

Chapitre II

Propriétés et transformation des polymères

1. *Propriétés Thermomécaniques des polymères*

2. *Propriétés de Mise en Oeuvre*

- **Site** : <https://choucheneslim.wordpress.com/>
- **Article** cours et TP : [10- Procédés de mise en forme des matières plastiques](#)
- **Chaîne YOUTUBE** : https://www.youtube.com/feed/my_videos

Propriétés des polymères

- 1. Propriétés Thermomécaniques
des polymères***
- 2. Propriétés de Mise en Oeuvre***

Propriétés des polymères

En effet, une matière plastique est choisie en tenant compte :

- ***de ses propriétés,***
- ***de ses possibilités de mise en œuvre***
- ***et de son prix,***

pour remplir une fonction de façon optimale.

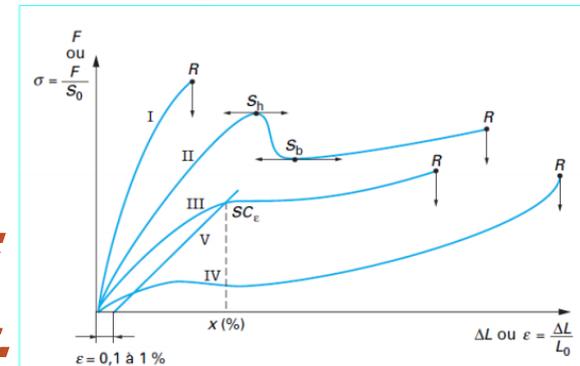
- ❑ ***Tous les plastiques sont techniques. C'est pour faciliter ce choix objectif que les monographies ont été prévues.***
- ❑ ***Dans ce but, et pour faciliter la création de tableaux de comparaison et de banques de données en utilisant les caractéristiques fournies par le traité, il est souhaitable que celles-ci soient mesurées à partir des mêmes normes nationales ou internationales comme nous l'avons dit et qu'un nombre minimal de données communes à tous les polymères soient fournies, parmi lesquelles :***

Propriétés des polymères

Propriétés mécaniques

En traction :

- le module d'élasticité ;
- la contrainte à la rupture (pour les matériaux fragiles dans les conditions de l'essai) ;
- l'allongement à la rupture ;
- la contrainte au seuil d'écoulement haut ;
- l'allongement au seuil d'écoulement haut.



R rupture
 S_h et S_b seuils d'écoulement haut et bas
 SC_e seuil conventionnel pour la déformation spécifiée

I matériaux fragiles
II et III matériaux plastiques
IV matériaux caoutchoutiques
V parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III au point d'abscisse ϵ et d'ordonnée nulle

En flexion :

- le module d'élasticité ;
- la charge de rupture (pour les matériaux fragiles dans les conditions de l'essai).

Propriétés des polymères

Propriétés mécaniques

En compression :

- *la charge de rupture (pour les matériaux fragiles dans les conditions de l'essai) ;*
- *la charge au seuil d'écoulement.*

Sûreté :

- *Shore D ;*
- *Rockwell M.*

Résistance au choc :

- *choc Charpy ;*
- *choc Izod.*

Propriétés des polymères

Propriétés thermiques

Par exemple :

- *la température de transition vitreuse T_g ;*
- *la température de fusion T_f (pour les polymères cristallins) ;*
- *le coefficient de dilatation thermique ;*
- *la conductivité thermique ;*
- *la température de fléchissement sous une charge de 0,46 MPa*
- *la température de fléchissement sous une charge de 1,85 MPa*
- *l'indice de fluidité à chaud (IFC) 2 kg, 190 °C ;*
- *l'IFC sous 5 kg à 190 °C ;*
- *la température Vicat A1 ;*
- *l'indice limite d'oxygène ;*
- *la température de fragilité.*

■ Propriétés des polymères

Transitions thermiques :

1. T_{DF} : Température de transition **ductile – fragile** ;
2. T_g : Température de transition **vitreuse (phases amorphes)** ;
3. T_{ll} : Température de transition **liquide - liquide "** (phases amorphes) ;
4. T_f : Température de **fusion (phases cristalline)** ;
5. T_D : Température de **dégradation thermique**.

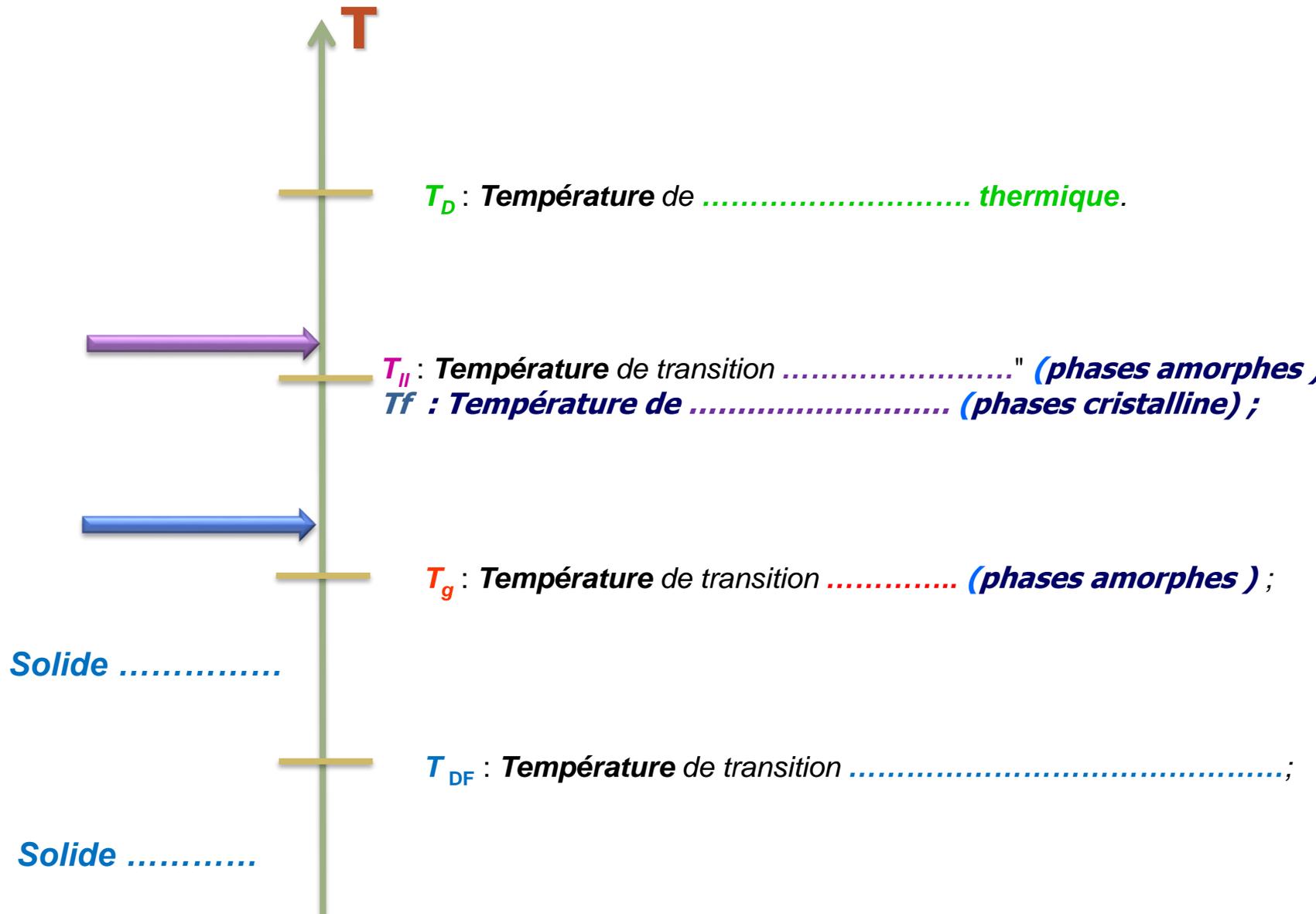
6. **État** : Solide, Caoutchoutique, Liquide, Dégradé ;

