

Marc Carrega

Aide-mémoire

Matières plastiques

2^e édition

L'USINENOUVELLE

DUNOD

Du même auteur

Matériaux polymères, Dunod, 2007.

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2005, 2009

ISBN 978-2-10-054536-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	1
--------------	---

A

Présentation générale des matériaux polymères

1 • Nature et structure des matériaux polymères	5
1.1 Chaîne macromoléculaire	5
1.2 Thermoplastiques et thermodurcissables	15
1.3 Polymères amorphes et polymères semi-cristallins	16
1.4 Élasticité et viscoélasticité	28
1.5 Vieillessement physique	36
1.6 Matériaux complexes industriels	42
2 • Propriétés des matériaux polymères	49
2.1 Propriétés mécaniques	49
2.2 Propriétés physiques	61
2.3 Propriétés chimiques	70

3 • Mise en forme des polymères	75
3.1 Généralités	75
3.2 Procédés de mise en forme	77
3.3 Modélisation mathématique appliquée aux procédés de transformation	87
4 • Déchets de polymères et leur valorisation	91
4.1 Généralités	91
4.2 Recyclage physique	92
4.3. Recyclage par voie chimique	95
4.4 Conclusion	96

B

Monographies

5 • Polymères de grande diffusion	101
5.1 Polyéthylène (PE)	101
5.2 Polypropylène (PP)	105
5.3 Polystyrène (PS)	108
5.4 Copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)	110
5.5 Polychlorure de vinyle et dérivés	111
5.6 Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et copolymères	115
5.7 Polymères thermodurcissables	117
6 • Polymères techniques	133
6.1 Polyamides	133
6.2 Polyphénylène oxyde modifié (mPPO)	151
6.3 Polycarbonates	153

6.4	Polyacétals	156
6.5	Polyesters thermoplastiques	159
6.6	Alliages	164
7	• Polymères techniques haute température	169
7.1	Polysulfones	169
7.2	Poly(sulfure de phénylène) (PPS)	172
7.3	Polymères cristaux liquides commerciaux (LCP)	174
7.4	Poly(éther-cétones)	178
7.5	Polyétherimide	182
7.6	Poly(amide-imide)	185
7.7	Polyimides	188
8	• Polymères fluorés	195
8.1	Polymères fluorés haute température	195
8.2	Polymères fluorés thermoplastiques	202
9	• Élastomères	207
9.1	Généralités	207
9.2	Caoutchouc naturel (NR)	208
9.3	Polyisoprène (IR)	208
9.4	Polybutadiène	208
9.5	Copolymères styrène-butadiène (SBR)	209
9.6	Caoutchouc butyle (IIR-XIIR)	209
9.7	Polychloroprène (CR)	210
9.8	Caoutchoucs nitriles (NBR)	210
9.9	Caoutchoucs nitriles hydrogénés (HNBR)	211
9.10	EPM et EPDM	211
9.11	Polyéthylènes chlorés (CM)	212
9.12	Polyéthylènes chlorosulfonés (CSM)	212
9.13	Caoutchoucs d'épichlorhydrine (CO, ECO)	213

9.14	Caoutchoucs acryliques (ACM, AEM)	213
9.15	Caoutchoucs fluorés (FPM)	214
9.16	Copolymères éthylène-acétate de vinyle (EAM ou EVA)	215
9.17	Polynorbornène (PNB)	215
9.18	Polysulfures (OT, BOT)	216
9.19	Silicones	216
9.20	TPE à base de styrène	217
9.21	TPE à base d'oléfinés (TPO)	217
9.22	Polyuréthanes thermoplastiques (TPU)	218
9.23	Copolymères éther-ester (COPE)	218
9.24	Copolymères éther-amide (PEBA)	219

C

Choix d'un matériau polymère

10 • Critères de choix	223	
10.1	Position des problèmes	223
10.2	Qualités et défauts des différentes classes de matériaux	225
10.3	Démarche de choix	228
Index alphabétique	241	
Index des produits	245	

AVANT-PROPOS

Le présent ouvrage se veut un aide-mémoire pour les utilisateurs de matières dites « plastiques » ou pour les étudiants non chimistes qui s'intéressent aux matériaux. La première partie recense les définitions essentielles du langage des matériaux polymères en essayant de faire sentir les origines des comportements de ces matières, parfois surprenants pour les personnes qui raisonnent consciemment ou non en termes de métaux. Il est fait abstraction le plus possible de l'origine chimique des comportements. On se contente d'écrire les formules des différents produits afin de les avoir « sous la main ».

La première partie, en son chapitre 1, explique en quoi la structure de chaîne des polymères détermine leur comportement mécanique et physique à différentes températures. Le chapitre 2 décrit les propriétés mécaniques et physiques essentielles des produits industriels où se trouvent mélangés des polymères et des additifs destinés à en faire des matériaux utilisables ; il en est rappelé la raison et les conséquences pratiques. Les principaux essais normalisés sont cités. Le chapitre 3 décrit brièvement les méthodes de mise en œuvre. Le chapitre 4 aborde la question du recyclage des matériaux polymères et de la valorisation des déchets. Y sont indiqués les méthodes employées selon le type de polymère et les facteurs économiques qui sont à prendre en considération.

La deuxième partie rassemble de courtes monographies des matériaux industriels classés en :

- polymères de grande diffusion, pour l'essentiel des thermoplastiques mais aussi quelques thermodurcissables ;
- polymères techniques ou d'ingénierie ;
- polymères techniques spéciaux pour des usages à température relativement élevée ;
- élastomères.

Ce sont les particularités des différentes matières, quant à leurs propriétés d'usage et de mise en œuvre, qui sont décrites.

Les domaines de valeurs numériques pour les classes de produits sont rassemblés en dernière partie de l'ouvrage. Cette dernière décrit rapidement la démarche suivie pour le choix d'un matériau polymère qui utilise les propriétés retenues comme critère de choix pour les usages industriels.

Si la deuxième partie de l'ouvrage est assez descriptive, mais rassemble des données d'ordinaire éparées, la première peut servir d'enseignement succinct sur la nature des matériaux plastiques industriels.

A

Présentation générale des matériaux polymères

1 • NATURE ET STRUCTURE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

Les matériaux polymères solides qui font l'objet de cet ouvrage ont plusieurs constituants et présentent presque toujours plusieurs phases. C'est un mélange de liquides et de solides qui est mis en forme. Les solides sont des matières inorganiques en suspension : poudres de minéraux naturels, fibres et billes de verre. Ce sont les phases polymères qui assurent la continuité du matériau et lui donnent son caractère particulier expliqué par la nature chimique.

On commencera donc par une description de la partie strictement polymère des matériaux, avec la notion de chaîne macromoléculaire et en définissant les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les transitions vitreuse et sous-vitreuse, le comportement caoutchoutique, le vieillissement physique introduiront la notion de comportement viscoélastique, fondamentale pour comprendre les matériaux polymères.

Les modifications qu'apportent les polymères de renfort, les diverses charges minérales, les plastifiants et les stabilisants seront ensuite expliqués.

1.1 Chaîne macromoléculaire

Toute substance chimique est constituée de molécules, réunion d'atomes liés entre eux par des liaisons très fortes. Les molécules des substances organiques comportent toutes des atomes de carbone mais aussi des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre... La caractéristique des molécules polymères est d'être constituées d'enchaînements de groupes identiques d'atomes désignés par un symbole A. La molécule du polymère sera représentée par A_n .

n est un nombre entier de plusieurs centaines, et même beaucoup plus si A est composé d'un petit nombre d'atomes. La molécule est donc très grande, comparée à celles qui composent les produits organiques courants (solvants, sucre alimentaire, huiles végétales) : on parle de *macromolécules*. Une caractéristique des macromolécules polymères employées comme matériaux est que l'assemblage A_n est toujours un enchaînement $a Aa Aa Aa$ comme dans un collier ou dans les maillons d'une chaîne. Il peut arriver que la chaîne comporte des ramifications. Quand la molécule ne comporte que des chaînons $a Aa$ identiques, on dit avoir affaire à un *homopolymère*. Il arrive que des chaînons de natures différentes A et B soient présents, comme dans les schémas



ou



pour lesquels on parle de *copolymères*. Le premier ensemble où les chaînons se placent sans ordre est représentatif d'un *copolymère statistique*, le second est un *copolymère à blocs*.

Des exemples de polymères sont donnés au tableau 1.1. La nomenclature consiste à écrire *poly* devant un nom qui représente le chaînon A. Le polyéthylène (PE) représente un enchaînement de groupes $(CH_2a CH_2)$. On pourrait simplifier en (CH_2) mais l'origine chimique du produit fait intervenir le *monomère* éthylène qui comporte deux groupes CH_2 ; il doit donc y avoir, théoriquement, un nombre pair d'atomes de carbone C dans la macromolécule ; la taille de l'objet est telle que la présence d'un carbone en plus ou en moins ne change rien à ses propriétés.

Le nom polypropylène (PP) indique que le monomère produit de départ de l'enchaînement est le propylène (ou propène en nomenclature officielle). La chaîne principale est, comme pour le polyéthylène, une suite d'atomes de carbone :



Tableau 1.1 – Exemples de polymères.

Nom du polymère	Sigle usuel	Formule de l'élément de répétition
polyéthylène	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
polypropylène	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
polybutène-1		$-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$
polyisobutène	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
polystyrène	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
polychlorure de vinyle	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
polyacétate de vinyle	PVAc	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
polytétrafluoréthylène	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
polyfluorure de vinyldène	PVDF	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
polyacrylate de R R = méthyle (CH ₃) = éthyle (C ₂ H ₅) = butyle (C ₄ H ₉)		$-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$

Tableau 1.1 – Exemples de polymères (suite).

Nom du polymère	Sigle usuel	Formule de l'élément de répétition
polyméthacrylate de R R = méthyle (CH ₃) = éthyle (C ₂ H ₅) = butyle (C ₄ H ₉)	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$
polyacrylonitrile	PAN	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
polyacétal ou polyoxyméthylène	POM	$-\text{O}-\text{CH}_2-$
polyoxyde d'éthylène	POE	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
polyamide 6,6	PA66	$\begin{array}{ccccccc} -\text{C} & -(\text{CH}_2)_4- & \text{C} & -\text{N} & -(\text{CH}_2)_6- & \text{N} & - \\ & & & & & & \\ \text{O} & & \text{O} & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$
polyamide 6	PA6	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_5-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
polyamide 12	PA12	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
polytéraphthalate de butylène	PBT	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
polycarbonate de bisphénol A	PC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
polydiméthyl siloxane ou silicone		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

L'enchaînement précédent est représentatif de toute une classe de polymères, les polyoléfines et les polyvinyliques. La construction de la macromolécule utilise des monomères pour lesquels l'accrochage des chaînons se fait par deux carbones voisins. Le reste du groupe A peut être volumineux comme pour les polyméthacrylates ou le polystyrène (PS) par exemple. A peut être schématisé par la figure 1.1, où R représente un radical composé de différents atomes, radical phényle pour le PS, un méthyle et une fonction ester pour le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). On réserve le nom de *polyoléfines* aux polyvinyliques pour lesquels R est une chaîne hydrocarbonée saturée.

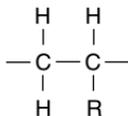


Figure 1.1 – Chaînon A pour les polyvinyliques.

Le poly(oxyde de méthylène) (POM) ou polyacétal est un exemple où on voit que l'enchaînement des éléments A se fait aussi bien par des atomes de carbone que par des atomes d'oxygène. La chaîne principale est ici



avec éventuellement quelques éléments



L'enchaînement Ca Oa C est caractéristique des *polyéthers*.

Les polyamides présentent les enchaînements Ca C et Ca Na C .

Les enchaînements pour lesquels la chaîne principale comporte quatre carbones dont deux doublement liés



sont caractéristiques des polydiènes 1,4 (polybutadiènes, polyisoprène, polychloroprène) que l'on trouve dans la composition d'élastomères (caoutchoucs).

1.1.1 Régularité des enchaînements

La nature de la chaîne principale détermine pour une grande part les propriétés mécaniques du polymère. Les atomes sont liés de façon rigide dans le sens de la chaîne, la distance varie peu comme avec un ressort de module élevé. En revanche l'ensemble peut tourner autour de chaque liaison, les empêchements à la rotation proviennent surtout de l'encombrement des groupes liés latéralement aux atomes de carbone. Ainsi, pour le PE, la taille réduite des hydrogènes liés à chaque carbone rend particulièrement aisées les rotations autour des liaisons $C-C$, ce qui apporte une grande souplesse d'ensemble si on considère une portion importante de la chaîne. La rotation est relativement aisée mais il existe néanmoins une barrière de potentiel qui écarte le plus possible les plans successifs



et privilégie donc trois orientations dans l'espace pour le troisième carbone (figure 1.2).



