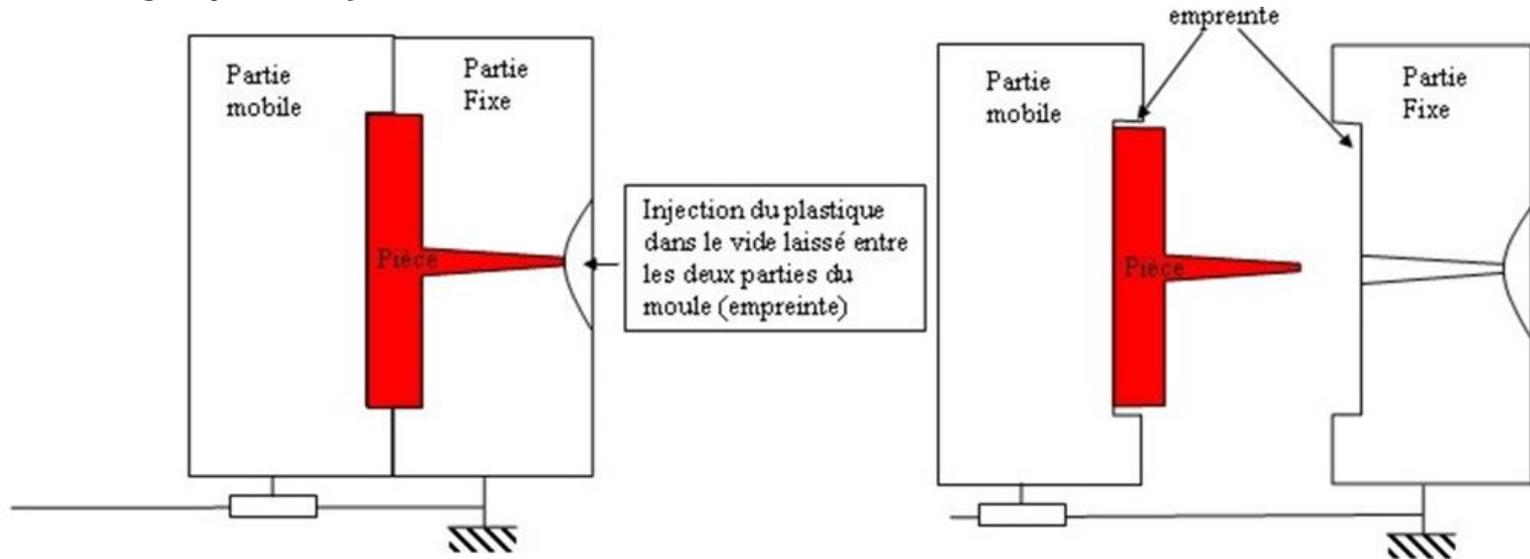


Drappage



Le retrait à la solidification

Ex: Moulage par injection



Le retrait au moulage R_M est "la différence relative entre les dimensions de la pièce moulée (D_p) et les dimensions du moule (D_M), mesurées après 24H ou 48H à 23°C et 50% d'Humidité Relative (HR)" (Normes ISO 2577 et ASTM D955).

$$R_M = 1 - D_p / D_m \quad R_m \text{ retrait dans une direction}$$

Le retrait volumique R_V $R_V = 1 - (1 - R_1) * (1 - R_2) * (1 - R_3)$

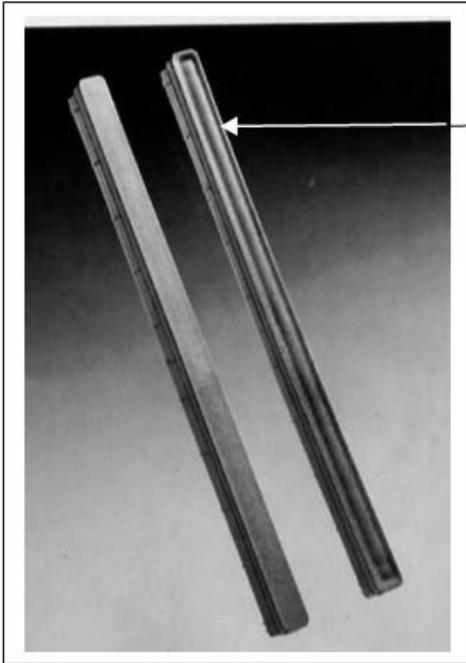
Les retraits dépendent de nombreux paramètres

- ❖ Nature et structure du polymère, présence de charges
 - ❖ Conception de la pièce et du moule;
 - ❖ Conditions de mise en œuvre (Pressions, Températures, ...)
- 