| Polymères | T_g (° C) | T_m (° C) |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| Polyéthylène | -125 | 137 |
| Polyisoprène (caoutchouc naturel) | -73 | 28 |
| Polypropylène | -13 | 176 |
| Fluorure de polyvinyle | -41 | 200 |
| Nylon 66 (polyamide) | 50 | 265 |
| Polyéthylène-téréphtalate (polyester) | 69 | 270 |
| Chlorure de polyvinyle | 81 | 273 |
| Polystyrène | 100 | 240 |
| Polyméthacrylate de méthyle | 105 | 200 |
| Polytétrafluoroéthylène | 127 | 327 |

Propriétés des polymères

États:

Transitions thermiques :



Propriétés des polymères

La transition Vitreuse (phases amorphes)

- *Comme on l'a vu, la transition vitreuse marque le passage de l'état vitreux ($E \geq 1\text{GPa}$, mouvements locaux seulement), à l'état caoutchoutique ($E \leq 100\text{MPa}$, mouvements coopératifs).*
- *Sur le plan pratique, la transition vitreuse est, pour un polymère amorphe, le point de ramollissement (**chute catastrophique de la rigidité**), ou température de déformation sous charge ($T_{Dc} = T_g - \Delta T$ avec $\Delta T = 5$ à $10\text{ }^\circ\text{C}$ selon la norme utilisée).*
- *Elle marque la limite (supérieure pour les plastiques, inférieure pour les caoutchoucs), d'utilisation du polymère.*
- *T_g est une fonction croissante de la pression.*

Propriétés des polymères

La transition *Liquide-Liquide* des polymères linéaires

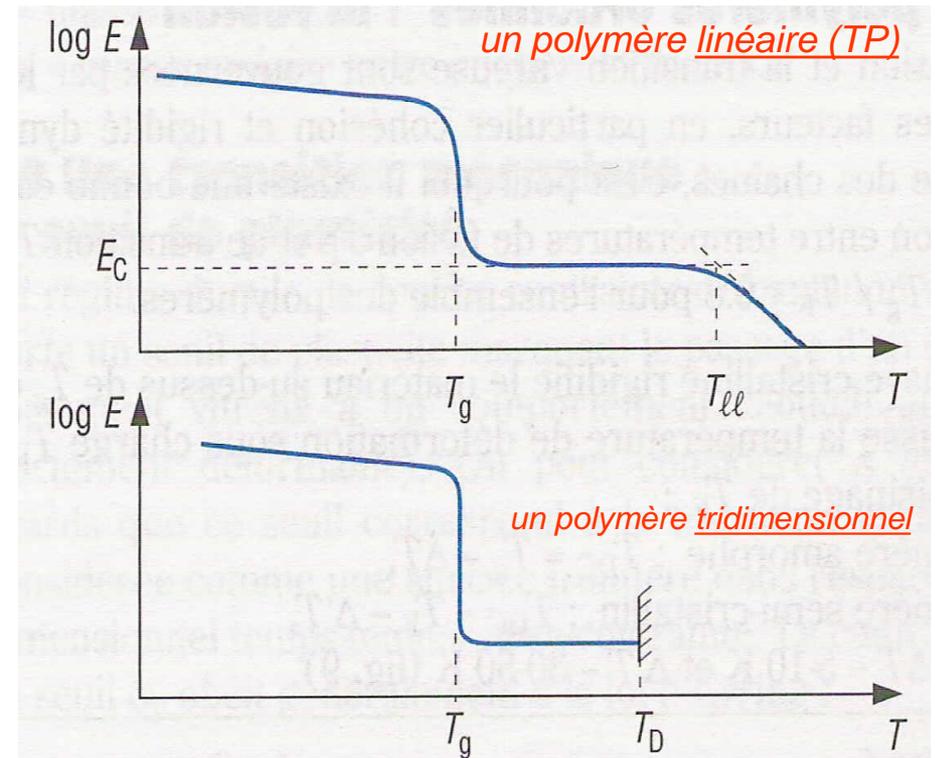
- __ Dans les polymères linéaires de masse molaire élevée (typiquement $M \geq 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$) et dans les polymères tridimensionnels, on observe l'existence d'un plateau caoutchoutique (typiquement $E_c \sim 0,1 \text{ à } 100 \text{ MPa}$).***
- __ Dans sa partie supérieure, ce plateau n'est borné que par la dégradation thermique du polymère dans le cas des polymères tridimensionnels (fig. 3).***

Propriétés des polymères

La transition Liquide-Liquide des polymères linéaires

Fig. 3. Plateau caoutchoutique pour un **polymère linéaire** de masse molaire typiquement comprise entre 10 et 100 kg. mol⁻¹ (en haut) et pour un **polymère tridimensionnel** ou un polymère linéaire de masse molaire typiquement supérieure à 10³ kg.mol⁻¹ (en bas).

T_D = température de dégradation.