Figure 1.2 – Positions privilégiées de trois carbones successifs du PE.

La restriction de rotation peut provenir d'une cause différente : la nature de la liaison entre les carbones. Les liaisons doubles, comme dans les polydiènes, interdisent pratiquement la rotation, ce qui conduit à deux types de structures dites *trans* et *cis*, d'où des propriétés différentes. On notera qu'à partir du même monomère, butadiène ou isoprène, on sait préparer non seulement les polymères 1,4 *cis* et *trans* mais encore le butadiène 1,2 et le polyisoprène 3,4 où la liaison double n'est plus dans la chaîne principale et où on retrouve une rotation aisée autour de toutes les liaisons principales.

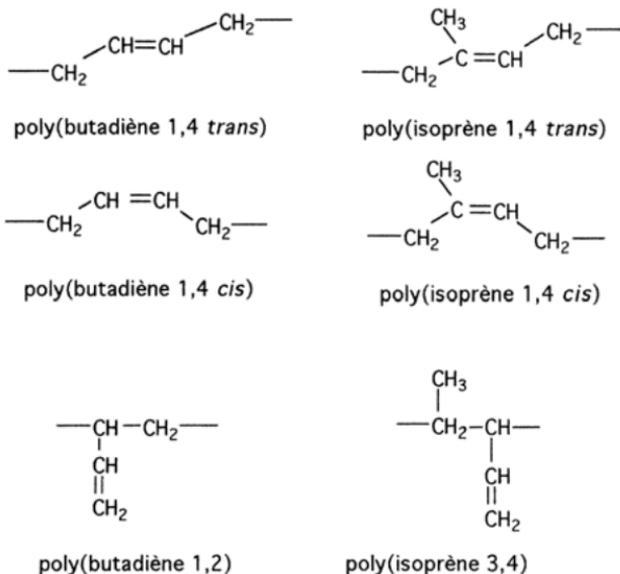


Figure 1.3 – Les trois enchaînements du polybutadiène et du polyisoprène.

Ce qui précède indique que les mouvements de la chaîne vont dépendre de la structure chimique et de la géométrie. Il y a toujours des mouvements à cause de l'énergie thermique des atomes dans la molécule, mais ils sont plus ou moins gênés. La gêne au déplacement provient aussi des interactions entre atomes de chaînes voisines. Même non liés par les liaisons chimiques fortes à l'intérieur de la molécule, les atomes s'attirent et se repoussent selon la distance qui les sépare. L'interaction dépend aussi de la nature plus ou moins polarisée (électriquement) des liaisons dans la molécule. La possibilité de se rapprocher par une congruence de forme entre les portions voisines de macromolécules change la cohésion de la matière, d'où l'intérêt de maîtriser la structure fine des enchaînements. Il est bien connu dans le domaine biologique que ces propriétés sont capitales pour le fonctionnement des protéines. Dans le cas d'un chaînon A symétrique, la régularité dans les enchaînements est assurée – PE par exemple – mais elle ne l'est plus dans le cas contraire – PP par exemple. A possède alors une tête et une queue, l'un des carbones de

la chaîne principale porte un méthyle CH_3 et un hydrogène H, l'autre deux H. On peut représenter le chaînon par qAt. Le placement régulier



est différent d'un placement irrégulier des t et q, ou même régulier alterné tt et qq.

Dans l'hypothèse d'un placement régulier il existe encore une cause d'irrégularité qui a une importance pratique considérable, bien illustrée par le PP. Le substituant méthyle peut se placer à droite ou à gauche pour un observateur qui parcourt la chaîne carbonée principale. En représentant la chaîne dans un plan par un zigzag, les CH_3 et les H se trouvent d'un côté ou de l'autre du plan du zigzag. Un positionnement régulier à droite (ou à gauche) sera dit *isotactique*, un positionnement alternativement à droite et à gauche sera dit *syndiotactique* (figure 1.4).

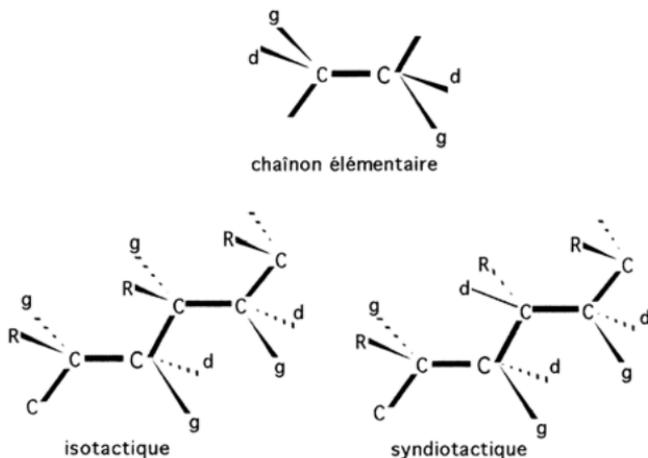


Figure 1.4 – Enchaînements isotactique et syndiotactique.

Le positionnement au hasard est *atactique*. Il se trouve que les trois cas existent dans la réalité et que les propriétés physiques des trois PP correspondants sont bien différentes. C'est le mécanisme de la réaction chimique de polymérisation

qui gouverne la tacticité du polymère obtenu. Le phénomène est illustré par le PS, le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le PMMA, et pour les enchaînements tête-queue par le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).

1.1.2 Masses molaires

Les polymères de synthèse ne présentent jamais une unicité de la longueur des chaînes, n dans A_n est variable à l'intérieur d'un même échantillon. Comme les propriétés physiques et mécaniques dépendent de n , il faut savoir repérer ce paramètre et aussi en connaître la distribution. Il existe des méthodes analytiques qui permettent de trouver la répartition des valeurs de n , mais on se contente souvent d'évaluer une ou deux moyennes qui soient représentatives de paramètres qui gouvernent le comportement du polymère dans ses applications. On définit la masse molaire de A_n comme le produit de n et de M_A , masse molaire du chaînon calculée à partir de la somme des poids atomiques des atomes qui le composent.

Il est commode de repérer la distribution des masses molaires par des moyennes qui soient mesurables par des méthodes physico-chimiques. La masse dite *en nombre*, ou M_n , est telle que le rapport de la masse de l'échantillon et de M_n donne le nombre de chaînes présentes (au coefficient d'Avogadro près). C'est aussi ce nombre que donnent les expériences d'osmométrie et d'ébulliométrie en solution, et les méthodes d'analyse chimique qui dosent les extrémités de molécules. La définition de cette moyenne est la suivante :

$$M_n = \frac{\sum (N_n n M_A)}{\sum N_n}$$

où N_n est le nombre de molécules de masse nM_A . La sommation Σ est effectuée sur l'ensemble des valeurs de n dans l'échantillon.

Une autre moyenne est la moyenne en poids M_w . Elle est mesurable par la diffusion de la lumière en solution :

$$M_w = \frac{\sum N_n (n M_A)^2}{\sum (N_n n M_A)}$$

Le dénominateur de la fraction représente la masse de l'échantillon.

La moyenne en z est d'ordre supérieur, elle peut être obtenue par une expérience d'ultracentrifugation en solution, ce qui est parfois difficile avec les thermoplastiques solubles seulement dans des solvants chauds :

$$M_z = \sum \left[\frac{N_n (nM_A)^3}{\sum N_n (nM_A)^2} \right]$$

On a toujours :

$$M_n < M_w < M_z$$

Il existe une autre moyenne qui est obtenue par des mesures de viscosité en solution, elle est dite moyenne viscosimétrique et représentée par M_v :

$$M_v = \left[\frac{\sum (N_n nM_A)^{1+\alpha}}{\sum (N_n nM_A)} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

Elle est fondée sur la mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution de polymère, grandeur proportionnelle à une puissance α de la masse molaire, où pratiquement :

$$0,5 < \alpha < 1,0$$

α dépend du couple polymère-solvant et de la température de la mesure. Ces valeurs de α placent M_v un peu au-dessous de M_w . Il y a égalité pour $\alpha = 1$. Le rapport M_w/M_n est une mesure de l'étalement de la répartition des masses molaires que l'on appelle *polymolécularité* ; elle est supérieure ou égale à 1. Des valeurs voisines de 1 ne sont pas courantes pour les polymères industriels, on trouve plutôt des valeurs autour de 2 pour des polymères dits de polycondensation comme les polyesters et les polyamides. Les polyoléfines et les polyvinyliques sont des polymères de polymolécularité en général supérieure à 2, ce qui correspond à un étalement considérable de la distribution.

1.1.3 Cohésion dans les polymères

Les chaînes, quand elles sont de structure régulière, peuvent s'arranger les unes à côté des autres, au plus près, et donc avec des interactions les plus

importantes possibles. Il se forme des zones de plus grande cohésion avec un arrangement régulier des atomes dans l'espace qui rappelle celui des cristaux moléculaires. Ces arrangements de portions de longues chaînes sont plus difficiles à réaliser car ils demandent un déenchevêtrement préalable. Il faut imaginer un paquet de vers de terre très longs ; s'ils ont assez de mobilité et ne collent pas trop les uns aux autres, il y a une probabilité plus grande de pouvoir établir avec le temps des zones où ils s'arrangeront sur une certaine distance comme des paquets d'allumettes. Plus faible sera la mobilité et plus grande sera la distance, plus il sera difficile d'arriver à ce résultat.

Même s'il n'est pas possible d'ordonner des zones importantes parce que les structures des chaînes sont irrégulières, à partir d'une certaine valeur de n pour un polymère donné les enchevêtrements sont suffisants pour donner de la cohésion à l'ensemble. On définit une masse molaire critique d'enchevêtrement M_e au-dessus de laquelle le comportement mécanique du matériau change de l'extrême fragilité à la résilience. La loi de variation de la viscosité du polymère fondu change également. On passe d'une viscosité proportionnelle à la masse molaire, à une proportionnalité à la puissance 3,4 de la masse molaire.

1.2 Thermoplastiques et thermodurcissables

Les chaînes macromoléculaires acquièrent de la mobilité par élévation de la température, puisque l'énergie de vibration de tous les atomes augmente. La cohésion longitudinale est forte à cause de la force des liaisons chimiques le long de la chaîne, mais les liaisons latérales entre éléments non chimiquement liés sont beaucoup plus faibles (liaisons de Van der Waals) et des mouvements coopératifs sont possibles qui déplacent les molécules qui glissent les unes sur les autres comme des serpents. Ces mouvements se traduisent par des déplacements de grande ampleur sous l'influence de contraintes macroscopiques externes, le milieu devient plastique sous l'effet de la température. Ces *thermoplastiques* ne demandent qu'une possibilité de déplacement relatif illimité des chaînes. Il faut qu'aucun nœud ne s'y oppose. Pour le reste ce n'est qu'une question de temps.

En revanche si les chaînes sont liées entre elles chimiquement et forment des réseaux impossibles à défaire sans rupture, on a affaire à des polymères dits *réticulés*. Pour former ces réseaux on part nécessairement d'ensembles à structure moins dense, thermoplastique ; on dit avoir affaire à des produits *thermodurcissables*, supposant que sous l'effet de la chaleur on a fait progresser les

réactions chimiques qui conduisent à un réseau de liaisons tridimensionnelles. Cette formation d'un filet aux mailles irrégulières, plus serrées quand progresse la réaction, porte le nom de *réticulation* (de *rete* : filet en latin).

Pour obtenir une réticulation il est nécessaire que certains au moins des éléments de base A, B... aient une possibilité chimique de former plus de deux liaisons extérieures. Connaissant la proportion d'éléments pouvant former plus de deux liaisons – trois et plus – il est possible par un calcul statistique de connaître le degré macroscopique moyen d'avancement de la réaction qui produira le premier ensemble infini. Pratiquement on réalise cette réticulation en une seule opération pour les thermodurcissables tels que les formophénoliques où un même type de réaction est effectué. Dans le cas des polyesters insaturés on ajoute du styrène qui est polymérisé en chaînes qui se terminent par accrochage à des points précis des chaînes de polyester ; la proportion des constituants et le catalyseur définissent la structure moyenne de ce copolymère à blocs réticulé (blocs PS et polyester). Pour les élastomères que l'on réticule en une deuxième opération appelée *vulcanisation*, on fixe la forme de l'objet préalablement moulé dans son état thermoplastique et on déclenche la vulcanisation par la chaleur. On peut aussi irradier une forme par des rayons ionisants – électrons accélérés en général, mais aussi rayons gamma –, ce qui crée des liaisons supplémentaires entre atomes voisins dans l'espace mais appartenant à des chaînes ou des portions de chaînes différentes. En couches minces la réticulation par le rayonnement ultraviolet est très employée.