**Valeurs moyennes
de retrait**

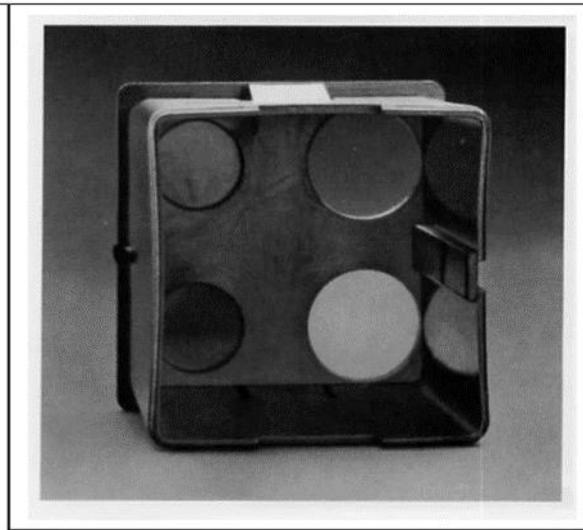
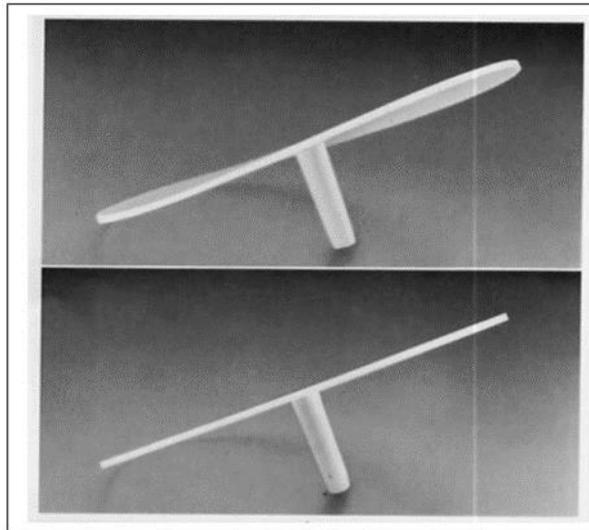
Famille	Matière	Etat	Taux de retrait (en %)
STYRENIQUE	PS Cristal	A	0.3 - 0.6
STYRENIQUE	PS Choc	A	0.5 - 0.6
STYRENIQUE	ABS	A	0.4 - 0.7
VYNIILIQUE	PVC Rigide	A	0.5
VYNIILIQUE	PTFE	C	3.5 - 6.0
ACRYLIQUE	PMMA	A	0.1 - 0.8
OLEFINE	PEhd	C	2.1 - 4.5
OLEFINE	PEbd	C	2.0
OLEFINE	PP	C	1.0 - 2.5
POLYAMIDE	PA 6	C	0.5 - 2.2
POLYAMIDE	PA6-6	C	0.5 - 2.5
POLYAMIDE	PA11	C	0.5 - 1.5

Le retrait différentiel généralement dû à un refroidissement déséquilibré génère des défauts



Retassures

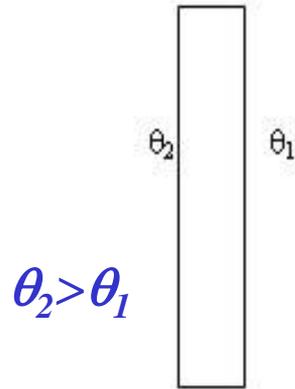
Gauchissement



Plus la pièce refroidit lentement, plus le retrait sera marqué

- le retrait est d'autant plus important que la pièce est chaude

Pièce dans le moule soumise à un refroidissement différentiel



Pièce après le refroidissement



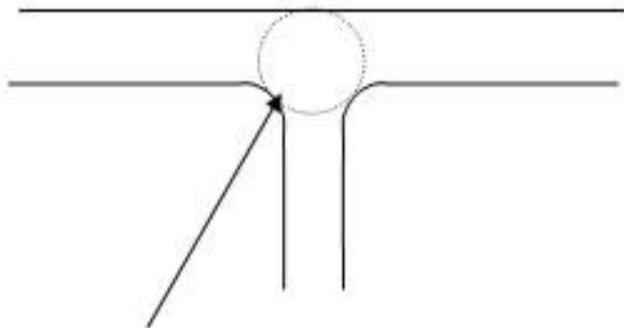
gauchissement

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T$$

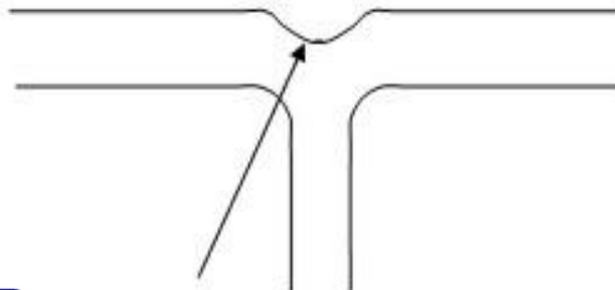
- le retrait est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est lente

Car la cristallisation du polymère est favorisée

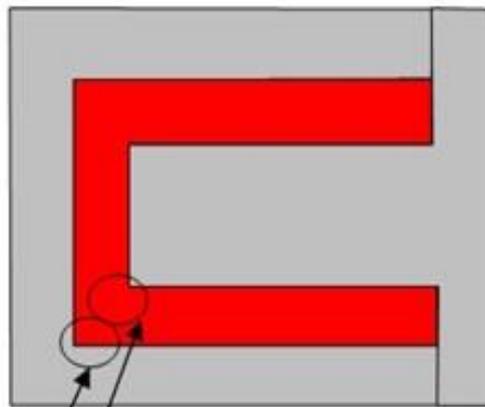
Forme souhaitée



Forme réelle obtenue

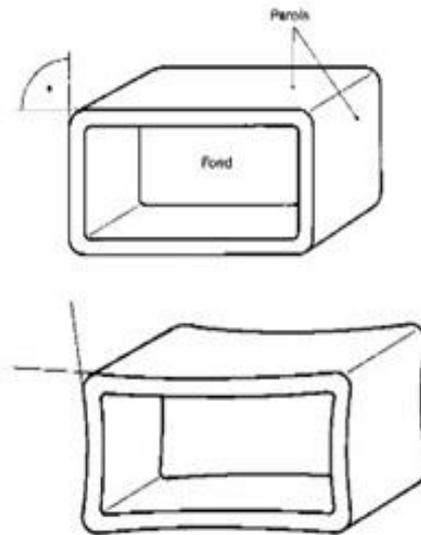
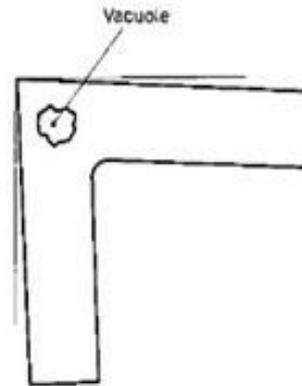