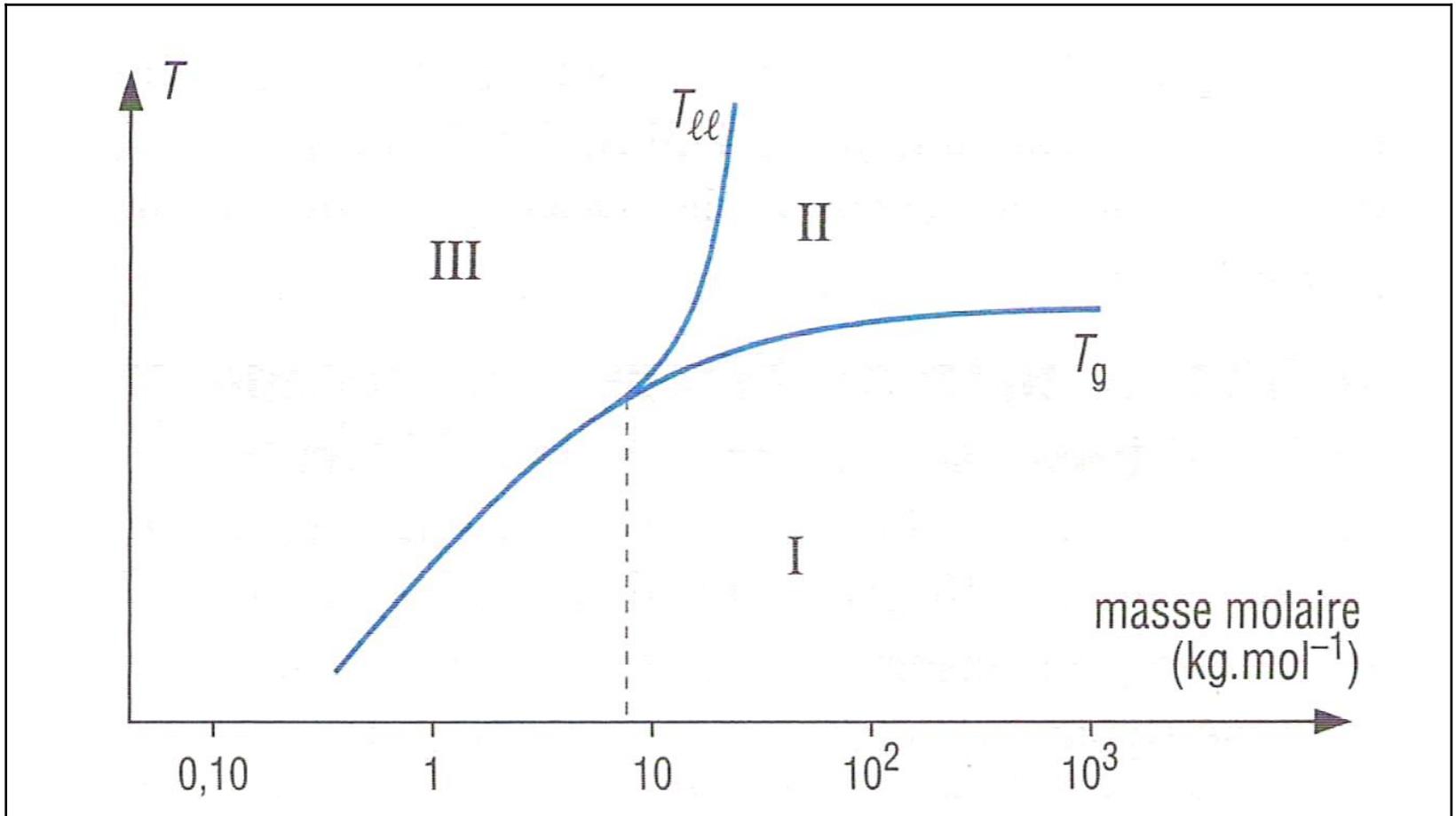
Propriétés des polymères

- *Par contre, dans le cas des polymères linéaires, on observe un passage plus ou moins franc de l'état caoutchoutique à l'état liquide.*
- *Nous appellerons cette transition T_{l-l} : transition liquide-liquide.*
- *Son utilité pratique est indéniable, car elle marque plus ou moins précisément le début du domaine dans lequel le polymère peut être mis en œuvre.*
- *T_{l-l} augmente rapidement avec la longueur des chaînes.*

Propriétés des polymères

- *Pour $M < M_c$ (masse molaire critique - 10^4 g.mol^{-1}), T_g et T_{l-l} sont confondues, il n'y a pas d'état caoutchoutique.*
- *Pour $M > M_c$, T_g et T_{l-l} augmentent avec M mais avec des concavités opposées. On peut distinguer les trois domaines (fig. 4) : (I) verre, (II) caoutchouc, (III) liquide.*
- *La mise en oeuvre par injection, extrusion, calandrage ne peut s'effectuer que dans le domaine (III).*
- *Le thermoformage n'est possible que dans le domaine II.*

Propriétés des polymères



*Fig.4. Variation de T_g et $T_{\ell\ell}$ e avec la masse molaire.
(I) verre, (II) caoutchouc, (III) liquide.*

Propriétés des polymères

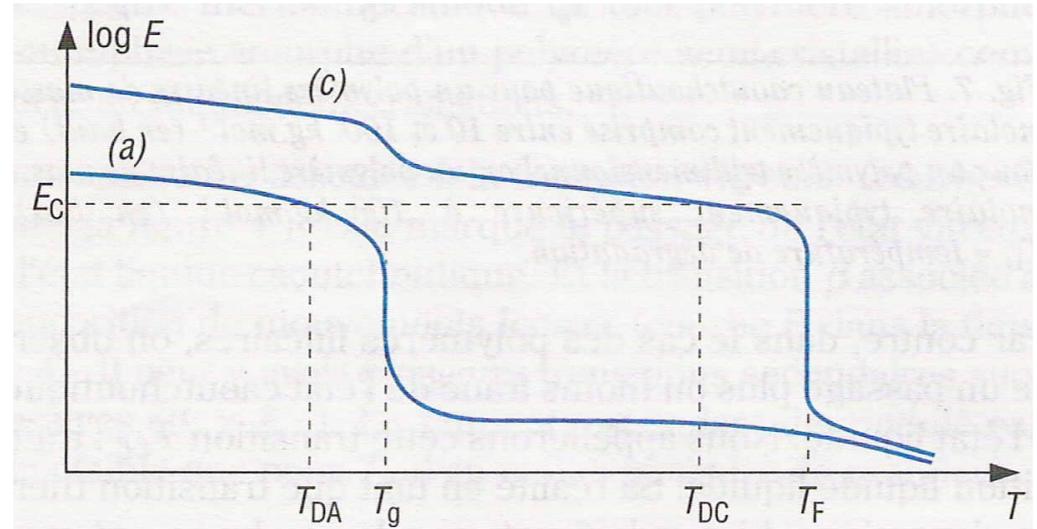
Transition spécifique des polymères ordonnés : la Fusion

- **La fusion et la transition vitreuse** sont gouvernées par les mêmes facteurs, en particulier **cohésion et rigidité dynamique des chaînes**,
- c'est pourquoi il existe une **bonne corrélation** entre **températures de fusion TF et de transition vitreuse Tg** :
 $Tg. 0.5 < Tg / TF < 0.8$ pour l'ensemble des polymères.
- La **phase cristalline rigidifie le matériau** au-dessus de Tg et repousse la température de déformation sous charge TDC au voisinage de TF :
 - Polymère amorphe : $TDC = Tg - \Delta T$;
 - Polymère semi cristallin : $TDC \sim TF - \Delta'T$;
avec $\Delta T \sim 5-10$ K et $\Delta'T \sim 30-50$ K (fig. 5).

Propriétés des polymères

*Fig. 5. Température conventionnelle ($E=E_c$) de déformation sous charge pour la forme **amorphe (a)** et **semi cristalline (c)** d'un même polymère.*

Sa valeur est T_{DA} pour le polymère amorphe et T_{DC} pour le polymère semi cristallin.



- la température de déformation sous charge T_{DC} (polymère semi cristallin)
- la température de déformation sous charge T_{DA} (polymère amorphe)