On en conclut que la différence de structure qui distingue les thermoplastiques des thermodurcissables est une différence à grande échelle, due à des points de réticulation qui ne peuvent être rompus sans altérer la nature chimique de la molécule. Au contraire les éléments de régularité à courte de distance sont responsables d'arrangements locaux qui modifient la cohésion de la matière face à des contraintes thermomécaniques. Nous allons les étudier dans ce qui suit.

1.3 Polymères amorphes et polymères semi-cristallins

1.3.1 Polymères amorphes et transition vitreuse

Les polymères de masse molaire élevée, tels que ceux qui nous intéressent pour leurs propriétés mécaniques, sont souvent des solides amorphes. On ne

décèle aucun ordre à l'aide des rayons X, on observe un « halo amorphe ». Les thermoplastiques amorphes (voir tableau 1.1) tels que PS, PMMA, polycarbonate (PC), poly(oxyde de phénylène) modifié (mPPO), polysulfones (PSU), sont des solides au-dessous d'une certaine température que l'on désignera par T_g . Dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés autour de T_g leur module de rigidité subit une diminution importante (quelques puissances de 10). Ils se comportent alors comme des liquides très visqueux ; cette viscosité décroît quand la température augmente. Ce changement de comportement est appelé *transition vitreuse*, bien qu'il ne s'agisse pas d'une transition thermodynamique au sens strict du terme. En effet le comportement rappelle celui des transitions du second ordre, mais l'effet de la température n'y est pas le même ; de plus il ne s'agit pas d'une transition entre deux états d'équilibre. Il s'agit d'un effet cinétique : l'élévation de la température augmente la mobilité de portions importantes de la chaîne principale (quelques dizaines de liaisons chimiques) et les chaînes peuvent se déplacer avec des constantes de temps faibles qui donnent des possibilités d'écoulement macroscopique visqueux. Le coefficient d'expansion thermique subit une variation finie. Si c'est à un refroidissement à vitesse V depuis une température de 20 K au-dessus de T_g que l'on soumet l'échantillon, on observe une augmentation rapide de la viscosité et du module de rigidité. Le coefficient d'expansion diminue, à l'opposé de ce qui a été observé, par élévation de la température. Ce qui est remarquable est que l'intervalle de quelques kelvins dans lequel le changement est observé, est déplacé vers les températures élevées (quelques kelvins) pour des vitesses de refroidissement importantes. Plus la vitesse est élevée, moins la matière a le temps de « suivre », elle est hors d'équilibre. Le volume spécifique comme la complaisance (l'inverse du module) sont plus élevés à une température donnée, inférieure d'une dizaine de kelvins à T_g quand la vitesse de refroidissement a été plus rapide (figure 1.5). Il faudra attendre beaucoup de temps pour retrouver les valeurs qui auraient été obtenues lors d'un refroidissement lent. Un réchauffage d'une ou deux dizaines de K au-dessus de T_g remet rapidement la matière à l'équilibre.

La conformation d'équilibre de la chaîne individuelle en fondu est celle d'une pelote peu dense. Le modèle d'une chaîne d'arpenteur pour laquelle les jonctions des segments individuels seraient sans contrainte de rotation conduit à un objet où la distance moyenne entre les extrémités de chaîne est $d = l_0(n)^{1/2}$; l_0 est la longueur du segment élémentaire et n le nombre de segments de l'enchaînement. Cependant la liberté de rotation est restreinte et la distance réelle est plus élevée, que l'on évalue par

un facteur C_0 qui multiplie n . Ce facteur, dit *de déploiement de la chaîne*, est supérieur à 1 ; il est de 5 par exemple pour le polyisoprène *cis* (élément du caoutchouc naturel), de 6,5 pour le polyéthylène (la chaîne hydrocarbure la plus simple) mais de 10,3 pour le polystyrène où un noyau phényle est attaché à chacune des liaisons C–C de la chaîne ; le polystyrène est un polyéthylène où un hydrogène d'un carbone sur deux est substitué par un groupe phényle. La faible densité de la pelote, diminuée éventuellement encore par la présence de solvant, fait que dans l'espace aux limites de la pelote se trouvent des éléments d'autres chaînes ; les pelotes sont interpénétrées. Cet arrangement se maintient dans le polymère amorphe solide, et même, en moyenne, dans le polymère semi-cristallin (voir § 1.3.2) non étiré.

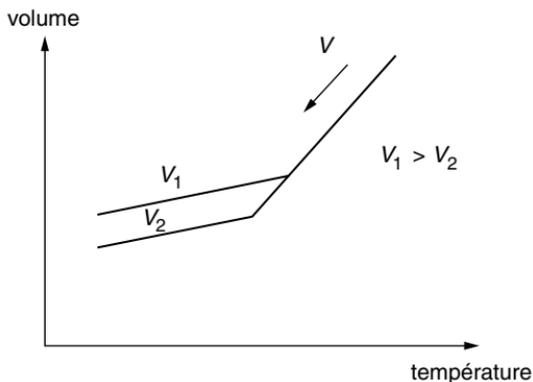


Figure 1.5 – Variation du volume spécifique autour de T_g selon la vitesse de refroidissement V .

1.3.2 Polymères semi-cristallins

■ Ordre cristallin

Pour certains polymères dont la chaîne présente les régularités de structure citées au § 1.1.1, on observe aux rayons X un ordre cristallin. Cet ordre n'est pas celui des monocristaux, loin de là, mais il est évident que des zones se sont organisées. Corrélativement il existe un domaine de température restreint

à une dizaine de degrés K où on observera toutes les caractéristiques d'une fusion – augmentation très rapide du volume spécifique avec absorption de chaleur, passage de l'état de solide à celui de liquide visqueux. Au refroidissement on observe les phénomènes inverses quoique avec retard. Le domaine des températures de cristallisation est toujours inférieur à celui de la fusion, il y a retard à la cristallisation. Contrairement à la transition vitreuse, la fusion d'un polymère est bien une transition thermodynamique du premier ordre. La température de fusion à pression constante est bien définie pour une chaîne polymère donnée si on a pris soin de recuire la matière au voisinage de la fusion pour obtenir l'ordre maximal.

L'observation optique montre des zones de cristallisation plus réfringentes. La forme et la taille des zones dépendent des conditions de refroidissement et de la présence de germes hétérogènes. De nombreuses expériences indiquent que les zones cristallisées sont formées de portions de chaînes arrangées régulièrement dans l'espace. Les chaînes peuvent être des zigzags plans régulièrement organisés comme dans le PE, ou des hélices comme dans le PP. Les chaînes moléculaires sont beaucoup trop longues pour ne pas se replier hors de la zone du cristal, mais elles y entrent à nouveau de façon adjacente, ou pénètrent dans une zone voisine. On peut expliquer le repliement des chaînes par le raisonnement thermodynamique suivant : le nombre de configurations géométriques d'un enchaînement de n atomes où trois positions – cas d'une chaîne de carbones – sont possibles par rotation est très grand (3^n) ; le zigzag plan ou l'hélice sont des cas exceptionnels d'entropie très basse, donc improbables. Plus n est grand, plus le cristal est épais, et plus son point de fusion est élevé. C'est pour cette raison que, quelle que soit la masse molaire des chaînes, le point de fusion de l'échantillon à *pression constante* atteint très vite une limite. Les paraffines qui cristallisent en chaînes zigzag non repliées ont un point de fusion qui atteint 110 °C pour 80 carbones ; pour 400 carbones on est au-dessous de 130 °C avec une asymptote. Le polyéthylène linéaire, qui a la même structure chimique, reste en dessous de 140 °C pour 20 000 comme pour 100 000 carbones (figure 1.6).

La difficulté d'organiser des chaînes très longues, et leur enchevêtrement dans un échantillon liquide, font que les polymères industriels présentent un degré restreint de cristallinité. Le maximum serait atteint par la précipitation lente à partir de solutions diluées, mais cela ne présenterait aucun avantage technique. On demeure en général pour les semi-cristallins cristallisés en masse, dans la zone des 35-55 % de cristallinité. Une portion non négligeable de la matière est moins bien ordonnée, on détecte toujours la transition vitreuse de la portion la plus amorphe. De toute façon toute molécule a des extrémités

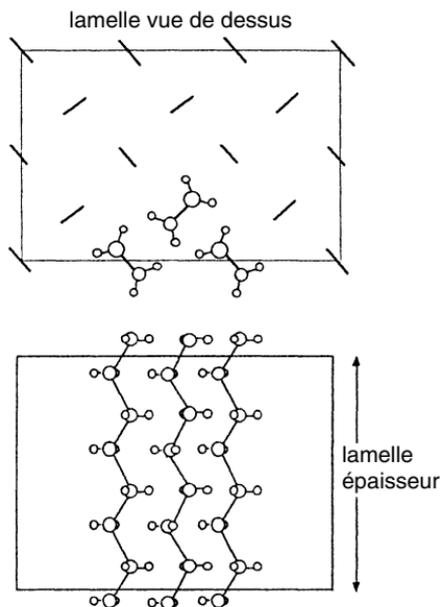


Figure 1.6 – Portions de chaînes de PE cristallisées en lamelles.

dont la géométrie est différente de celle de chaînons intermédiaires, ces extrémités et aussi les zones de repliement ne peuvent entrer dans le cristal sans le déformer. Ajoutons que les réactions chimiques de polymérisation ne sont jamais parfaitement reproduites, des accidents conduisent à des chaînons non conformes qui ne peuvent non plus entrer dans le cristal. On remarquera que l'étirage macroscopique d'un échantillon, à une température où il ne reprendra pas facilement sa forme, favorisera la cristallisation ; c'est le cas des filaments industriels de polyéthylène, de Nylon ou de polyester comme celui des films étirés de polypropylène, de polyester ou de poly(fluorure de vinylidène). C'est aussi le cas du caoutchouc naturel, qui durcit lors d'un étirage important. Ce polymère qui est à la température ambiante au-dessus de sa température de transition vitreuse, donc quasi liquide, voit ses chaînes allongées se rapprocher, et, comme elles sont de structure régulière, elles peuvent interagir pour s'ordonner localement en zones cristallines. On se trouve donc

alors dans le cas du polymère semi-cristallin. Il faut se représenter la matière semi-cristalline comme un continuum de chaînes dont des portions sont assemblées dans des zones ordonnées de densité plus élevée que la moyenne. La coexistence de zones denses de forte cohésion liées par des chaînes dont on verra qu'elles se déforment élastiquement est à l'origine de la résilience de ce type de polymères.

■ Morphologies et croissances cristallines

L'arrangement des lamelles cristallines dépend du type de polymère et du niveau d'ordre qui a pu être atteint. Les polymères les plus cristallisables comme le polypropylène isotactique ou le Nylon 66 présentent des arrangements de symétrie sphérique appelés *sphérolites* ; ce sont des ensembles radiaux où alternent phase cristalline et phase amorphe. Le germe est au centre de la sphérolite qui a cru radialement, jusqu'à rencontrer une autre sphérolite. On observe ces phénomènes lorsque la matière est relativement statique. Lors d'écoulements dans des outillages, les morphologies sont plus complexes, elles reflètent les champs de déformation et les gradients de température au contact de l'outillage plus froid en général.

Pour les macromolécules très peu cristallisables, les arrangements sont moins nets bien qu'observables : on trouve ainsi dans le PVC des zones où des chaînes se rapprochent comme dans un faisceau de brindilles, qui portent le nom de *micelles frangées*.

La vitesse de cristallisation peut être décrite par la théorie d'Avrami-Evans. Le taux de cristallisation α est un nombre compris entre 0 et 1. La variation de α avec le temps t pour une cristallisation isotherme est exprimé par la relation :

$$\alpha = 1 - \exp(-k t^n)$$

Le paramètre n dépend du mode de croissance.

On reviendra au chapitre 3 sur les morphologies cristallines qui sont observées lors de la mise en forme et sur la cinétique de cristallisation, sujet lié à celui de la mise en forme des matériaux polymères.

La nécessité de pouvoir s'assembler pour des portions de chaînes assez longues et de pouvoir se désengager de leurs enchevêtrements naturels exclut les polymères thermodurcissables de la classe des semi-cristallins. Certains élastomères comme le caoutchouc naturel peuvent s'en approcher sous élongation, parce que les portions de chaînes entre les points de réticulation créés par la vulcanisation sont très longues. Les copolymères statistiques sont aussi

exclus par absence de régularité. Il faut donc des conditions très particulières pour produire des polymères cristallisables. Les réactions de polymérisation forment une classe de réactions chimiques particulièrement exigeantes, puisque la même réaction doit pouvoir être reproduite sans erreur un très grand nombre de fois ; on ne pourrait sinon assembler de longues chaînes régulièrement à partir de petits chaînons monomères.