Retassure



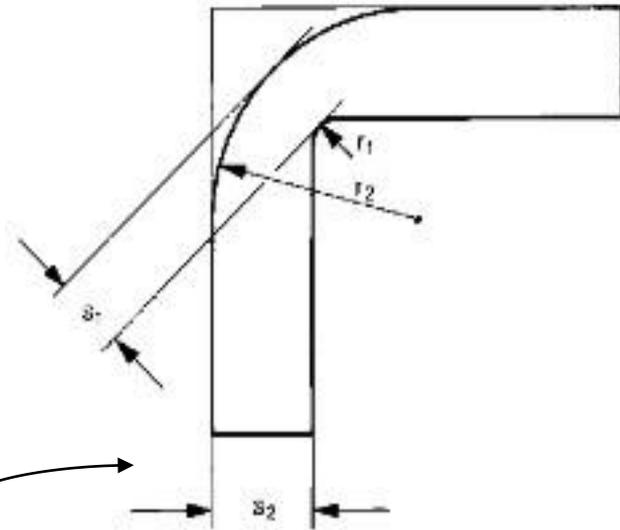
Peu de contact avec parois
grand contact avec parois

Variation dimensionnelle et géométrique

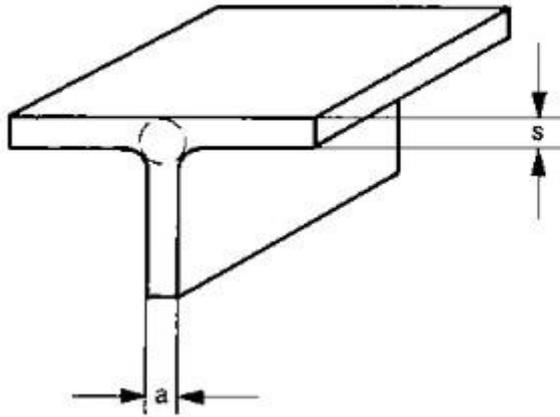


Les solutions possibles sont :

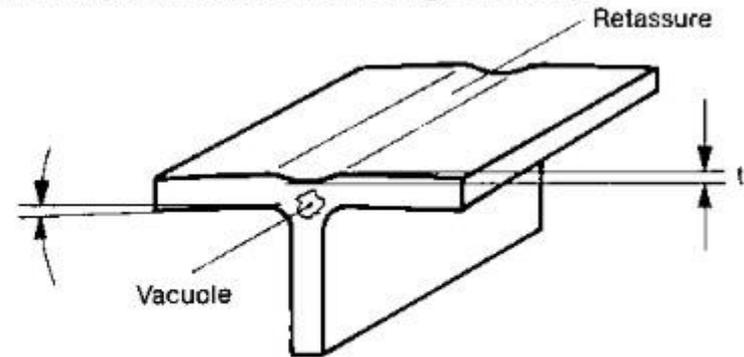
- **Intensifier la régulation thermique du moule, notamment dans les angles ;**
- **Diminuer les surépaisseurs dans les angles, comme le montre la figure ci-dessous.**



Forme nominale

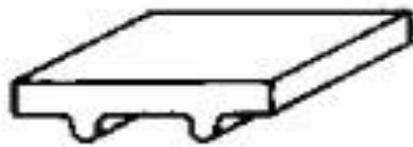


Variation dimensionnelle et géométrique



Les solutions pour diminuer le problème sont multiples :

- Réduire la largeur de la nervure (avec les notations ci-dessus, on préconise généralement $a < 0,5s$) ;*
- Augmenter la température de la paroi du moule, pour rendre le refroidissement plus homogène.*
- Adopter des formes plus adéquates, \Longrightarrow*



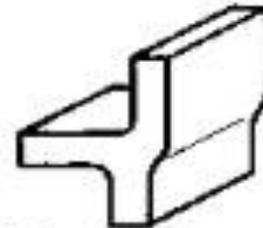
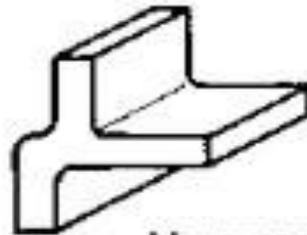
Plusieurs petites nervures



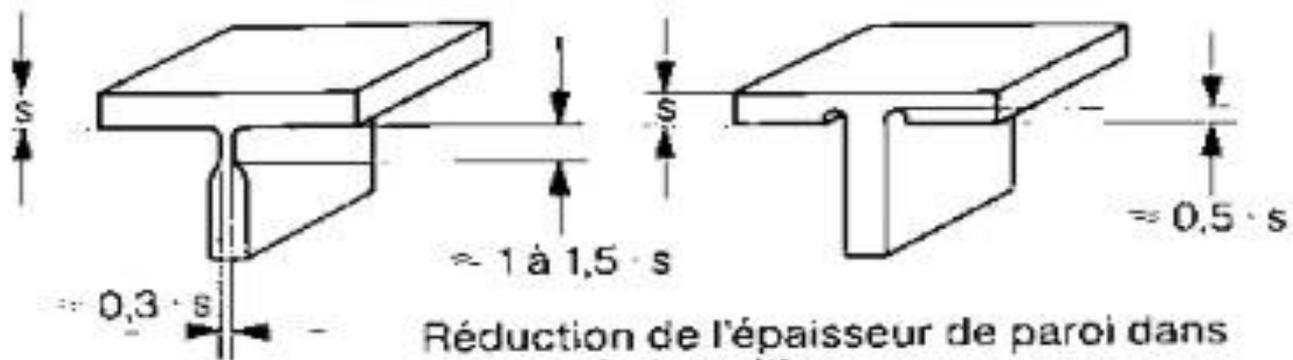
Gorge décorative



Nervure décorative



Nervures décalées



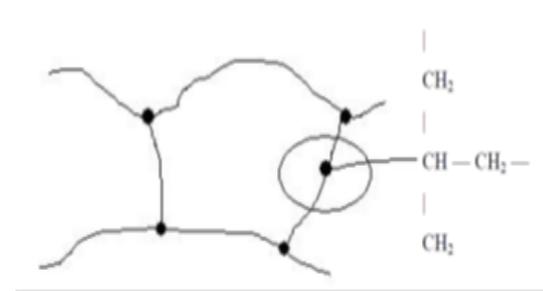
Réduction de l'épaisseur de paroi dans la zone de transition