Propriétés des polymères

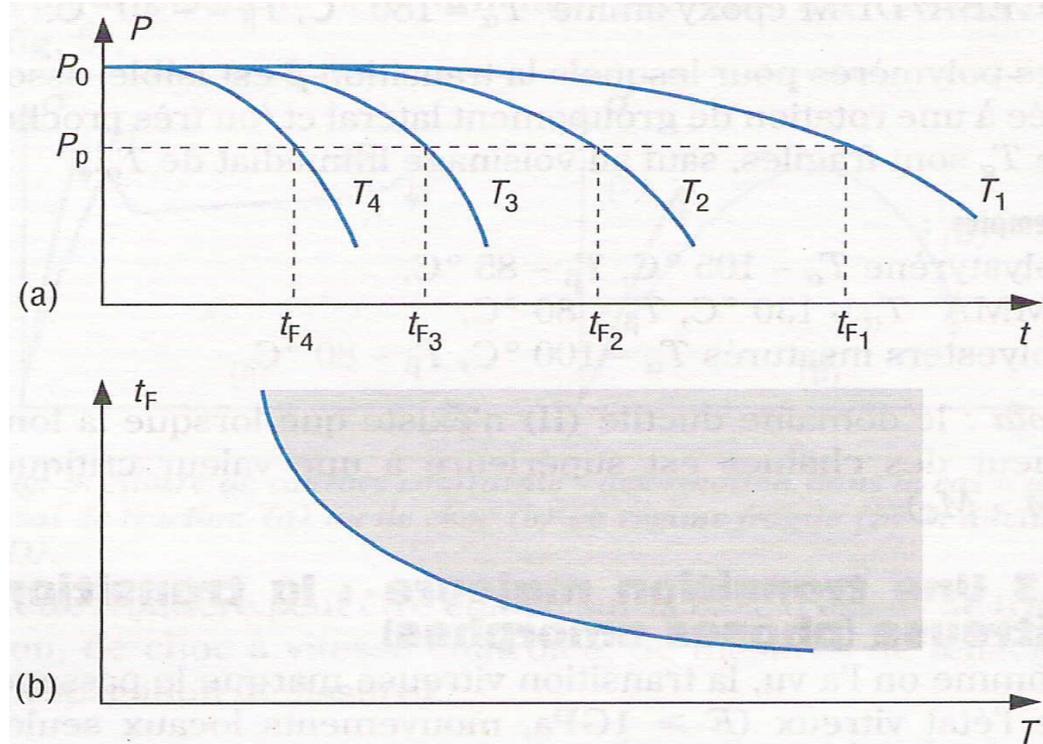
La Dégradation Thermique

- *Considérons un polymère et une propriété P de ce polymère.*
- *Si on le porte à une température élevée pendant un temps suffisamment long, \rightarrow P évolue sous l'effet de la dégradation thermique du polymère et finit par atteindre une valeur seuil au-delà de laquelle **le matériau devient impropre à l'utilisation.***
- *Soit t_f la durée de vie correspondante. Si l'on répète l'expérience à différentes températures, on va obtenir des couples de valeurs (tF, t) qui vont constituer une courbe dans le graphe temps température (fig. 6). Cette courbe constitue un « plafond » qu'il est interdit de dépasser pendant la mise en œuvre ou l'utilisation du matériau en service.*

Propriétés des polymères

Fig. 6. Essais de dégradation thermique à différentes températures $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

- Détermination d'une durée de vie conventionnelle (a).
- Durée de vie en fonction de la température (b). Cette courbe est un plafond à ne jamais dépasser.



t_F : Temps de chauffage ou durée de vie ;
 T : Température de chauffage

Propriétés des polymères

La Dégradation Thermique

La hauteur du « plafond » dépend:

- ***de la stabilité propre du polymère étudié,***
- ***de la présence de stabilisants thermiques et de leur efficacité,***
- ***de la présence ou non de dioxygène (généralement O_2 a un rôle accélérateur sur la dégradation),***
- ***de la présence ou non d'humidité (l'eau a un rôle dégradant très important sur les polymères contenant des groupes hydrolysables : polyesters, polyamides...).***

Propriétés des polymères

La limite d'enchevêtrement des polymères linéaires

- Certaines propriétés des polymères comme **la densité**, la **rigidité**, la **température de transition vitreuse** ou la **température de fusion** **varient** de façon quasi monotone **avec la longueur des chaînes**.
- D'autres propriétés, par contre, comme la **viscosité** à l'état fondu, la **ténacité** ou de façon plus générale l'aptitude à subir des déformations plastiques, **l'élasticité caoutchoutique**, **varient de façon discontinue** (changement brusque) au **voisinage d'une masse molaire critique** généralement voisine de 10^4 g.mol^{-1} (fig. 7).

Propriétés des polymères

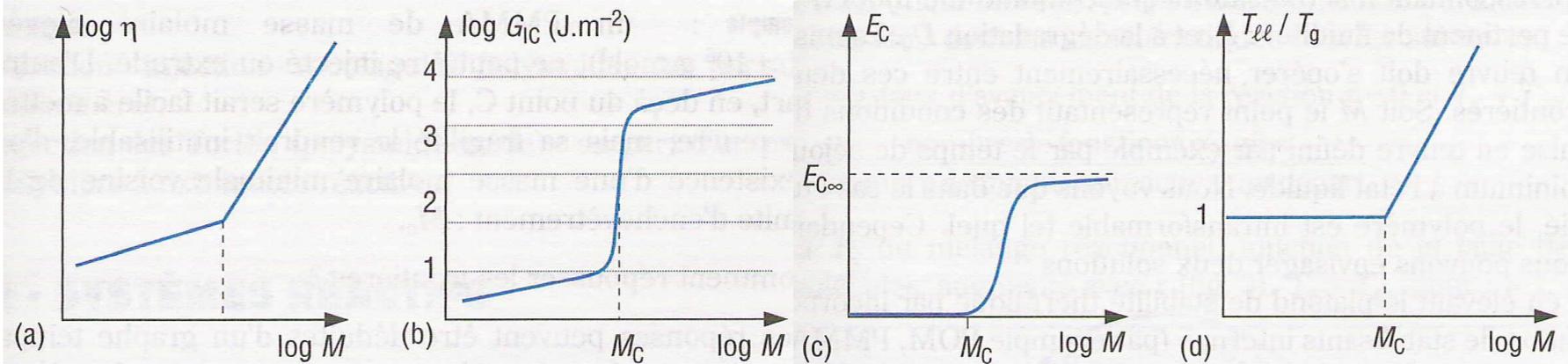


Fig. 7. Allure de la variation de quelques propriétés importantes autour de la masse molaire critique M_c :

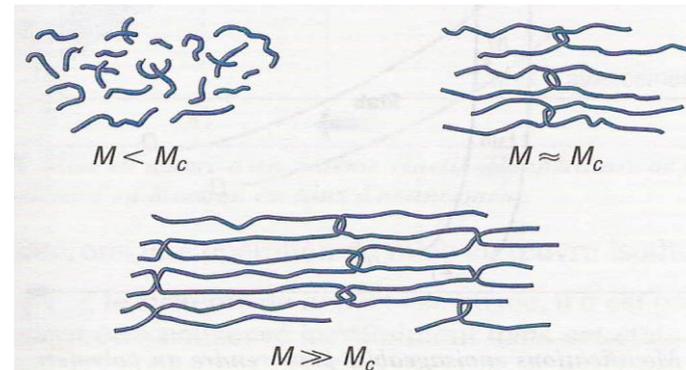
- **viscosité (a)**
- **taux critique de restitution de l'énergie élastique en propagation de fissure (b)**
- **module d'élasticité à $T > T_g$ (c)**
- **Rapport T_{el} / T_g (d).**

Propriétés des polymères

La limite d'enchevêtrement des polymères linéaires

- **Toutes les nouvelles propriétés qui apparaissent à $M > M_c$ sont liées à la structure de réseau physique du polymère, les noeuds du réseau étant constitués par les enchevêtrements de chaînes (fig. 8).**

Fig. 8 Enchevêtrements pour différentes **longueurs** de chaîne. Ils commencent à être mécaniquement actif; pour $M = M_c$: leur nombre par chaîne augmente avec M .