1.3.3 Transitions sous-vitreuses

On observe au-dessous de la température de transition vitreuse des zones de température où se produisent également des changements du coefficient d'expansion thermique. Ce sont des phénomènes plus discrets dont l'origine est dans des mouvements locaux de groupes d'atomes. Ces mouvements concernent des portions de la macromolécule beaucoup plus restreintes que la transition vitreuse. On peut citer le cas classique de la déformation chaise-bateau du groupe cyclohexyle, mais il y en a bien d'autres. Ces transitions sont en relation avec des modifications des propriétés mécaniques et diélectriques. De toute façon de petits mouvements locaux sont souvent nécessaires au déclenchement de mouvements coopératifs de plus grande étendue. On désigne en général la transition vitreuse par α et les transitions sous-vitreuses par β , γ ...

1.3.4 Polymères cristaux liquides (LCP)

■ Origine du comportement cristal liquide

Quand une matrice polymère est renforcée par des fibres de module plus élevé (composites), les fibres de renfort doivent adhérer à la matrice, et si elles sont de même nature polymère que celle-ci, il y a toute chance de réussir la compatibilité. Cependant les températures de ramollissement des fibres et de la matrice étant alors voisines, celles-là se rétracteront au contact du polymère fondu. Ce serait le cas si on renforçait du polyéthylène par mélange avec des fibres super-orientées de polyéthylène.

Il existe une catégorie de polymères qui « fondus » s'organisent en une phase qui, dans un domaine de température, a le comportement visqueux d'un liquide sans en avoir le désordre moléculaire caractéristique ; une multitude de domaines ordonnés apparaissent spontanément. De tels polymères sont dits *thermotropes*.

Un cas particulièrement intéressant est celui de l'ordre *nématique* : les orientations des portions de macromolécules concernées sont parallèles à un

vecteur directeur caractéristique de chaque domaine de taille micronique. Dans ces domaines l'ordre est uniaxe sans qu'apparaisse d'ordre latéral. On peut se représenter un paquet de bâtons, parallèles, de longueurs individuelles variées, sans le tassement latéral d'allumettes bien serrées. Sous l'influence d'une contrainte d'écoulement les domaines prennent localement une orientation unique, si le champ de contrainte est uniforme il y a génération de véritables fibrilles qui demeurent figées par refroidissement. Ces dernières ont des propriétés mécaniques dans le sens du vecteur directeur qui tendent vers celles des macromolécules totalement allongées : module de Young spécifique très supérieur à celui de l'acier, coefficient de dilatation thermique nul ou négatif ; ce sont les propriétés attendues de chaînes étirées d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. La contrepartie est une faiblesse des propriétés correspondantes dans la direction de plan normale à l'axe d'allongement.

Une conséquence intéressante de l'ordre nématique est que la viscosité de ce « liquide » polymère est nettement plus faible que celle d'un produit de structure chimique identique mais non organisée. Si on prend l'image des billes de bois flottées sur une rivière, celles-ci s'écoulent facilement quand elles sont sensiblement parallèles, dans le sens de la rivière, alors qu'enchevêtrées leur écoulement est infiniment plus « visqueux ». On pourra donc mettre en œuvre à des températures raisonnables des polymères pour lesquels cela serait impossible sans dépasser le seuil de décomposition de la matière organique.

Certains polymères susceptibles de cristalliser en ordre cristal liquide nématique ne peuvent être cependant fondus sans se décomposer, mais ils peuvent être préparés en solution et être orientés par cisaillement dans une filière ; ce sont les *lyotropes*. La difficulté de la préparation réside en général dans le solvant adéquat. On peut citer le cas de la cellulose et surtout le téréphtalamide de paraphénylène diamine dont une des marques est Kevlar®. Pour ce dernier, le solvant a été l'acide sulfurique concentré, ce qui ne simplifie pas les opérations de filage. La fibre a des propriétés thermomécaniques exceptionnelles.

Les structures chimiques qui favorisent l'organisation « cristal liquide » sont des structures rigides à l'échelle moléculaire. On peut comparer la structure des deux types de thermoplastiques dans l'image suivante : un chapelet à petites boules pour le thermoplastique classique, un chapelet à éléments longs reliés par des rotules comme dans les anciens rideaux des boutiques des pays méditerranéens pour le thermotrope. Les éléments rigides du rideau représentent ce que les physiciens appellent la *longueur de*

persistance. Pour avoir des propriétés mécaniques types d'un polymère, une longueur totale minimale des chaînes est nécessaire. Or, plus la longueur de persistance est élevée, moins grand est le nombre de bâtons élémentaires, plus faible est leur mobilité et plus élevée est la température de fusion. Il en résulte que les polymères thermotropes utilisables sont à la fois des matériaux à module élevé après mise en forme adéquate mais également des matériaux qui peuvent avoir une température d'usage élevée. Dans ce dernier cas, le caractère cristal liquide apporte l'abaissement de viscosité indispensable à la mise en œuvre. D'autre part, la quantité de chaleur nécessaire à la « fusion », c'est-à-dire au passage du solide à l'état de liquide orienté, est moindre que celle que nécessite une vraie fusion d'un polymère semi-cristallin classique en un liquide désorienté vrai. Ceci est un avantage pour le refroidissement rapide à la mise en œuvre, et augmente la cadence de production.

■ LCP en tant que thermoplastiques auto-renforcés

Si le caractère cristal liquide est très marqué, on obtiendra l'équivalent de thermoplastiques excessivement chargés en fibrilles. La tendance à la décohésion est telle, que par filage on obtient des fibres incapables de supporter des contraintes de cisaillement.

Dans les pièces massives tous les problèmes de répartition des orientations locales que l'on connaît dans les thermoplastiques apparaissent de façon encore plus gênante (voir chapitre 3). Il est très difficile de dessiner un moule où la direction des écoulements soit maîtrisée durant tout le remplissage, de façon à obtenir le renforcement local optimal. Le bois présente cette propriété d'orientation optimale par rapport aux contraintes mécaniques que subit l'arbre, mais le menuisier doit choisir le fil de son bois pour ses réalisations.

Le remplissage en va-et-vient des moules a été proposé pour désorganiser macroscopiquement les orientations, ce qui diminue les décohésions mais ne répond pas à l'entière de la question (procédé GDS et procédé de l'Université Brunell en Grande-Bretagne). Pour la réalisation de tubes on a employé des filières tournant en sens contraire à l'intérieur et à l'extérieur, ce qui renforce la résistance circonférentielle sans trop nuire au module axial.

L'orientation en surface est génératrice de marbrures à éviter pour les pièces d'aspect. On y a pallié par l'adjonction de charges minérales pulvérulentes ou plaquettaires ; elles apportent une désorganisation suffisante pour améliorer l'homogénéité macroscopique des propriétés. Il faut noter que l'on augmente alors les propriétés dans le sens transversal sans modifier les propriétés axiales,

alors qu'en chargeant de fibres un thermoplastique on remonte les propriétés dans le sens parallèle à l'écoulement.

De ce qui précède il apparaît que c'est plutôt de l'excès d'orientation et de rigidité de la macromolécule qu'il faut se prémunir :

- pour éviter des températures de mise en œuvre excessives ;
- pour éviter des orientations préjudiciables à la tenue aux sollicitations qui ne sont pas purement uniaxiales.

On y arrive en choisissant pour les LCP des monomères comportant des « rotules » dans la chaîne principale ou portant des groupes latéraux encombrants qui empêchent les chaînes macromoléculaires voisines de se rapprocher trop. Tous ces produits relèvent plus ou moins de la classe des polyesters et des copolyesters amides tout aromatiques, ils en tirent le bénéfice d'une bonne tenue aux agressions chimiques.

1.3.5 Alliages de polymères

Le terme *alliage* dans le cas des polymères recouvre des notions variables selon les auteurs ; il est employé pour traduire le mot *alloy* de la littérature anglo-saxonne et devrait s'opposer au terme *mélange*, *blend* chez les Anglo-Saxons. Nous essaierons de maintenir la distinction entre :

- mélange miscible, c'est-à-dire pour lequel il n'y a pas de ségrégation entre macromolécules à leur échelle (0,01 μm), au moins dans un domaine de proportions des composants ;
- alliage, un mélange de polymères non miscibles mais où on a su, par des moyens physiques et chimiques, établir une morphologie des phases stable en jouant en général sur les interfaces. L'échelle de la dispersion est micronique.

■ Mélanges de polymères

Le but poursuivi en alliant des polymères est d'additionner les bonnes propriétés de deux produits sans conjuguer les mauvaises. On recherche les synergies positives. Par simple mélange de polymères sans précaution particulière, on a malheureusement affaire à des synergies négatives dues à une ségrégation grossière des macromolécules de natures différentes.

L'origine des difficultés est physique : les macromolécules ont une taille bien plus grande que les atomes ou les ions des compositions métalliques. Pour qu'il n'y ait pas ségrégation des macromolécules de natures différentes, une

condition nécessaire est que le système thermodynamique voit son enthalpie libre diminuer lors du mélange :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Dans le cas des chaînes à nombreux atomes, le terme entropique ΔS est très petit car le nombre de configurations est infiniment plus réduit que dans celui du mélange de petites molécules ou d'atomes.

Le terme *enthalpique* doit donc être négatif ou nul (mélange exothermique), ce qui est rare ; le plus souvent les forces de dispersion de London l'emportent. On connaît des exceptions plus remarquables que les mélanges des différents polyéthylènes entre eux, par exemple :

- PP/poly(butène-1) ;
- PVC/copolymère butadiène/acrylonitrile (NBR) ;
- PVC/polycaprolactone ;
- PS/poly(éther de phénylène) ;
- PS/poly(vinylméthyléther) ;
- PMMA/poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).

■ Alliages

Une façon de contourner la difficulté est de provoquer des miscibilités locales par l'introduction de tiers corps : comonomère dans l'homopolymère de base, ou un copolymère qui a de l'affinité pour l'un et l'autre polymère et qui se place aux interfaces. On joue sur la chimie propre au système :

- ce sera par exemple un « interéchange » dans le cas de polyesters, les éléments du PET vont se retrouver avec ceux du PBT par exemple dans les mêmes molécules ;
- un greffage par fixation sur une polyoléfine ou un polyamide de fonctions acide de l'acide maléique ;
- un greffage radiochimique.

On peut aussi polymériser des monomères dont a été gonflé un polymère de façon à produire des réseaux interpénétrés qui ne peuvent plus se dégager l'un de l'autre.

On modifie ainsi les tensions interfaciales. Cisaillement et élongation du mélange provoquent une dispersion fine si le rapport des viscosités des deux phases est adéquat. Lors d'une dispersion mécanique, surtout dans un champ

d'écoulement élongationnel, les filaments qui se forment éclatent en gouttes à la suite d'instabilités de surface. Il existe aussi des seuils de contrainte pour une déformation des gouttes qui ne sont pas les mêmes pour des mélanges de A dans B et de B dans A.

En choisissant le procédé (éléments mélangeurs et températures dans une extrudeuse bivis), on contrôle la taille et la morphologie interne des granulés qui conserveront assez bien la structure polyphasique à la suite de leur refusion et de la mise en forme dans le moule du fabricant de pièces, car la vitesse de coalescence des dispersions peut être rendue faible.

Remarquons que la dispersion d'une phase élastomère de taille micronique est à la base du renforcement au choc de nombreux polymères vitreux ou semi-cristallins sans trop diminuer leur rigidité.

On trouvera ci-dessous des exemples :

- le PS choc renforcé par des globules de polybutadiène greffés ;
- les ABS qui doivent leur résilience à une structure inhomogène du même type ;
- le polyamide 66 renforcé par des globules de caoutchouc EPR greffé de fonctions acide maléique ;
- les polyacétals renforcés choc par des polyuréthanes¹ ;
- les polycarbonates renforcés par des élastomères ;
- les polyépoxydes à globules de polybutadiène carboxylé (CTBN) qui précipitent dans la matrice au cours de sa polymérisation (cuisson) ;
- le polypropylène renforcé par la dispersion de copolymère de type EPR ;
- le PVC renforcé par l'addition d'élastomères acryliques ou acrylique-butadiène-styrène de même indice de réfraction que le PVC pour en conserver la transparence.

Plus récemment que pour les alliages précédents sont apparus des alliages qui ont pour composants principaux les polymères suivants : polyéthylène, polypropylène, ABS, polyamide 6 et 66, polyesters (PET, PBT), polycarbonate, PPO, polysulfones. À part les polysulfones, il s'agit de grands polymères d'ingénierie pour lesquels on développe des ensembles de propriétés supérieures à la moyenne de celles des composants.