III. LES THERMODURCISSABLES

- particularités structurales

Structures réticulées, formant un réseau 3D

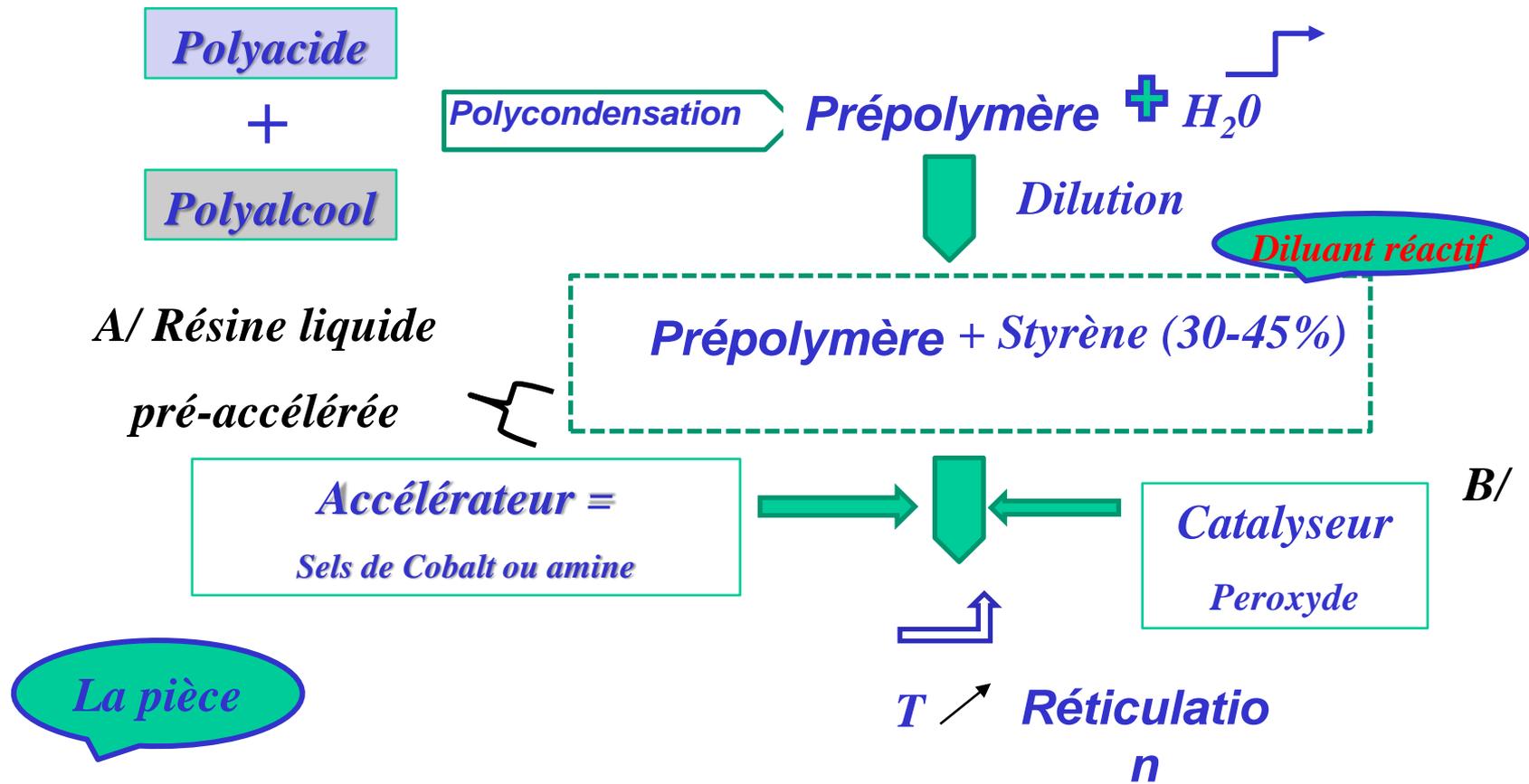
Les liaisons covalentes assurent les pontages entre les chaînes.