On voit donc que des propriétés très importantes comme :

- **L'existence d'un plateau caoutchoutique (permettant en particulier le thermoformage),**
- **L'aptitude à subir des déformations plastiques (conférant une bonne résistance au choc et à la fissuration), sont directement liées à l'existence d'enchevêtrements.**

Propriétés des polymères

Fenêtre de mise en œuvre à l'état liquide d'un polymère linéaire

- *L'utilisation de méthodes de mise en œuvre telles que **l'injection ou l'extrusion** par exemple, nécessite*
 - *le passage du matériau à l'état liquide.*
- *Pour satisfaire les exigences industrielles, en particulier de cadence élevée de production, plusieurs voies sont possibles :*
 - **DIMINUER LA VISCOSITÉ DU MATÉRIAU** en diminuant la masse moléculaire du polymère ou en incorporant des plastifiants ou des lubrifiants ou tout autre adjuvant d'aide à la mise en œuvre. Ces modifications vont cependant se traduire par des altérations des propriétés d'utilisation et ne peuvent donc être que limitées,
 - **DIMINUER LA VISCOSITÉ DU MATÉRIAU** en augmentant la température. On va cependant se heurter ici au « plafond » de stabilité thermique,
 - **ACCÉLÉRER L'ÉCOULEMENT** en appliquant des pressions intenses. Cette solution a aussi des limitations techniques (la viscosité augmente avec la pression) et économiques (le coût des outillages augmente vite avec la pression de mise en œuvre).

Propriétés des polymères

Fenêtre de mise en œuvre à l'état liquide d'un polymère linéaire

- On peut en déduire que **toute optimisation des conditions de mise en œuvre résulte d'un compromis entre de multiples exigences contradictoires.**
- **Le caractère contradictoire est bien illustré par la figure 9 : au-delà du point D, le polymère ne peut être porté à l'état liquide sans dégradation thermique, ce qui conduit à définir une masse molaire limite M_D au-dessus de laquelle la mise en œuvre à l'état liquide n'est plus possible.**

Propriétés des polymères

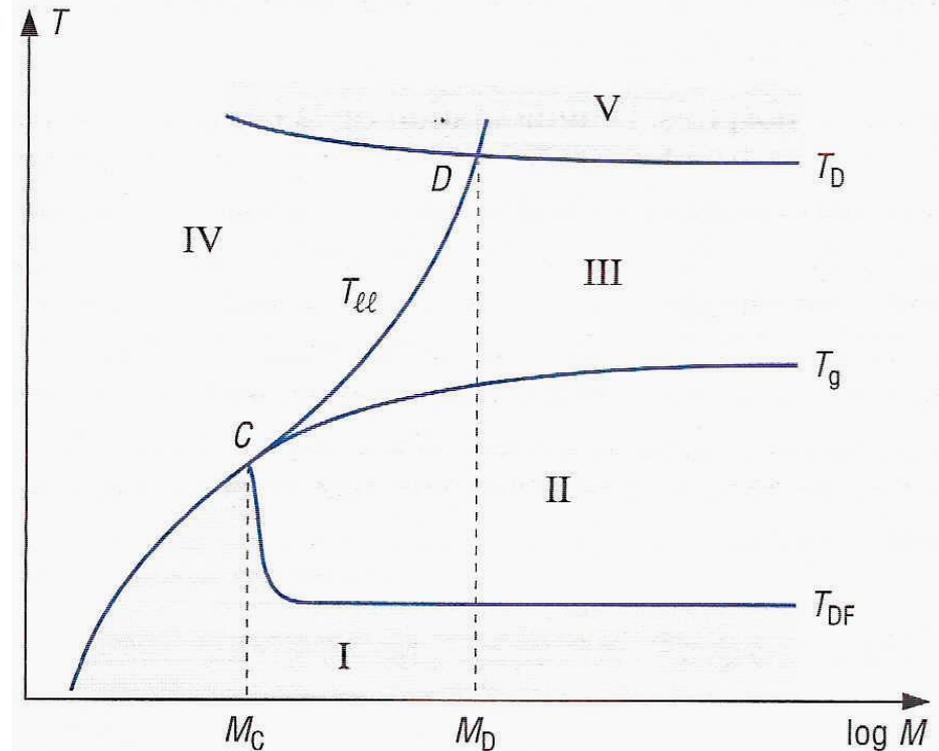
Fig.9 Fenêtre » d'utilisation et de mise en œuvre d'un polymère linéaire.

T_{DF} : température de transition ductile – fragile,

T_g : température de transition vitreuse,

T_{ll} : température de transition liquide - liquide "

T_D : température de dégradation thermique.



Propriétés des polymères

Exemple:

- *un PMMA de masse molaire élevée ($M > 10^6$ g.mol⁻¹), ne peut être injecté ou extrudé.*
- *D'autre part, en deçà du point C, le polymère serait facile à mettre en œuvre, mais sa fragilité le rendrait inutilisable,*
- *d'ou l'existence d'une masse molaire minimale voisine de la limite d'enchevêtrement : M_c*

Propriétés des polymères

Comment repousser les frontières ?

- *Des réponses peuvent être déduites d'un graphe temps température dans lequel nous avons tracé les frontières correspondant :*
 - *à la transition liquide-liquide L_0 (ou tout critère pertinent de fluidité),*
 - *et à la dégradation D_0 .*
- *La mise en oeuvre doit s'opérer nécessairement entre ces deux frontières.*
- *Soit M le point représentatif des conditions de mise en oeuvre défini par exemple par le temps de séjour minimum à l'état liquide. Nous voyons que dans le cas étudié, le polymère est intransformable tel quel. Cependant nous pouvons envisager deux solutions:*
 - *en élevant le plafond de stabilité thermique par incorporation de stabilisants internes (par exemple POM, PMMA) ou externes (par exemple PP, PVC). Tous ces polymères sont pratiquement intransformables sans stabilisation.*

Propriétés des polymères

Comment repousser les frontières ?

- en élevant le plafond de stabilité thermique par incorporation de **stabilisants internes** (par exemple POM, PMMA) ou **externes** (par exemple PP, PVC).
→ Tous ces polymères sont pratiquement **intransformables sans stabilisation**.
- Sur la figure 10 on voit que le polymère non stabilisé (plafond de stabilité thermique D_0) est **intransformable**,
- mais la **stabilisation thermique (plafond D_1)** le rend **transformable**,

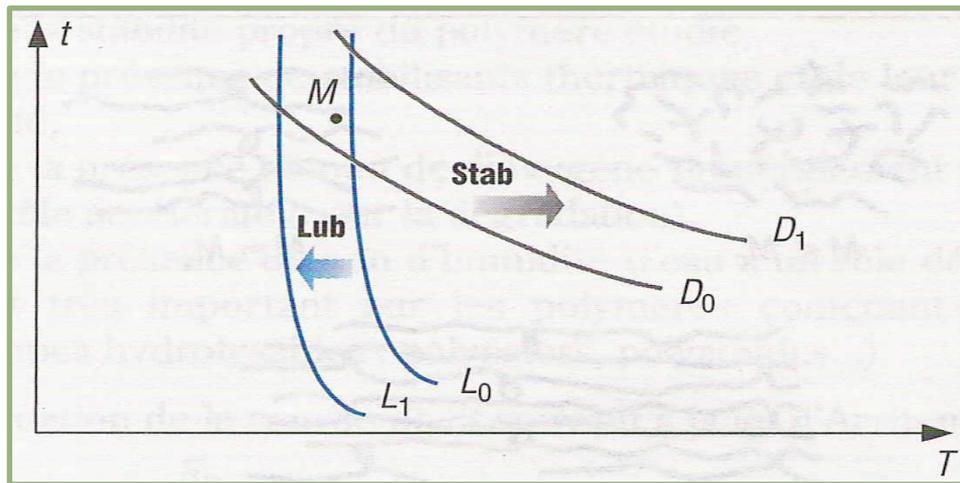


Fig.10 Modifications envisageables pour rendre un polymère transformable:

- « **stab** » : **stabilisation thermique**,
- « **lub** » : **lubrification/ plastification**

Propriétés des polymères

Comment repousser les frontières ?