1. On écrira uréthane, selon l'usage moderne, sous l'influence de l'anglais. En français on écrivait uréthanne avec deux n pour distinguer les alcanes (un seul n) des autres produits : dioxanne, furanne... qui ont maintenant perdu leur deuxième n.

1.4 Élasticité et viscoélasticité

1.4.1 Comportement élastique

Au-dessous de la transition vitreuse, les polymères amorphes ou semi-cristallins ont des comportements du même type. La partie semi-cristalline, d'une grande cohésion, est peu déformable sinon par les déformations des liaisons interatomiques. La partie inorganisée gouverne le comportement de l'ensemble. Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères amorphes ont un comportement de liquide très visqueux comme on le verra plus loin. Les polymères semi-cristallins, au contraire, peuvent dans certains cas subir des déformations importantes en détruisant partiellement les zones cristallines ; elles se reforment immédiatement à l'intérieur d'une autre forme macroscopique du solide, comme dans les étirages avec striction.

Comme il a été dit précédemment, des mouvements coopératifs peuvent se produire au voisinage de la transition vitreuse d'un polymère amorphe. La sollicitation mécanique de l'échantillon pour le déformer induit une réponse instantanée élastique, et en même temps un écoulement visqueux donc non récupérable. Une torsion alternative de fréquence imposée induit une réponse avec un décalage de phase. Le module mécanique de la réponse à la sollicitation est un module complexe G^* avec une partie en phase avec la sollicitation G' , c'est le module élastique, et un module en quadrature qui sera le module visqueux G'' . On peut tracer à fréquence fixée et température variable un diagramme de G' et G'' comme de G''/G' qui est la tangente de l'angle de perte δ (figure 1.7). La position du maximum de $\tan\delta$ est un repère de la transition vitreuse.

À une fréquence différente, la température du maximum observé de $\tan\delta$ est différente, elle augmente avec la fréquence. On peut l'expliquer en supposant que plus le temps donné à la matière pour se déformer est court, plus la vitesse de ses déplacements due à son agitation thermique doit être grande. De façon corrélative, à température fixée, la fréquence d'observation du maximum croît avec la température. Sauf pour la transition vitreuse, le logarithme de la fréquence du maximum d'amortissement des transitions secondaires est une fonction linéaire décroissante de l'inverse de la température absolue, c'est-à-dire que la fréquence suit une loi d'Arrhenius (figure 1.8). Les différentes droites représentatives convergent en un point unique. Dans ce système, la courbe – et non la droite – que suit le point représentatif de la transition vitreuse tend à rejoindre le même point.

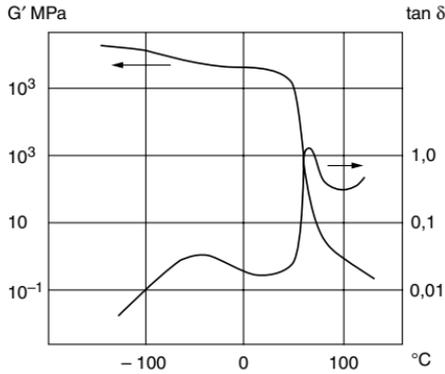


Figure 1.7 – Modules élastiques et tangente de l'angle de perte en fonction de la température.

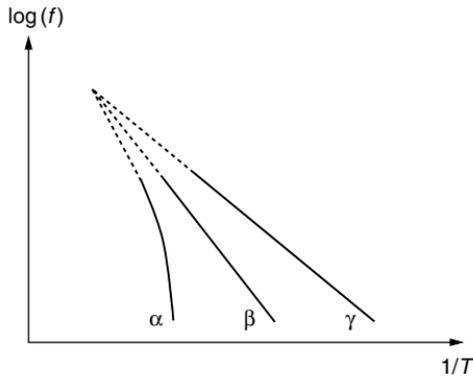


Figure 1.8 – Logarithme de la fréquence des transitions en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les graphes représentant G' , G'' , $\tan\delta$ sont appelés des *spectres mécaniques dynamiques*. La zone où $\tan\delta$ est élevée est une zone d'amortissement, l'énergie mécanique s'y transforme en chaleur. On repère le comportement thermo-mécanique en fonction de la température ou de la fréquence des sollicitations.

Il apparaît que, si on porte en abscisse le logarithme de la fréquence, les courbes obtenues à des températures différentes se superposent par des translations parallèles à l'axe des fréquences. D'où le concept d'une équivalence temps/température (figure 1.9). En expérimentant à des températures différentes, mais dans un domaine de fréquences fixé par les possibilités de la technique expérimentale utilisée, on obtient des arcs de courbe qui peuvent être raccordés par des translations parallèles à l'axe des fréquences (figure 1.10).

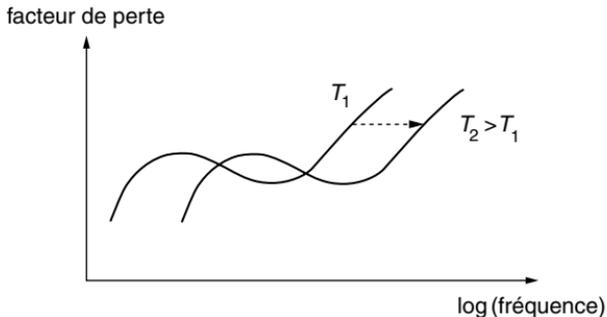


Figure 1.9 – Superposition fréquence/température pour le facteur de perte diélectrique.

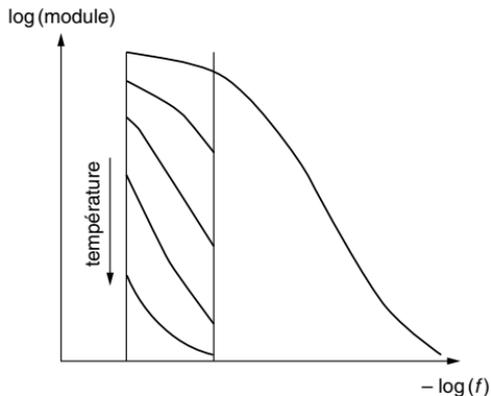


Figure 1.10 – Construction d'une courbe maîtresse.

On obtient une courbe maîtresse qui représente à une température donnée l'ensemble des résultats possibles dans un domaine de fréquences élargi. Comme on porte le logarithme des fréquences il suffit de changer le sens de l'axe pour lire les résultats en temps. Les fréquences très basses correspondent à des résultats que l'on obtiendrait par des mesures de fluage de longue durée. La température de transition dépend de la fréquence de sollicitation, en revanche la hauteur du plateau dynamique entre l'état vitreux et l'état de liquide vrai n'en dépend pas. La hauteur de ce plateau est une caractéristique importante des élastomères, elle en fixe la rigidité (figure 1.11). La zone de transition vitreuse est celle où les phénomènes d'amortissement sont les plus accentués.

1.4.2 Caractère viscoélastique des polymères

On vient de voir que le comportement d'un polymère à une sollicitation mécanique dépend, à une température donnée, de la vitesse de l'application de la contrainte, et que le résultat de l'application d'une contrainte fixe n'est pas nécessairement proportionnel à l'intensité de la contrainte. Au bout d'un temps suffisamment long on observera un module de fluage qui sera celui d'un module mesuré à temps court à une température supérieure. Cette double influence de la durée et de la température caractérise la viscoélasticité des polymères.

La viscoélasticité n'est pas réduite au domaine de la traversée de la transition vitreuse. Au-dessous de T_g on dit avoir affaire à un solide vitreux, au-dessus à un liquide (pour un polymère amorphe). Pour les semi-cristallins, le caractère de solide viscoélastique se maintient jusqu'au voisinage de la fusion. Dans un domaine étendu de températures au-dessus de T_g pour un amorphe, jusqu'à la fusion pour un semi-cristallin, la complaisance ne croît pas vite, il faut aller au-delà pour que le module s'effondre et que la viscosité diminue rapidement avec la température. Ce quasi-plateau est appelé le *plateau caoutchoutique* car la matière, bien que capable d'écoulement sous une contrainte, récupère une grande partie de sa déformation quand cesse la contrainte (figure 1.11). Les chaînes sont bien enchevêtrées, elles se déplacent difficilement les unes par rapport aux autres. Quand cesse la contrainte, les portions de chaînes étirées entre des nœuds, même non permanents, exercent une traction sur ces nœuds. Cette traction est le résultat de l'agitation thermique. Le phénomène est analogue à ce qui se passe pour un serpent étendu et fixé par ses extrémités : il s'agit et par-là exerce une traction sur les points de fixation. Pour le polymère l'agitation est proportionnelle à la

température absolue, elle tend à donner une forme plus ramassée de pelote, et toute déformation qui tend à modifier la forme moyenne de la pelote provoque une réaction proportionnelle à la température absolue. Cette force élastique est de nature entropique. La part du module d'élasticité des caoutchoucs polymères d'origine entropique croît avec la température. La part du module qui est liée à la dilatation thermique diminue comme pour les solides ordinaires.

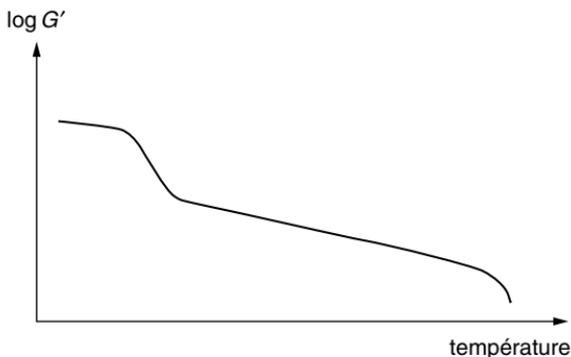


Figure 1.11 – Plateau caoutchoutique.

Pour expliquer l'étendue du plateau caoutchoutique il faut faire appel à la notion de temps de relaxation du matériau τ . Ce temps suit une loi de type Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Pour expliquer que le module décroît lentement le long du plateau caoutchoutique mais décroît rapidement au-delà, il faut que la matière présente un spectre de temps de relaxation. L'extrémité supérieure du plateau correspond à l'activation du temps τ le plus long. La température de l'extrémité du plateau est liée au processus moléculaire dont le temps caractéristique est le plus long, par exemple celui du désenchevêtrement de la portion de chaîne la

plus longue. On suppose ici qu'il s'agit de déformations faibles comme pour une sollicitation alternative. Pour les déformations importantes de polymères réticulés, on n'observe pas la chute terminale du module car la déformation est limitée, c'est le cas des élastomères vulcanisés par exemple. Le plateau caoutchoutique est important pour comprendre l'écoulement des thermoplastiques fondus mais il est essentiel pour les propriétés des élastomères. En effet c'est dans cette région qu'ils sont utilisés crus, c'est-à-dire non vulcanisés ; ils ne sont que des thermoplastiques ordinaires. On évite seulement de trop les chauffer pour ne pas déclencher la réticulation et donc le comportement d'un thermodurcissable. Cela implique que la viscosité du produit reste élevée et qu'on lui ajoute souvent des plastifiants (huiles). Après vulcanisation le plateau n'a plus de zone d'écoulement terminale, il est limité en température par la stabilité chimique de la formulation.

1.4.3 Modèles analogiques des comportements viscoélastiques

Pour modéliser le comportement viscoélastique on a recours aux modèles mécaniques de Maxwell et de Kelvin-Voigt. Ce sont des modèles où on fixe en série ou en parallèle des ressorts et des amortisseurs. Les ressorts sont parfaitement élastiques avec une raideur appropriée G ; les amortisseurs sont parfaitement visqueux, leur force de freinage est proportionnelle à la seule vitesse de déformation avec un coefficient η . Un ensemble série (figure 1.12) d'un ressort et d'un amortisseur (modèle de Maxwell) présente un temps de relaxation :

$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

Ce modèle représente assez bien les liquides viscoélastiques. Pour une mise en écoulement par un cisaillement constant, le ressort retarde la mise en écoulement ; quand cesse la contrainte, le ressort n'est plus sollicité et l'écoulement s'arrête immédiatement. Cette dissymétrie de comportement est remarquable ; pour un liquide ordinaire (newtonien) l'écoulement commence et cesse avec la contrainte de cisaillement. Par ailleurs, dans ce modèle, une déformation rapide (du ressort) se relaxe exponentiellement au cours du temps.

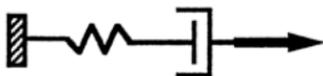


Figure 1.12 – Modèle de Maxwell.

Le modèle de Kelvin-Voigt utilise un ressort et un amortisseur en parallèle (figure 1.13). Il représente le solide viscoélastique. Soumis à une contrainte, l'ensemble ne se déforme qu'avec retard à cause de l'amortisseur, et quand cesse la contrainte, le retour à l'équilibre se fait aussi avec retard, le temps que le ressort change de longueur, car freiné par l'amortisseur. On généralise ce modèle à plusieurs des éléments précédents placés en série. Chaque élément présente un temps caractéristique τ .