- principales propriétés

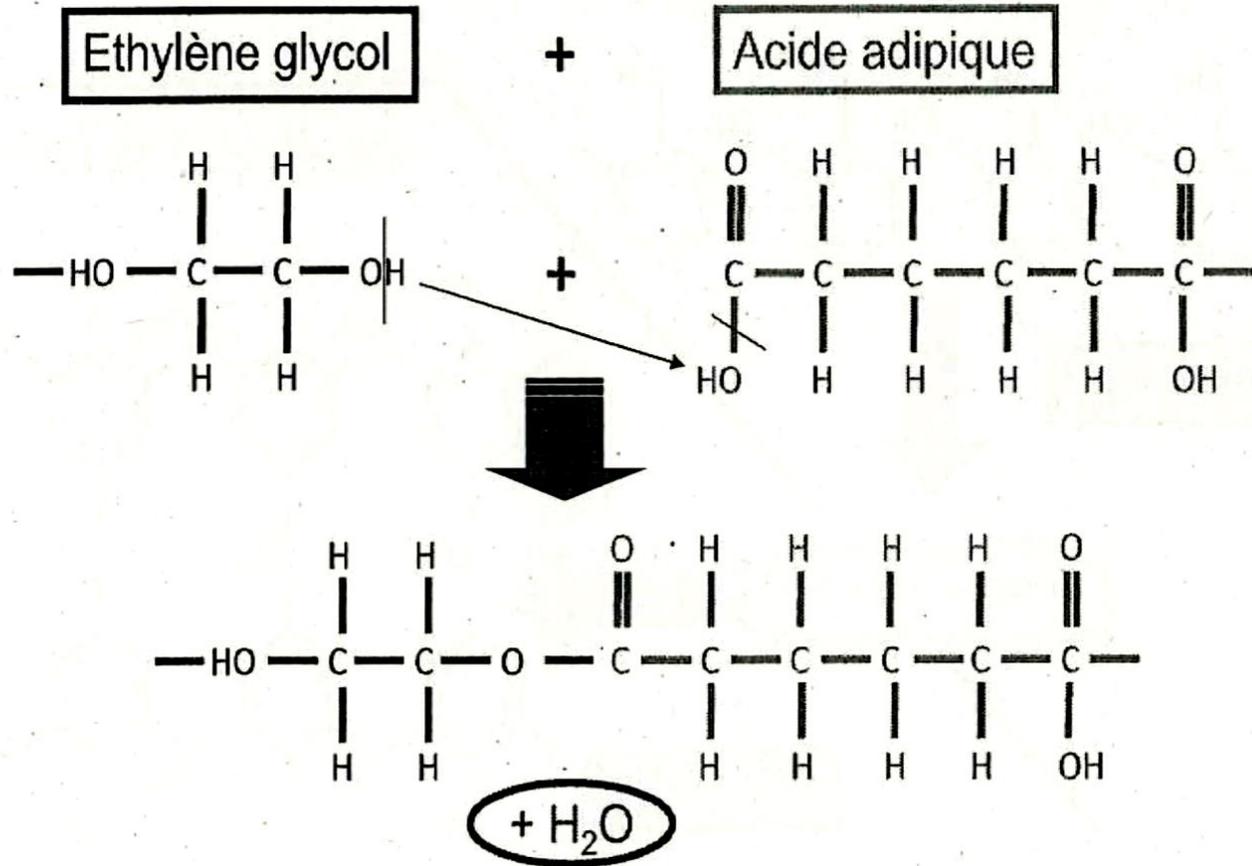
- *Résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles de la classe des thermoplastiques*
- *Infusibles (donc non recyclables)*
- *A cause de la structure 3D, rigide jusqu'à la température de décomposition*

→ *Polycondensation et copolymerisation
d'un polyester insaturé*



Résine liquide pré-accélérée + catalyseur = résine durcie = pièce

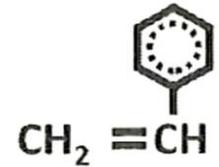
→ *Polycondensation d'une résine polyester insaturé 1/2*



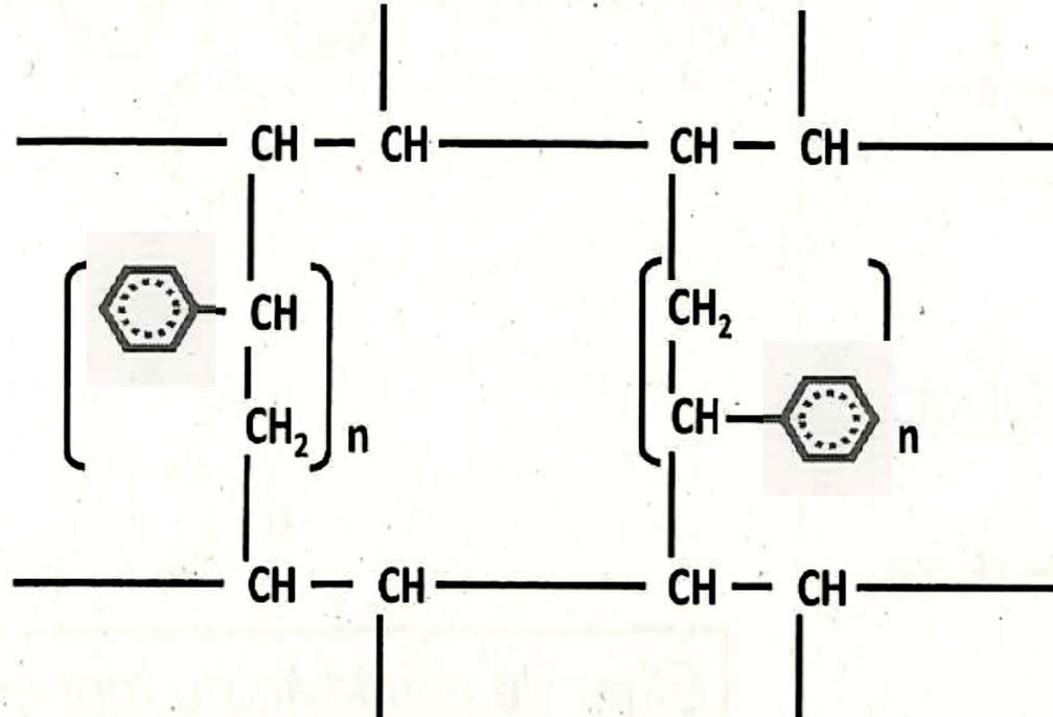
→ Copolymérisation d'une résine polyester insaturé 2/2

Pré polymère poly condensé et dilué dans du styrène →

+ *accélérateur* +



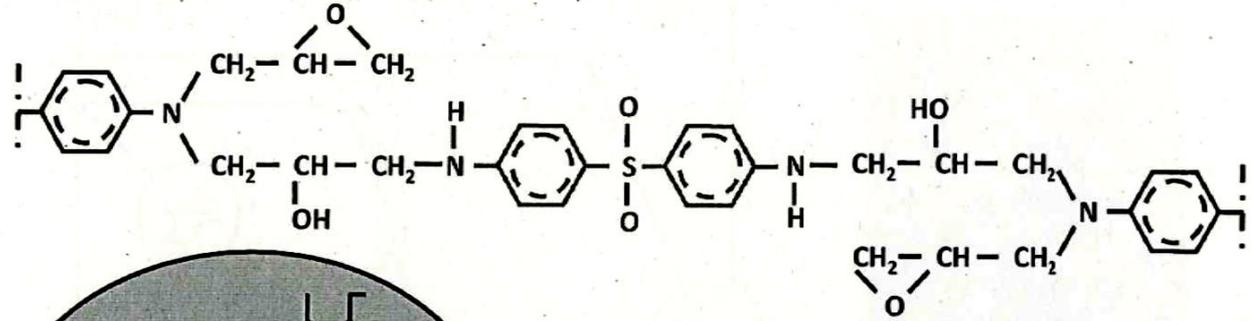
Catalyseur de type R - O - O - R' (Peroxyde de MEK par exemple)