- en déplaçant vers les basses températures la transition liquide- liquide (L),
- Sur la figure 10, on voit que le passage de (L_0) à (L_1) **par lubrification**, plastification ou abaissement de la masse molaire du polymère,
→ rend la mise en œuvre possible,

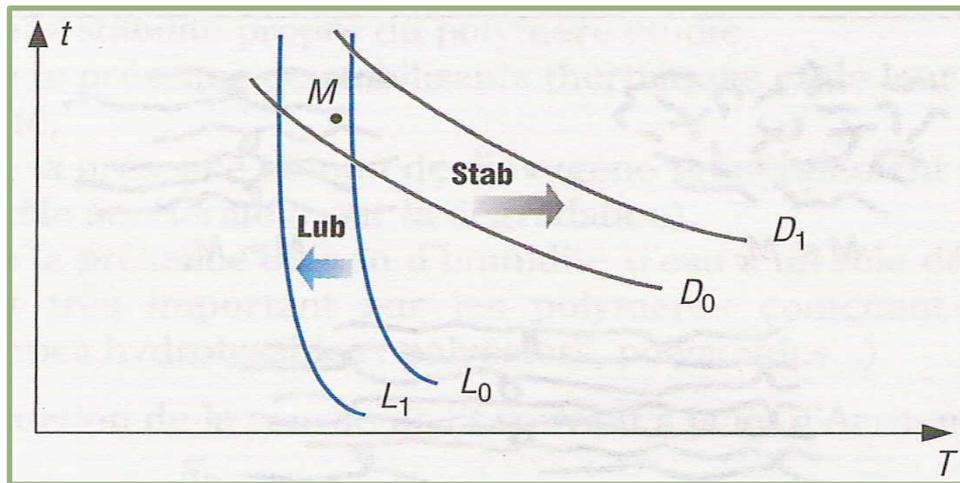


Fig.10 Modifications envisageables pour rendre un polymère transformable:

- « **stab** » : **stabilisation thermique**,
- « **lub** » : **lubrification/ plastification**

Propriétés des polymères

Propriétés Volumétriques (Diagramme P, V, T)

- *Une opération de mise en œuvre passe par une série d'étapes élémentaires caractérisées par de la température T et (ou) de la pression P.*
- ***Le volume spécifique v**, donc les dimensions de l'objet aux différentes étapes du processus et au-delà (retraits, déformation), **dépendent de T et P** d'ou l'intérêt de connaître l'équation d'état du polymère : $f(P, V, T)=0$.*
- *Des systèmes de dilatométrie sous pression permettent d'obtenir les faisceaux d'isobares $V = f(T)$ (fig. 11 et 12).*
- *Ces données sont désormais couramment utilisées pour la prédiction du comportement des matériaux pendant leur mise en œuvre.*

Propriétés des polymères

Propriétés Volumétriques (Diagramme P, V, T)

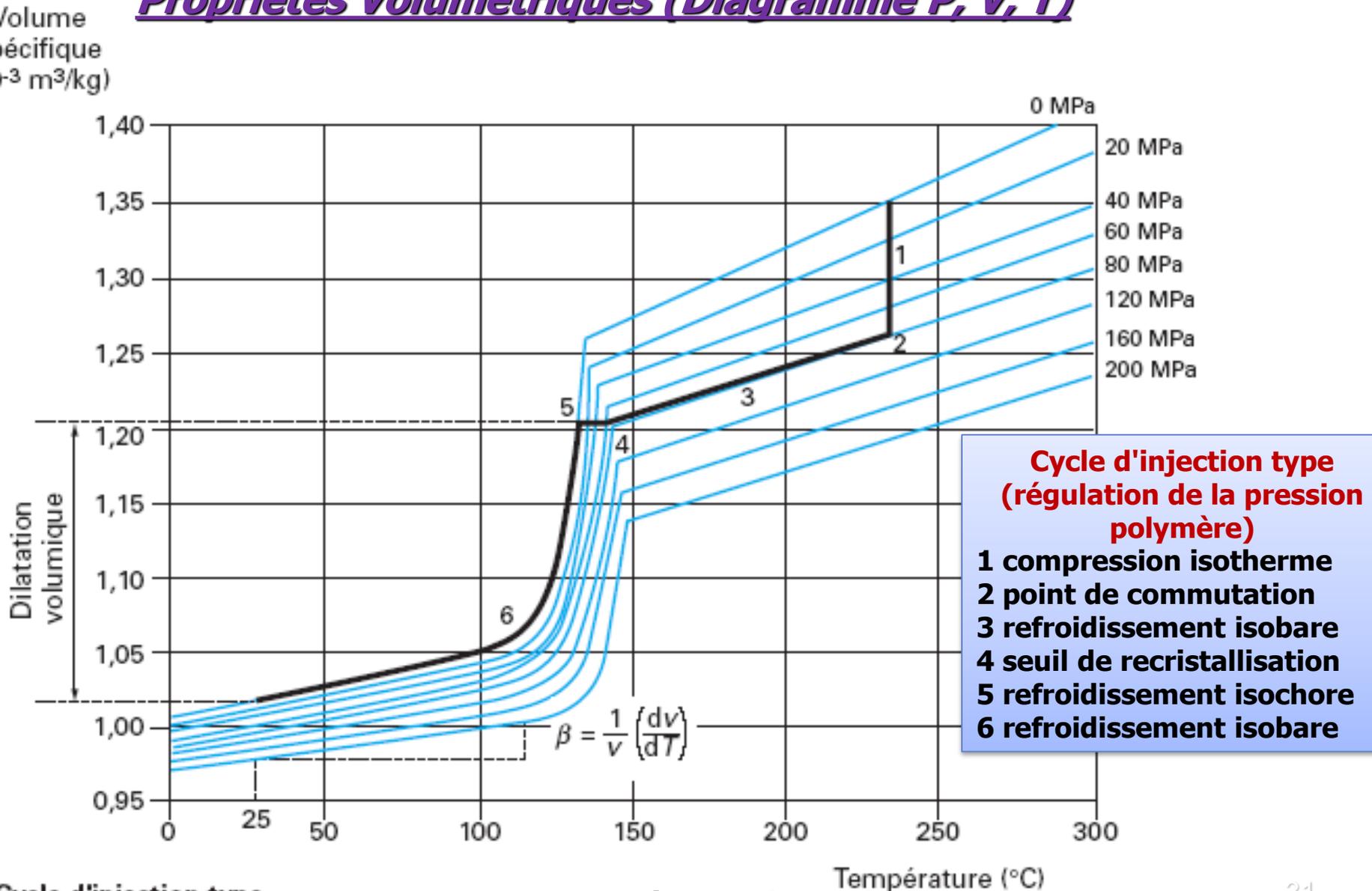


Figure 13 – Courbes pression-volume-température (PVT).