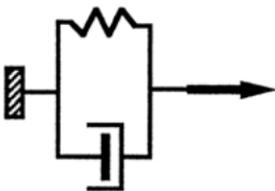


Figure 1.13 – Modèle de Kelvin-Voigt.

Les modèles composites sont possibles mais les liquides se distinguent par l'existence d'au moins un amortisseur en série. En pratique on a toujours affaire à un modèle composite, même pour les liquides, avec retard à la contrainte lors de la mise en écoulement et relaxation non immédiate de la contrainte quand cesse la déformation.

La description de l'effet cumulé de plusieurs sollicitations à des époques différentes obéit au principe de superposition de Boltzmann. Ce principe affirme que chaque sollicitation agit au cours des temps indépendamment des autres. À chaque instant l'effet observé est la somme des effets calculés pour chaque sollicitation pour la durée écoulée depuis l'instant de la mise en œuvre de cette sollicitation. Ce principe est très utile pour expliquer des comportements viscoélastiques à la suite d'histoires thermomécaniques complexes.

1.4.4 Cas des élastomères : réticulation et vulcanisation

■ Réticulation

Les caoutchoucs sont utilisés au-dessus de leur température de transition vitreuse ; d'après ce qui précède à la température ambiante, même si les mouvements sont plus ralentis qu'à haute température, les chaînes sont toujours capables de s'écouler les unes par rapport aux autres, c'est le mécanisme dit de *cold flow*. Pour supprimer cet écoulement, stabiliser la forme et l'élasticité du mélange, on réticule le caoutchouc. On réalise des ponts entre les chaînes, au taux d'environ un pont pour cent unités monomères.

■ Vulcanisation

La vulcanisation est une réticulation qui consiste à relier les chaînes par des ponts au soufre (figure 1.14). Cette opération nécessite la présence de doubles liaisons sur la chaîne. Plus on vulcanise, plus on supprime de degrés de liberté. Lorsque le taux de vulcanisation devient très important, on obtient l'*ébonite*, matériau très rigide qui s'apparente plus à un thermodurcissable qu'à un caoutchouc.

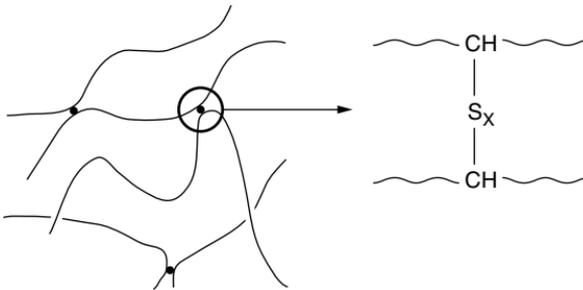


Figure 1.14 – Réseau de vulcanisation.

Le caoutchouc réticulé est donc composé de longues chaînes flexibles, mobiles, assemblées en un réseau, appelé *réseau de réticulation*. C'est cette structure qui est à l'origine de l'*élasticité caoutchoutique permanente*, propriété spécifique des élastomères.

1.5 Vieillessement physique

1.5.1 Description du phénomène

On constate qu'un échantillon de polymère amorphe abandonné à une température inférieure à T_g présente une augmentation spontanée de son module d'élasticité au cours du temps et que son volume diminue un peu. Comme il ne s'agit pas d'un polymère semi-cristallin, l'hypothèse d'une post-cristallisation est à rejeter. On a vu que le graphe qui représente le volume en fonction du temps, au cours d'un refroidissement linéaire uniforme, présente une cassure, un ralentissement, au passage de la transition vitreuse (voir figure 1.5). La position de la cassure dépend de la vitesse de refroidissement. Un séjour prolongé 10 à 20 K au-dessous de T_g permet de passer de la courbe supérieure, représentative d'un refroidissement rapide, à la courbe inférieure, représentative d'un refroidissement lent. Le passage à température constante d'une courbe à l'autre correspond à l'évolution spontanée signalée ci-dessus. Le réchauffement au-dessus de T_g , jusqu'à la température initiale de l'expérience de refroidissement permet de recommencer les opérations sur un échantillon qui a oublié son histoire thermique et qui a récupéré ses propriétés initiales. On donne au phénomène le nom de *vieillessement physique*, car il est une fonction du temps, mais il est possible de revenir à l'état initial sans modification de la nature chimique. Les modifications d'ordre chimique ne seraient pas effaçables par un simple chauffage au-dessus de T_g .

Au lieu de suivre le volume de l'échantillon et donc le coefficient d'expansion thermique, on peut suivre sa capacité calorifique à pression constante dans une expérience d'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui permet les mêmes observations sur un échantillon d'une dizaine de milligrammes (figure 1.15).

Il est intéressant de suivre l'évolution du signal lors du réchauffage avec ou sans vieillissement. Sans vieillissement, en réchauffant à la vitesse absolue du refroidissement, on décrit à l'envers le même graphe qu'au refroidissement. En réchauffant à une vitesse supérieure on dépassera la température où on devrait observer une remontée, la matière « ne suit pas », et ensuite on se rattrape en dépassant le niveau de la capacité calorifique du liquide. Les surfaces entre les deux courbes, avant et après le croisement, sont égales : l'énergie supplémentaire absorbée est restituée ensuite, les états initiaux et finaux étant les mêmes (figure 1.16).

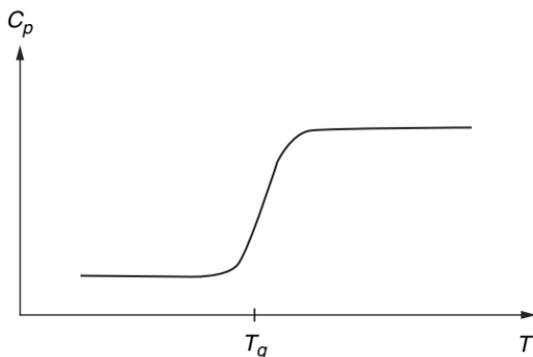


Figure 1.15 – Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p , autour de T_g .

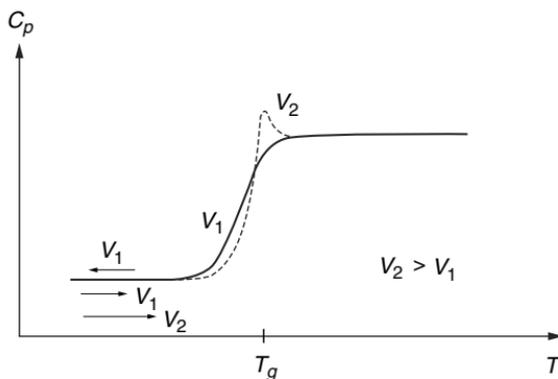


Figure 1.16 – Courbes de DSC : réchauffage à deux vitesses différentes.

En réchauffant, après vieillissement, à la vitesse absolue du refroidissement, on observe le même type de courbe que pour le réchauffage trop rapide décrit précédemment. La matière était dans un état qui aurait été obtenu par un refroidissement extrêmement lent. La surface de la remontée de courbe est ainsi une mesure du vieillissement.

1.5.2 Quantification du vieillissement

Des expériences de mesure du fluage en torsion au cours du temps ont permis d'analyser la cinétique de ces évolutions. L'échantillon est refroidi d'une température T_i initiale, supérieure à T_g , à laquelle il était dans un état d'équilibre, à une température $T_1 < T_g$. Après une période d'attente t_e , on effectue une expérience de fluage. On soumet donc l'échantillon à un couple de torsion petit par rapport à celui qui produirait immédiatement une déformation importante suivie de la rupture. On enregistre la déformation au cours du temps, le fluage en torsion. L'expérience est arrêtée après une durée nettement inférieure à t_e . Des échantillons identiques font l'objet d'expériences analogues mais pour lesquelles la durée de vieillissement t_e' est plus élevée. Les périodes de fluage utilisées sont toujours très inférieures à celles du vieillissement de façon à ce qu'on soit dans des conditions de vieillissement très peu différentes au début et à la fin de l'expérience de fluage. On peut ainsi séparer les deux effets. On constate que le fluage est d'autant moins important que la durée du vieillissement est plus grande, l'échantillon devient moins complaisant. Par ailleurs on trouve qu'en portant en abscisse le logarithme des temps, les arcs de courbe des expériences de fluage peuvent se superposer par des translations parallèles à l'axe des temps. Les différents arcs font partie d'une courbe maîtresse unique dont ils se déduisent par des translations que l'on notera $\log a$ (figure 1.17).

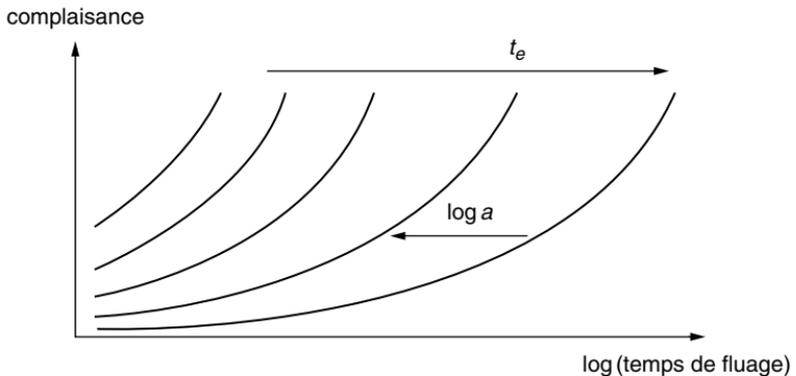


Figure 1.17 – Complaisance après des temps de vieillissements croissants.

Les mêmes expériences sont répétées à partir d'une température T_2 de vieillissement (et de fluage) différente. L'observation est la même, on obtient une courbe maîtresse. La différence est dans la vitesse de fluage qui est, en valeur absolue, plus élevée pour la température T la plus élevée. Il est remarquable que la forme des deux courbes maîtresses est la même (figure 1.18) et qu'il est possible de superposer les courbes par deux translations, l'une parallèle à l'axe des abscisses et l'autre par rapport à l'axe des ordonnées. L'allure du phénomène est conservée dans le champ des températures inférieures à T_g .

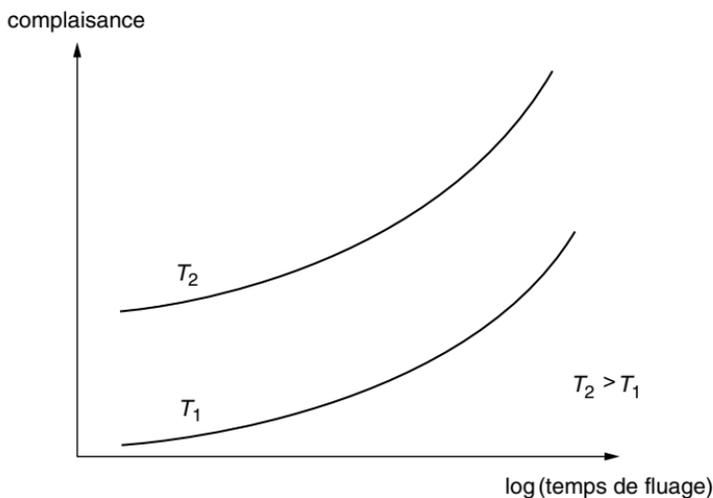


Figure 1.18 – Courbes maîtresses de compliance à des températures différentes.

Pour quantifier l'effet du vieillissement on porte en ordonnée sur un graphe la valeur de la translation

$$-\log a_T(t_e)$$

parallèle à l'axe des temps qui déduit de la courbe de référence la courbe de fluage après le vieillissement t_e à la température T . En abscisse on porte $\log(t_e)$.

Dans les conditions expérimentales décrites, les points s'alignent sur une droite de pente μ (figure 1.19). La valeur de μ est un repère de la vitesse relative de vieillissement à la température T . L'expérience indique que pour les polymères amorphes la valeur $\mu(T)$ reste peu inférieure à 1 pour une région importante du domaine de vieillissement, qui s'étend entre T_g et la température de la première transition sous-vitreuse. Très près de T_g , μ décroît très vite vers zéro puisque la matière se met à l'équilibre et ne saurait évoluer. En descendant vers la température T_β de la première transition sous-vitreuse, les processus responsables de l'évolution de la matière se gèlent progressivement et μ s'approche progressivement de zéro (figure 1.20).

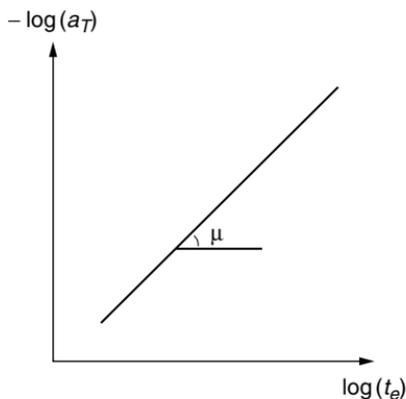


Figure 1.19 – Détermination de μ .