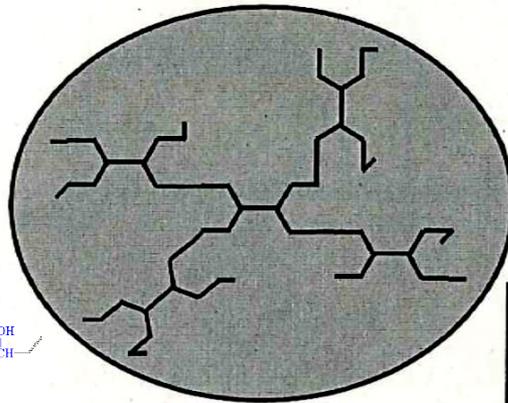
But du catalyseur : mise en place de radicaux libres

→ Polyaddition d'une résine époxyde

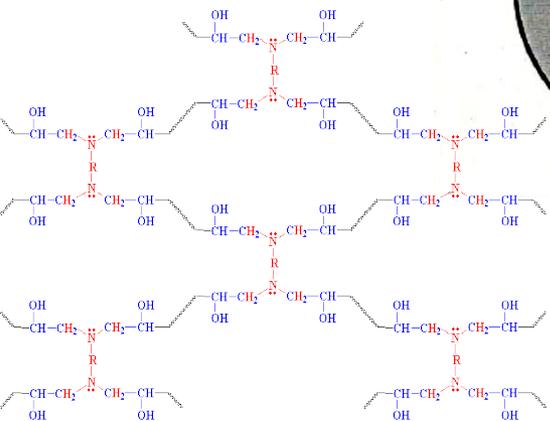
Une fonctionnalité époxyde parmi 4



Une fonctionnalité époxyde parmi 4



N fois en 3D → Taux de réticulation α

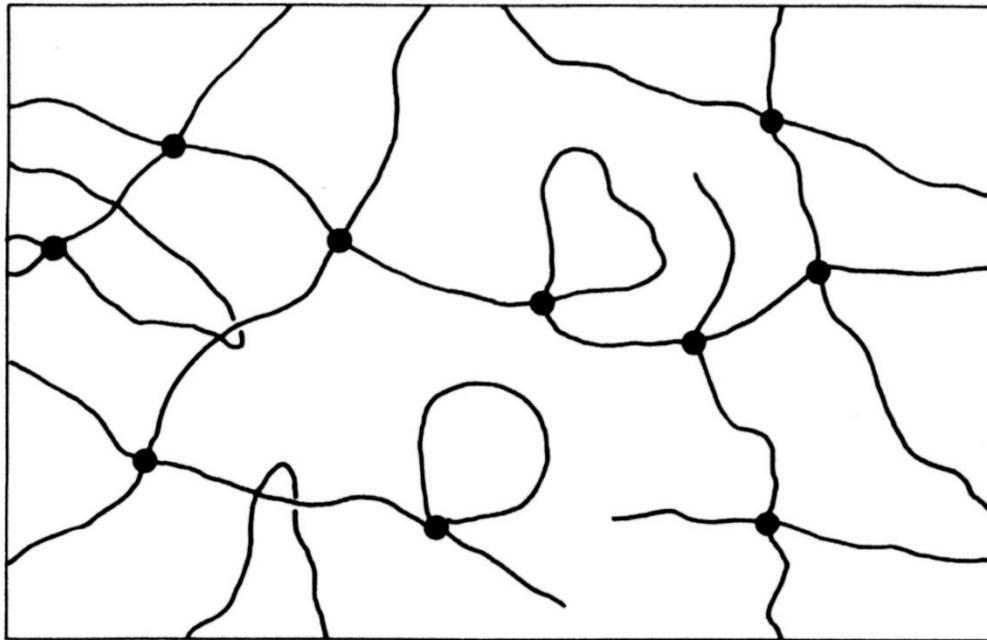


Matrices	Thermoplastiques TP	Thermodurcissables TD
Etat de base	solide prêt à l'emploi	liquide visqueux à polymériser
Stockage	illimité	réduit
Mouillabilité renforts	difficile	aisée
Moulage	chauffage + refroidissement	chauffage continu
Cycle	court	long
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite	bonne
Chutes et déchets	recyclables	perdus ou recyclés en charges
Conditions de travail	propreté	émanation pour "méthode humide"