Propriétés des polymères

Propriétés Volumétriques (Diagramme P, V, T)

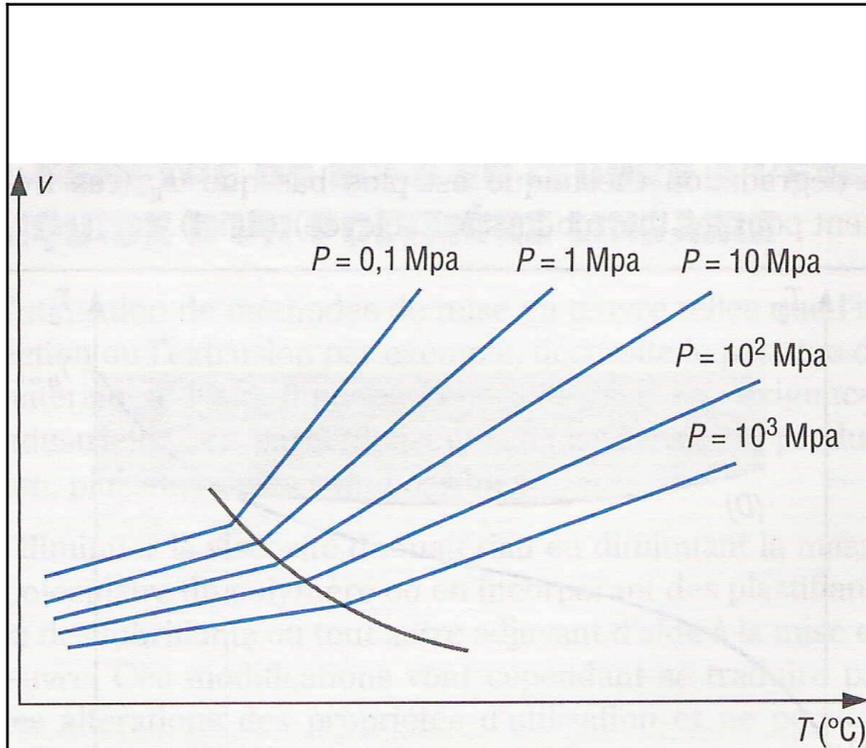


Fig. 11 Allure des isobares (v, T) pour un polymère amorphe (polystyrène cristal)

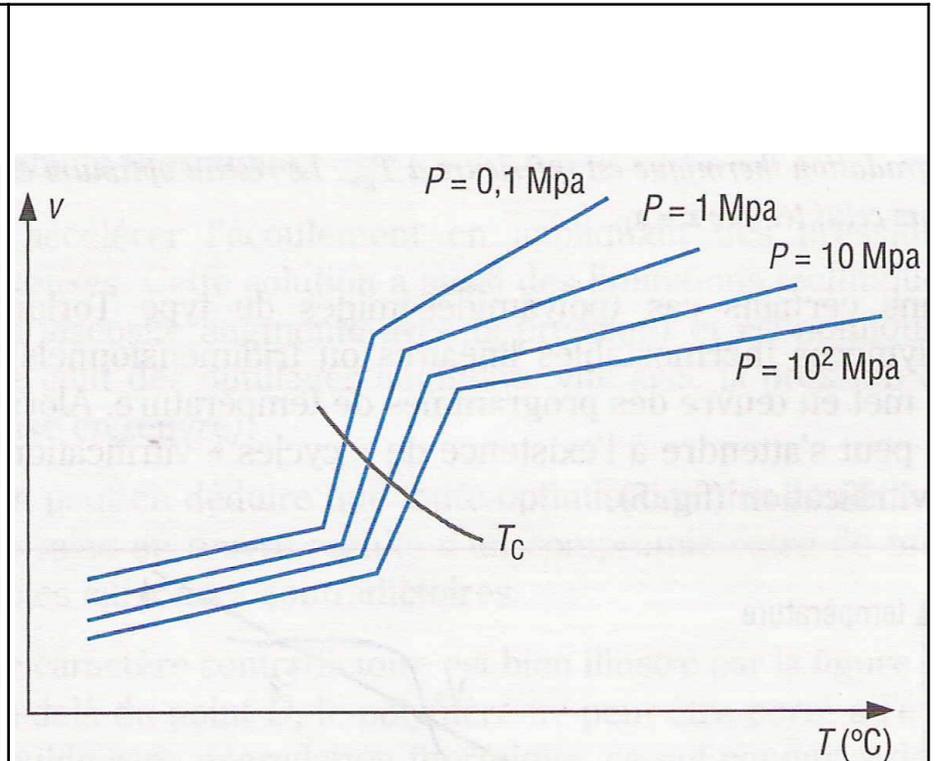


Fig. 12 Allures des isobares (v, T) pour un polymère semi cristallin (polypropylène).

Propriétés des polymères

VISCOSITE DES POLYMERES LINEAIRES

Ce domaine est aussi connu sous le nom de **rhéologie des polymères** à l'état fondu.

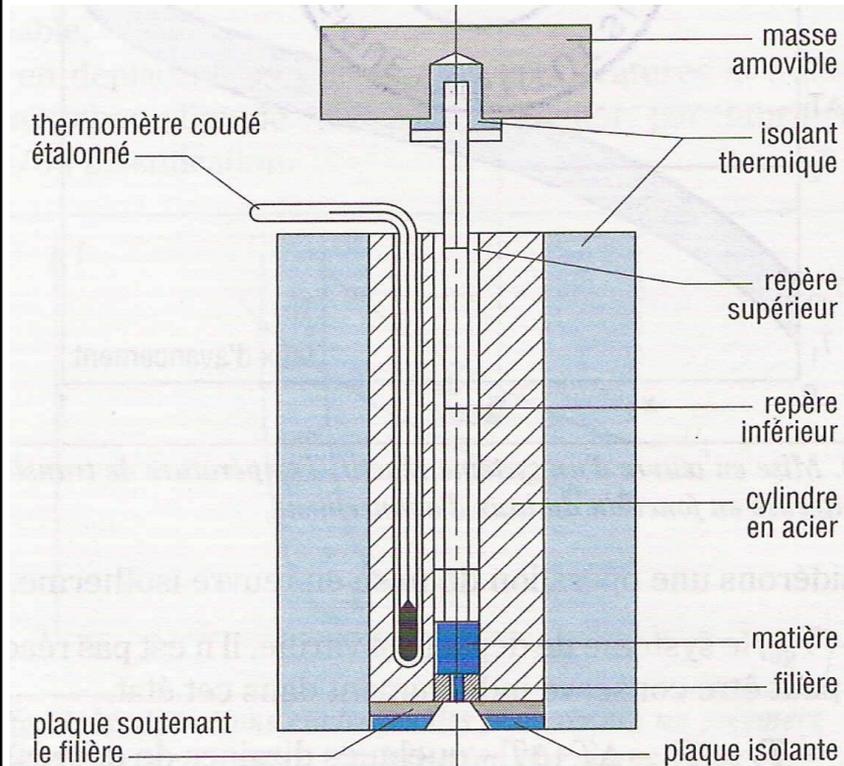
- ❖ La viscosité est le rapport contrainte sur vitesse de déformation soit $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ (**cisaillement**) ou $\sigma / \dot{\epsilon}$ (élongation).
- ❖ L'unité officielle est le pascal seconde (Pa.s). On peut la déterminer à partir de mesures de couple (rhéomètres cone-plan, plan-plan, etc.) ; de débit (**indice de fluidité**, fig. 13), ou de perte de charge.
- ❖ Ces différentes méthodes permettent de balayer le domaine, compris entre 1 et 10^{11} Pa.s.
- ❖ Les vitesses de cisaillement sont de l'ordre de 10 à 10^3 s^{-1} pour l'extrusion et de 10^3 à 10^5 s^{-1} pour l'injection.
- ❖ Les praticiens utilisent souvent **l'indice de fluidité à chaud (IF)** qui est sensiblement inversement proportionnel à la viscosité.