1.5.3 Cas des contraintes importantes

Ce qui est décrit à la section précédente supposait des contraintes faibles. Quand on s'approche de la contrainte qui produirait l'écoulement plastique du matériau, les valeurs de μ observées sont plus faibles. Un matériau vieilli peut même être « rajeuni » temporairement par l'application d'une contrainte forte. On a pu supposer que sous une contrainte forte les chaînes recevaient une énergie suffisante pour se déplacer et donc se trouver dans un état voisin de la transition vitreuse ; l'explication n'est pas certaine mais le fait expérimental est avéré.

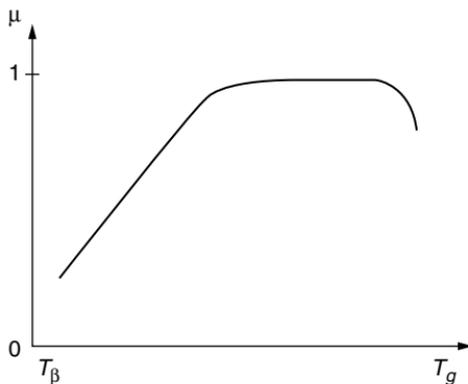


Figure 1.20 – Variation de μ avec la température.

1.5.4 Prise en compte du vieillissement

Le domaine de vieillissement important est celui où μ reste voisin de l'unité. Il est intéressant de remarquer que ce domaine est aussi celui de plus grande ductilité du matériau vitreux, comme si les mouvements moléculaires qui permettent la ductilité, donc de grandes déformations macroscopiques sans rupture, étaient aussi responsables du tassement qui se traduit par une moindre propension à fluer.

Le vieillissement physique n'est pas une particularité des polymères amorphes, les polymères semi-cristallins vieillissent aussi au voisinage de la transition vitreuse et même au-dessus, 40 °C pour le PP, pour lequel T_g est voisine de 0 °C. On pense que la transition des parties proches des cristallites est plus élevée car la mobilité des chaînes qui quittent la zone ordonnée est réduite. L'élévation de quelques K de la transition vitreuse est constatée pour des polymères semi-cristallins comparés à des échantillons de même type mais moins cristallisés. D'autre part, une élévation de T_g a été constatée pour des caoutchoucs de polyuréthane chargés, où certaines chaînes sont adsorbées sur la charge, donc moins mobiles.

Le vieillissement physique doit être pris en compte lors d'essais où on accélère artificiellement des processus en élevant la température. Cette façon de faire efface une partie de l'histoire de l'échantillon dont le vieillissement physique est supprimé. D'autre part, quand on essaie un échantillon sur une durée

longue, on observe à la fois l'influence de la durée sur le comportement au fluage mais aussi l'influence du vieillissement. On montre que la courbe de complaisance en coordonnées semi-logarithmiques, qui est d'abord une courbe à concavité positive, devient assez rapidement une droite, ce qui permet ensuite des extrapolations dans le temps d'un facteur 100. La condition est que μ soit voisin de 1 et reste au-dessus de 0,8 pendant des dizaines d'années, ce qui semble être le cas du PVC.

1.6 Matériaux complexes industriels

Les matériaux industriels comportent un ou des polymères de base auxquels on ajoute des substances organiques et inorganiques pour en modifier les comportements. Nous allons exposer les apports de ces additifs.

1.6.1 Charges minérales

Ce sont des poudres d'origine naturelle (carbonates, talc, mica, bentonites) dont la forme est plus ou moins sphérique ou qui présentent un facteur de forme (plaquettes de mica, montmorillonite, fibres d'amiante). D'autres sont synthétiques (poudres de silice amorphe, dioxyde de titane, billes de verre, fibres courtes de verre et de carbone). Ces dernières résultent de la coupure de fibres continues industrielles. La taille et la régularité de forme des charges sont assurées par la préparation industrielle. Les charges reçoivent des traitements de surface qui ont deux objectifs :

- la facilité de la mise en œuvre, c'est-à-dire la possibilité de les disperser et de les manipuler (ensimage des fibres) ;
- la modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère, cela pour que les efforts se transmettent bien entre la matrice polymère et la charge.

Les matériaux composites à fibres longues utilisent des fibres de verre, des fibres de carbone ou des fibres polymères de haut module (aramides, polyéthylène superiorienté).

Le rôle des charges est multiple. Il peut s'agir de remplir à moindre frais un volume, si la charge est beaucoup moins chère que le polymère, mais aussi de modifier le module, la dureté, la résistance à l'usure ; tous ces objectifs sont obtenus par l'addition de carbonate de calcium au PVC pour la fabrication de dalles de sol. La plupart des charges, sauf le carbone et les fibres polymères

– organiques –, ont une masse volumique plus de deux fois supérieure à celle des polymères organiques, ce qui augmente la masse volumique du matériau, et est gênant ou avantageux selon le but poursuivi.

Les charges ont toujours des modules mécaniques – traction, compression, flexion – supérieurs à ceux du polymère, le résultat est donc d'augmenter les modules du mélange si la cohésion est assurée à l'interface. Pour les fibres on montre qu'il existe une longueur critique, pour un diamètre donné, au-delà de laquelle on utilise pleinement toutes les possibilités de la résistance à la traction de la fibre ; la fibre se rompt avant que cède l'interface matrice/surface latérale de la fibre. Pour un teneur, en poids, de 20 à 30 %, le module de flexion du polymère est multiplié par trois ou quatre. Le rapport longueur/diamètre critique est de l'ordre de quelques dizaines, ce qui conduit pour des diamètres de l'ordre de la dizaine de micromètres à des longueurs critiques bien inférieures au millimètre. Les fibres courtes utilisées en renfort ont moins du millimètre, ce qui est nécessaire si elles doivent transiter avec le polymère par des orifices d'injection.

Dans les composites à hautes performances on assemble le maximum possible de fibres continues (70 % en volume), et le module de la pièce composite ne dépend guère du module de la matrice, mais pratiquement du seul module, très élevé, des fibres.

La résistance à la chaleur des charges est toujours très supérieure à celle du polymère. La faiblesse de l'interface peut provenir de l'hydrophilie de la charge, c'est le cas avec le verre. Le traitement de la charge est souvent spécifiquement adapté à la nature du polymère à renforcer. Il est courant de greffer des organosilanes sur des fibres de verre pour créer une couche intermédiaire qui diffusera dans la matrice pour s'y accrocher.

La distribution des orientations des charges, quand ces dernières présentent un facteur de forme, est importante pour l'isotropie des propriétés de la pièce. La nature de l'écoulement lors du remplissage d'un moule ou du passage dans une filière, oriente les fibres courtes ; c'est un phénomène difficile à maîtriser dans l'ensemble du volume d'une pièce.

Les charges augmentent le module du matériau solide dans tout le domaine des températures d'usage. Elles augmentent aussi la viscosité moyenne du matériau liquide et peuvent modifier le comportement viscoélastique. Elles diminuent le retrait après le moulage. C'est la direction moyenne de l'orientation des particules à facteur de forme qui compte, aussi les retraits d'une pièce peuvent-ils être anisotropes si les orientations le sont. Une charge sans facteur de forme n'a pas cet inconvénient mais elle est moins efficace pour augmenter le module de Young.

Certaines charges augmentent spécifiquement certaines propriétés. Les silices amorphes augmentent la résistance à la déchirure des caoutchoucs butyle, les noirs de carbone peuvent augmenter la dureté et la résistance à l'usure d'élastomères ; la taille des agrégats a une influence sur les phénomènes d'hystérésis lors de déformations cycliques et donc sur l'auto-échauffement. La nature chimique de la charge, sans traitement spécial, joue un rôle important :

- les silices amorphes sont particulièrement utilisées avec les silicones dont la chaîne principale composée d'atomes de silicium et d'oxygène $\text{a O a Si a O a Si a}$ a la même nature que la silice où chaque atome de silicium est lié à 4 atomes d'oxygène ;
- les noirs de carbone ont de l'affinité pour la chaîne carbonée des polyoléfinés et des polydiènes ; il n'est pas étonnant de les retrouver dans les compositions d'élastomères avec des fonctions essentielles.

Depuis quelques années on développe l'utilisation de charges dont les dimensions sont de l'ordre de dizaines de nanomètres. Le rapport surface/volume de ces « nanoparticules » est très élevé. Il s'ensuit des propriétés très particulières des composites obtenus. Les propriétés de la matrice polymère sont modifiées fortement pour des concentrations en poids de quelques pourcent, au lieu de dizaines de pourcent avec les charges classiques. La rigidité est augmentée avec très peu de perte en résilience, la perméabilité peut être fortement diminuée avec des nanoparticules plaquettaires. Le comportement au feu a pu également être fortement amélioré.

Le produit utilisé à une échelle industrielle commençante est la montmorillonite. Cet aluminosilicate naturel traité chimiquement (par exemple des ammoniums quaternaires) voit ses feuillets se séparer. Selon le niveau de traitement et l'intensité de mélangeage avec un polymère fondu, le polymère pénètre seulement entre les feuillets sans les séparer totalement ou bien les feuillets sont dispersés dans la matrice.

D'autres produits de synthèse sont à l'essai, comme les nanotubes de carbone. C'est le coût de fabrication, même pour des concentrations faibles de la charge, qui est le point d'achoppement.

On remarquera que les charges de taille nanométrique ne diffuseront pas la lumière visible et ne modifieront que peu la transparence.

1.6.2 Renforcement au choc

Au-dessous de la transition vitreuse, les polymères amorphes sont fragiles, bien que la ductilité soit loin d'être, pour certains, négligeable. La ductilité

est la plus grande pour ceux qui présentent une transition sous-vitreuse à une température très inférieure à T_g . C'est le cas du PC ou du PPO, ce n'est pas le cas du PMMA et du PS « cristal ». En créant dans la matrice de PS des nodules de 2 à 10 μm contenant du polybutadiène (de 2 à 10 % en poids par rapport au PS total), on diminue peu le module de flexion mais on augmente considérablement la résilience. Le greffage (fixation chimique) de nodules d'élastomères de taille appropriée sur une matrice fragile est le moyen le plus utilisé pour augmenter la résistance au choc d'un polymère tout en diminuant peu sa rigidité. La méthode est non seulement utilisée avec les polymères amorphes (PS, PMMA, PVC, résines époxy) mais aussi avec les semi-cristallins dont la transition vitreuse est voisine de la température ambiante (PP, PA 6 et PA 66).

Dans une série homogène, les polymères de poids moléculaire très élevé sont plus résilients que les autres et plus résistants à la fatigue. Cela se constate bien pour le PE linéaire de haute densité où les échantillons de masse molaire extrêmement élevée UHMW-PE ont une résistance hors du commun aux impacts répétés. On a noté précédemment la nécessité de dépasser une masse molaire minimale M_e pour accéder aux propriétés des polymères, il s'agit ici d'aller beaucoup plus loin.

1.6.3 Plastifiants

Des molécules de faible taille par rapport à celles des polymères peuvent s'y dissoudre et former une phase homogène avec les macromolécules. Le résultat, recherché ou non, est la diminution de la température T_g du mélange. Une loi de composition simple écrit une moyenne pondérée en masse de l'inverse des températures de transition vitreuse des composants (en températures absolues) :

$$\frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2} = \frac{w_1 + w_2}{T}$$

Comme la température T_g de vitrification de l'additif choisi est très basse, l'effet peut être important pour une quantité faible. Cette expression suppose bien sûr la miscibilité des deux composants. On ajoute ainsi des phtalates d'alcools lourds au PVC pour le rendre souple à l'ambiante, alors que sa température T_g est de l'ordre de 80 °C. On choisit des molécules plastifiantes de masse élevée pour diminuer leur tendance à quitter le polymère par exsudation ou vaporisation.

À l'opposé l'eau atmosphérique est réversiblement soluble jusqu'à 6 % dans les PA 6 et 66, elle provoque une baisse de 20 à 30 K de T_g . Une reprise d'eau de 1 à 2 % suffit pour diminuer le module de ces polyamides à l'ambiante, mais elle en diminue la fragilité !

Les formulations d'élastomères font un grand usage d'huiles comme plastifiants, les quantités ajoutées pouvant être très importantes (plusieurs centaines de pour-cent). Ces additions se font en même temps que celles de charges, ce qui modifie les propriétés mécaniques et le prix de revient. Les élastomères étant réticulés, les huiles provoquent le gonflement de la matrice mais non sa mise en solution (voir chapitre 2, § 2.2.3).