Principales différences entre matrices TP et TD

II. LES ELASTOMERES

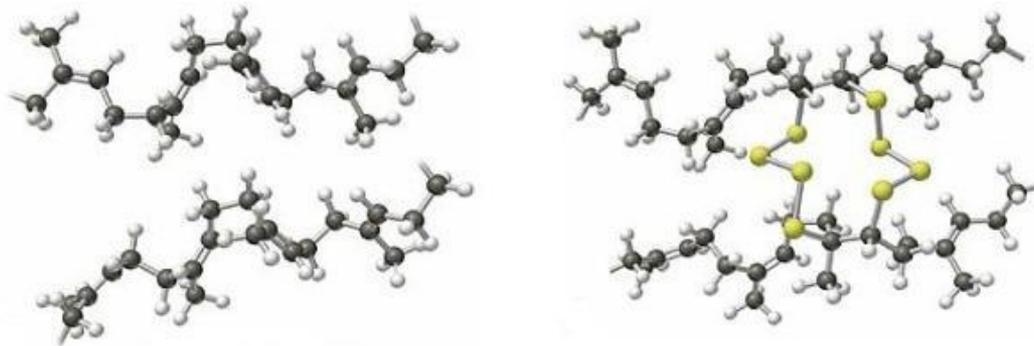
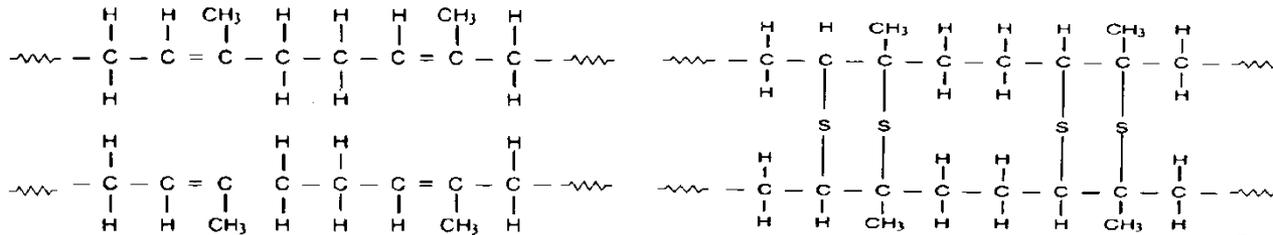
1. Polymère amorphe (χ faible) (pelotes)
100 000 à 500 000 g/mol
2. $T_g <$ température d'utilisation
3. Polymère réticulé (légèrement)



Schematic diagram of the molecules in an elastomer showing normal crosslinking, chain ends, intramolecular loops and entanglements.

➤ Principales propriétés

- grande déformabilité (6 à 7 fois leur taille initiale)
- réversibilité des déformations (assurée par les liaisons pontales introduite lors du traitement de **vulcanisation**= **réticulation par le soufre** (0,5-5%-120-180°C)



avant vulcanisation

après vulcanisation

*Ouverture de la
double liaison C=C
Réticulation par le
soufre*

- **Polyisoprène 1,4 cis (caoutchouc naturel, hévéa)**

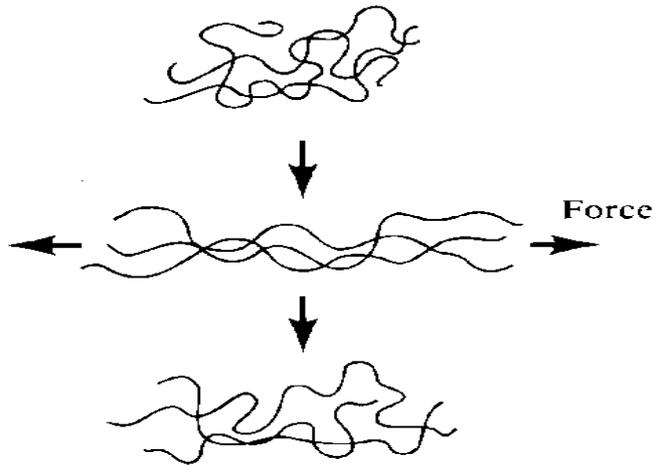
chaîne flexible χ faible $T_f = 35^\circ\text{C}$ **bon élastomère**

Elastomère sans liaison pontale

- l'application d'une charge entraîne l'apparition de déformations

élastiques et plastiques

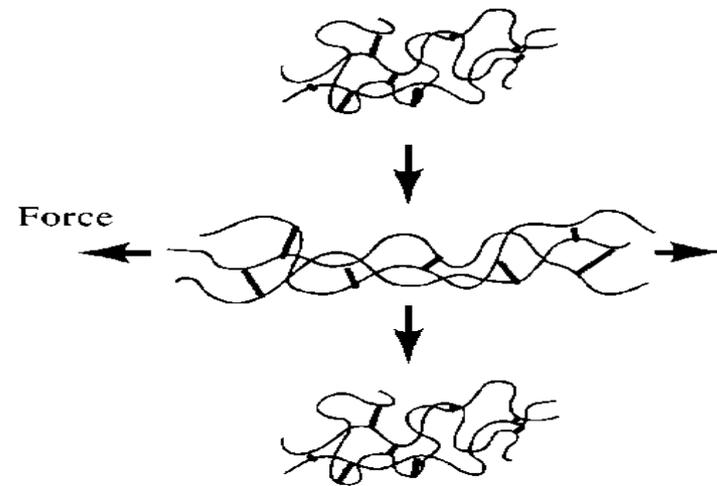
- après déchargement, le matériau garde une déformation permanente