Propriétés des polymères

VISCOSITE DES POLYMERES LINEAIRES

Fig. 13 Schéma de principe d'un appareil de mesure de l'indice de fluidité. L'indice de fluidité (parfois appelé grade ou melt index) est la masse de polymère extrudé par unité de temps. Il est d'autant plus élevé que la viscosité est faible.

Nota: le principe de la mesure de l'indice de fluidité à chaud IFC (ou grade ou Melt Flow Index MFD repose sur la mesure de la masse de matière thermoplastique traversant une filière donnée ($1,16 < \phi < 2,1$ mm) sous l'action d'une pression définie (masse), pendant un temps donné ($120 < t < 600$ s) et à une température fixée (NFT 51-016 et 620, ISO 1133). Par exemple, pour les polypropylènes, la masse est de 2 kg, la température de 230 °C, le diamètre de filière de 2,1 mm et le temps de 600 s.



Propriétés des polymères

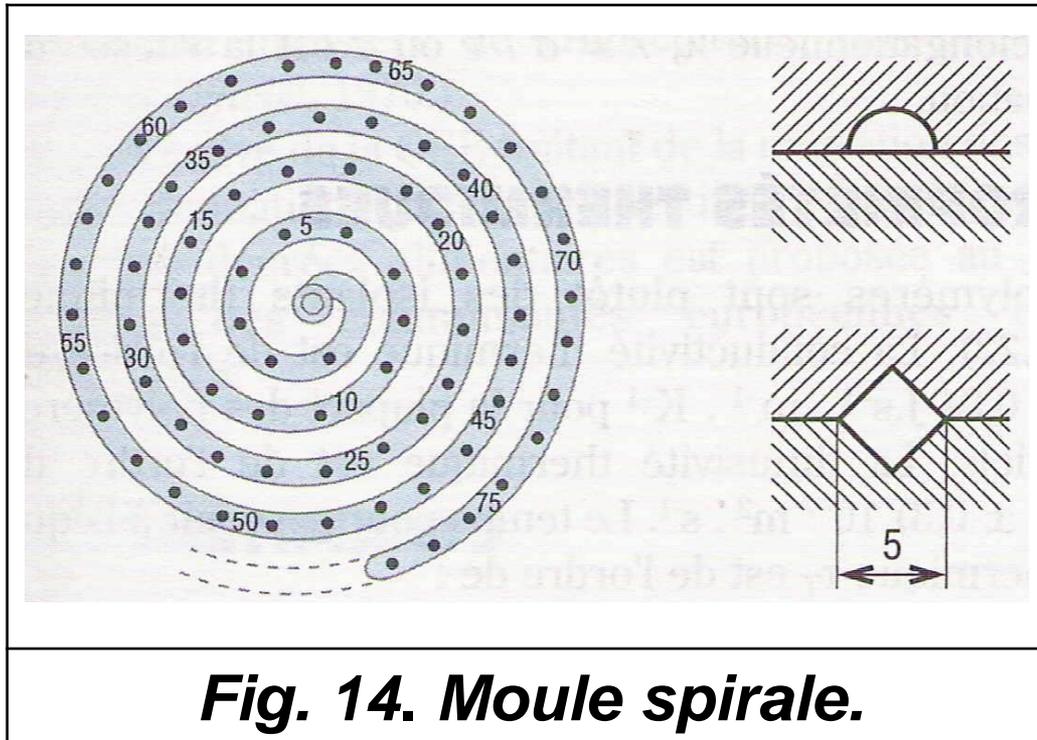
VISCOSITE DES POLYMERES LINEAIRES

VISCOSITE DES POLYMERES LINEAIRES

- ❖ **L'indice de fluidité à chaud** dépend de la vitesse de cisaillement.
- ❖ Dans cet essai, les vitesses de cisaillement sont beaucoup plus faibles que celles que l'on rencontre dans les conditions normales de production, par conséquent le comportement du polymère dans les conditions réelles ne correspond pas toujours aux résultats.
- ❖ Typiquement, des **indices de fluidité** de **0,1 à 1** conviennent pour **l'extrusion** de demi-produits devant avoir des caractéristiques mécaniques élevées (tubes, fibres, etc.).
- ❖ **L'extrusion-soufflage et l'injection** nécessitent généralement des **IFC de 1 à 10**.
- ❖ **La fabrication de films et de revêtements** peut nécessiter des IFC de l'ordre de **10 à 15**.
- ❖ **Pour l'injection**, l'utilisation de moules-spirale (fig. 14) est fréquente.
- ❖ La longueur du parcours de matière dans des conditions d'injection données constitue une mesure de l'indice de fluidité (NF T 51-016, 51-620).

Propriétés des polymères

VISCOSITE DES POLYMERES LINEAIRES



Recherche bib (exposé 5min)

les propriétés de mise en œuvre des polymère

■ Polyéthylène PE :

1. Présentation du polymère (1 diapo)
2. Synthèse (1 diapo)
3. Caractéristiques (3 diapo)
4. Mise en œuvre (2 diapo)
5. Exemples d'application (3 diapo)
6. Diagramme PVT (2 diapo)

Recherche bib

les propriétés de mise en œuvre des polymère

■ Polyéthylène PE

Mise en oeuvre

Le polyéthylène est livré sous des formes commerciales diverses : granulés pour extrusion et injection, demi-produits (feuilles, plaques), mousses.

Les copolymères d'éthylène sont utilisés purs ou en mélange avec des matières thermoplastiques ou des hydrocarbures paraffiniques. Ils servent notamment à la préparation de colles du type « Hot-Melt ».

| Procédé | Gamme de température (°C) | Informations complémentaires |
|---------------------|--|--|
| Extrusion | 190-200 °C pour les PE Basse densité 160-180 °C pour les PE Haute densité | |
| Extrusion-soufflage | 200 °C | Elle permet l'obtention de corps creux à des températures de l'ordre de 200 °C. Notamment les réservoirs à carburant pour l'automobile |
| Injection | 170-230 °C pour les PE Basse densité 150-300 °C pour les PE Haute densité | Après ébardage et décarottage, les pièces sont utilisables sans usinage |
| Moulage | | Un rotomoulage peut être réalisé avec du polyéthylène en poudre dans un moule creux qui tourne en tous sens pendant qu'on le chauffe. |
| Frittage | 250 °C | Pour revêtir l'intérieur ou l'extérieur de tuyaux |
| Soudage | Température ambiante | Les tubes PE sont soudés par soudage miroir ou électro soudage. ou au contact pour les films. Les ultra-sons sont également utilisés. |
| Enduction | 280-320 °C | Cette technique est surtout utilisée avec le polyéthylène basse densité, sur des supports lisses |

Fin