Elastomère avec liaisons pontales

- lors du chargement, apparition de grandes déformations élastiques

- après déchargement, le matériau retrouve son aspect original



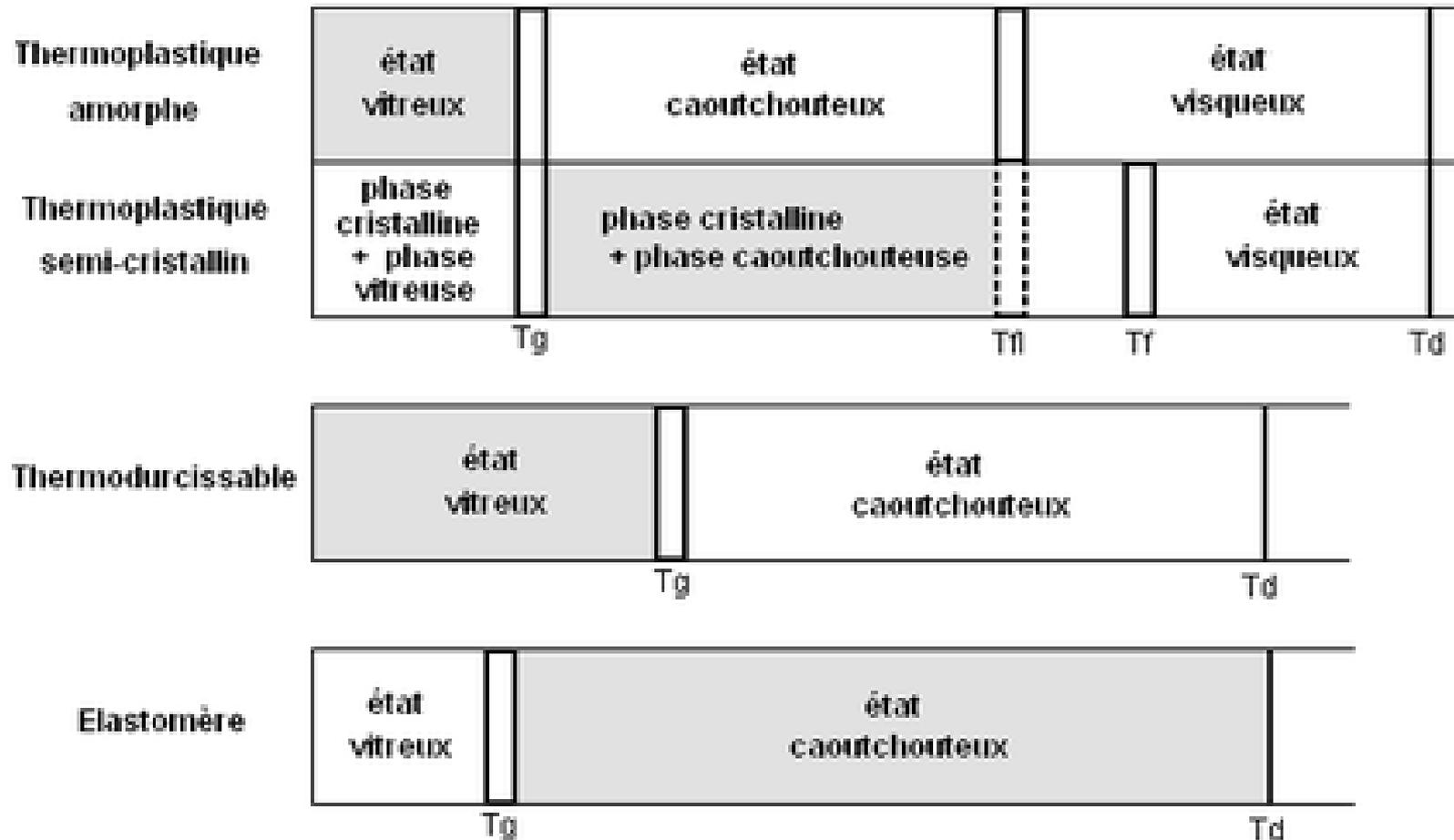
Structure intermédiaire entre les thermoplastiques et les thermodurcissables

→ introduction entre les chaînes d'une certaine quantité de liaisons pontales (covalentes) 10 à 100 fois moins que les thermodurcissables

Synthèse des caractéristiques des différents types de polymères

Caractéristiques	élastomère	thermoplastique amorphe	thermoplastique semi-cristallin	thermodurcissable
propriétés mécaniques ¹	élastique à $T > T_g$	élastique à $T > T_g$	plastique à $T > T_g$	rigide, peu déformable
températures d'utilisation	$T > T_g$	$T < T_g$	$T > T_g$	$T < T_g$
structure des chaînes	chaînes réticulées	chaînes linéaires	chaînes linéaires	chaînes réticulées
ramollissement/fusion	infusible	ramollissement	ramollissement puis fusion plus ou moins franche	infusible
diffraction de rayons X	amorphe	amorphe	semi-cristallin	amorphe

Diagrammes d'état des polymères



A. Propriétés physiques, thermiques et électriques

Masse volumique faible: atomes « léger » et structure peu dense (cristallisation partielle).

Coefficient de dilatation linéaire élevé: « gonflement » des chaines

Conductivité thermique faible: transfert de chaleur d'atome à atome dans une seule direction ! Structure linéaire !

Chaleur spécifique C_p élevée .

Conductivité électrique faible : Pas de déplacement d'e-

Propriétés optiques : à l'état amorphe, bonne transmission de la lumière: polyacryliques, polycarbonates

C. Dégradation

Vieillessement physique

- action des solvants

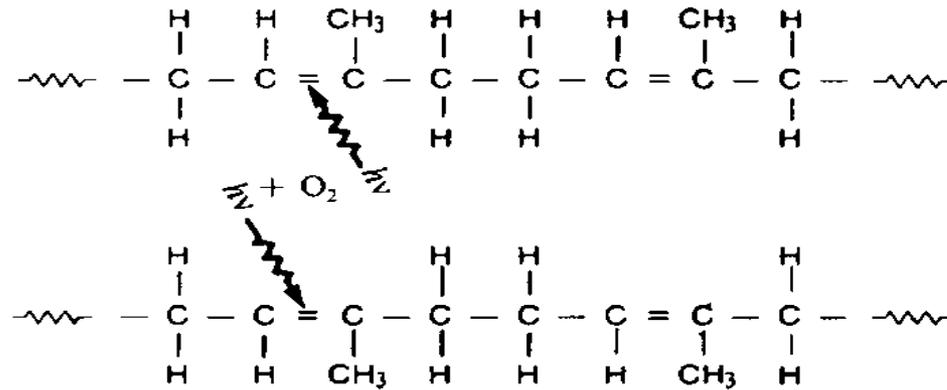
*ex.: l'eau qui pénètre entre les chaînes du polymère entraîne un gonflement
→ craquelures ou fissures*

Vieillessement et dégradation chimique

- Oxydation = fixation de l'O₂ → baisse des propriétés mécaniques
dégradation thermique = rupture des chaînes
- dépolymérisation
- combustion
- photodégradation

Exemple : photodégradation du caoutchouc

- effet néfaste des rayonnements ultraviolets (UV)
- mécanisme de dégradation = *ouverture de la double liaison C=C de la chaîne du caoutchouc, due à l'action des photons ultraviolets (source d'énergie)*



* *réticulation entre les chaînes par les atomes d'oxygène*