1.6.4 Additifs divers

On ajoute dans les formulations de matériaux plastiques des additifs divers pour :

- faciliter la mise en œuvre ;
- modifier la cristallisation ;
- changer le coefficient de frottement ;
- colorer le matériau dans la masse ;
- être plus conducteurs de l'électricité ;
- résister à la photolyse par les rayons ultraviolets ;
- mieux résister à la chaleur ;
- résister à l'oxydation ;
- brûler moins facilement.

Nous allons donner quelques exemples.

Des huiles pour faciliter le démoulage sont ajoutées au niveau de quelques pour-cent au PS « cristal ». D'autres huiles entrent dans la formulation des caoutchoucs. Des sels d'acides organiques facilitent la cristallisation du polyester PET. Les additifs de cristallisation favorisent des cristallites fines et nombreuses, d'où une plus grande homogénéité de la matière.

Les additifs antifriction seront soit du bisulfure de molybdène, soit de la poudre de graphite, soit encore du polytétrafluoréthylène (Téflon[®], Hostafon[®]).

L'addition de charges conductrices comme le graphite rendent antistatiques les polyoléfines. On a ajouté des molécules hydrophiles aux disques micro-sillons pour le même résultat. Pour augmenter encore la conductibilité et absorber le rayonnement électrique on a utilisé des fibres de nickel.

Les colorants sont des pigments minéraux comme le dioxyde de titane (blanc), ou des colorants organiques qui doivent résister à la chaleur de la mise en œuvre. Le noir de carbone est à la fois un colorant et l'un des meilleurs agents anti-UV.

Les antioxydants et les additifs chaleur sont des molécules organiques, telles que des capteurs de radicaux libres comme les phénols encombrés, les phosphites organiques, certaines amines, etc.

Les additifs anti-combustion génèrent des capteurs de radicaux libres en phase vapeur qui doivent arrêter les réactions en chaîne de la combustion. On trouve beaucoup de molécules chlorées ou bromées lourdes, mais elles présentent des inconvénients : elles peuvent produire, si l'incendie se développe, des dioxines toxiques, et dans tous les cas des fumées noires fruit d'une combustion incomplète. Il existe des cas particuliers surprenants comme l'usage de peroxydes solides – combustibles ! – qui arrêtent le départ d'incendie du PS en mousse, et le phosphore rouge – combustible ! – qui, enrobé de résine thermodurcissable, est un additif anti-feu pour les polyamides.

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

2 • PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

2.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la position de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques (températures de fusion, de transition vitreuse et de transition secondaire). On traite en général ensemble les propriétés dites mécaniques, sous-entendu à l'ambiante, et les propriétés thermomécaniques. Bien que les températures caractéristiques relèvent du domaine de la physique on traitera ici de leur mesure.

Les mesures effectuées en traction et en flexion établissent la valeur des modules dans la zone élastique, dans la zone élastique non linéaire, au-delà de la zone recouvrable et à la rupture.

Les mesures de résistance à l'impact s'exécutent à la température ambiante et à basse température, les appareillages d'impact essayant de simuler au mieux les différentes conditions pratiques des chocs.

Les mesures de la résistance à l'usure et de la dureté, empruntent aux techniques des métallurgistes.

La déformation au cours du temps sous une charge donnée est une mesure du fluage, elle est liée à la viscoélasticité et à l'équivalence temps/température ; la position de la transition vitreuse, en particulier pour les polymères semi-cristallins, est essentielle. Le positionnement de la première transition sous-vitreuse est également important.

À la limite des essais en fluage et de l'influence de la température on trouve les essais de déformation au cours d'un chauffage, qui donnent une bonne idée de la résistance du matériau à temps court mais à température élevée.

Il existe enfin des essais standard qui indiquent des températures acceptables en continu pour des usages mécaniques ou électriques, avec et sans choc.

2.1.1 Comportement à l'étirage

Les matériaux polymères thermoplastiques, même quand il ne s'agit pas d'élastomères, présentent souvent par rapport aux matériaux métalliques ou céramiques, une capacité de déformation considérable. Nous allons décrire dans ce qui suit les événements que l'on observe.

■ Paramètres pris en compte

La déformation qui est prise en compte dans la littérature technique est la déformation nominale ϵ_n , rapport de l'allongement mesuré ΔL à la longueur initiale L_0 . L'allongement vrai ϵ est en fait l'intégrale $\int \frac{dL}{L}$. La contrainte

prise en compte est soit la contrainte nominale σ_n , rapport de la force exercée sur l'éprouvette à la section initiale, soit la contrainte vraie σ qui rapporte la force à l'aire de la section de l'éprouvette après déformation. Même pour σ il y a deux façons de calculer : l'une prend en compte l'aire mesurée réellement sur l'éprouvette en cours de déformation, l'autre se contente de supposer que la matière ne change pas de volume, c'est-à-dire que le coefficient de Poisson vaut 0,5. Les élastomères vrais répondent souvent à ce critère, mais pour les thermoplastiques ce coefficient peut être inférieur (0,4 à 0,3), ce qui veut dire que les conditions de mesure et de calcul doivent être bien lues dans les normes.

Le fait que les déformations soient importantes pour les thermoplastiques, en particulier pour les matériaux non chargés, rend les considérations précédentes essentielles pour une interprétation correcte des données techniques publiées.

■ Déformation d'une éprouvette de section uniforme

Les mesures en compression sont rarement effectuées, ce sont les mesures en étirage qui sont le plus souvent données, car elles mettent en lumière les comportements particuliers des polymères.

Décrivons d'abord l'évolution de la contrainte nominale σ_n en fonction de la déformation nominale ϵ_n seule prise en compte dans tout ce qui suit (figure 2.1). Pour un allongement de quelques pour-cent, à une vitesse de

traction fixe donnée, la courbe représentative est d'abord une droite ; le retour à zéro de la contrainte se fait selon la même droite, le matériau a un comportement hookéen. Au-delà la pente de la courbe diminue, le module d'élasticité pour cette déformation est plus faible ; le retour élastique se superpose à la courbe des contraintes croissantes. Il se peut que la rupture intervienne à ce niveau.

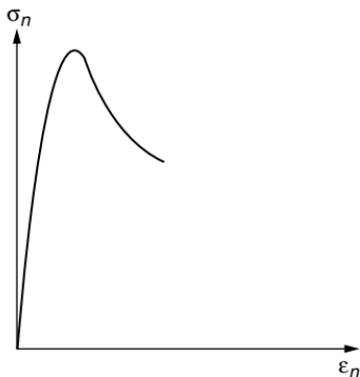


Figure 2.1 – Contrainte nominale en traction.

Si la rupture ne s'est pas produite, la courbe présente un maximum considéré comme l'écoulement plastique (*yield* en anglais). La contrainte nominale diminue, car on ne tient pas compte de la diminution de la section de l'éprouvette. Au-delà on peut assister, avant la rupture, à une remontée de la courbe due à un durcissement.

Les courbes enregistrées dépendent de la vitesse de traction (figure 2.2), qui est la vitesse de déplacement constante de la traverse de la machine de traction, et non une vitesse exponentielle croissante telle que le taux vrai $\dot{\epsilon}$ de déformation de l'éprouvette soit constant. Il apparaît donc que les résultats de mesure des modules et des allongements à la rupture doivent indiquer la longueur L_0 de l'éprouvette et la vitesse de la traverse de la machine.

Après l'écoulement plastique et avant l'éventuelle remontée, on peut observer, surtout avec les polymères semi-cristallins non chargés, que la section de l'éprouvette n'est plus homogène (figure 2.3). La section s'amincit sans rupture,

la partie amincie augmente de longueur jusqu'à occuper tout l'espace entre les mors de la machine de traction, une striction s'est propagée. L'écoulement de matière qui se produit aux deux extrémités de la zone de striction se fait avec orientation moléculaire importante du polymère.

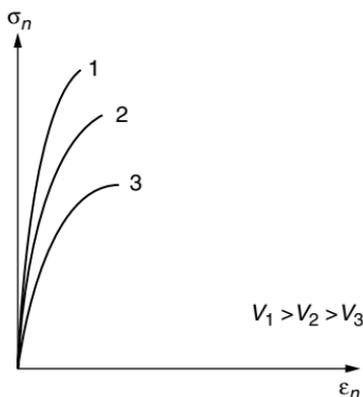


Figure 2.2 – Influence de la vitesse de traction.

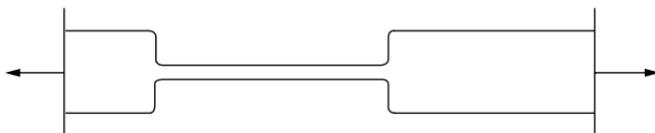


Figure 2.3 – Éprouvette en cours de striction.

Le matériau ainsi orienté présente un module plus élevé, conséquence de ce « durcissement » (*strain hardening* en anglais). Les polymères chargés ne présentent pas d'écoulement plastique, leur module est nettement plus élevé que celui des polymères non chargés. À taux égal, les fibres minérales, et encore plus les fibres de carbone de masse volumique plus faible et de module plus élevé, ont un effet plus important que les charges sans facteur de forme.

Si les essais précédents sont décrits dans un diagramme qui comporte en ordonnée la contrainte vraie σ , les courbes sont toujours croissantes et ne présentent pas de maximum absolu. Ce qui est attendu si le matériau ne s'adoucit pas et qu'il ne se crée pas de vides dans son volume. La création de vides n'est pas une hypothèse gratuite car il est des cas où se produisent des phénomènes de cavitation. La matière autour des vides peut se durcir par étirage, ce que l'on désigne sous le nom *craze*. Ces événements ne sauraient se produire dans une déformation en compression, c'est pour cela que les études en étirage sont plus complexes.

Il est classique de prendre en compte la construction de Considère pour décrire le diagramme (ϵ_n, σ) (figure 2.4) Elle consiste à tracer, depuis le point d'abscisse -1 de la déformation nominale, les tangentes à la courbe de traction. Le premier point de tangence Y, s'il existe, c'est-à-dire s'il n'y a pas eu rupture, correspond au seuil d'écoulement ; c'était le point à tangente horizontale dans le graphe (ϵ_n, σ_n) . Quand une deuxième tangente peut être tracée, au point S, la courbe se redresse au-delà et il y a durcissement. On montre qu'entre les abscisses de Y et S une striction stable peut se développer.

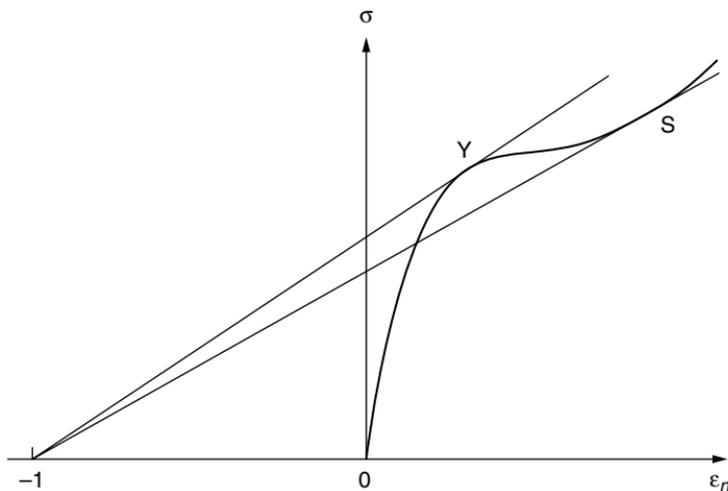


Figure 2.4 – Construction de Considère.

■ Recouvrance après déformation

La partie hookéenne de la déformation est immédiatement récupérable. La partie non linéaire mais élastique l'est aussi. À partir de l'écoulement plastique, on observe qu'une petite partie de la déformation est récupérée instantanément, sur une période plus longue une autre partie est récupérée, mais l'essentiel de la déformation reste acquise. Pour en récupérer la plus grande part il faut chauffer le matériau. Pour un polymère amorphe la recouvrance se produit autour de la transition vitreuse, par retour entropique des chaînes macromoléculaires vers un état équilibré. La recouvrance n'est pas nécessairement totale si les conditions de la déformation ont permis à certains nœuds entre chaînes thermoplastiques de se défaire.

Les polymères semi-cristallins, s'ils ont été déformés au-dessous de leur transition vitreuse, ont un comportement voisin des amorphes. C'est le cas des fibres textiles (polyamides, polyester) qui se rétractent bien au-dessous de leur point de fusion. Si la déformation a eu lieu au-dessus de la transition vitreuse, c'est le cas du polyéthylène par exemple, il faut s'approcher de la fusion pour que la relaxation se produise. Une éprouvette qui a subi une striction récupère assez bien sa taille initiale.

■ Cas des élastomères vulcanisés en extension uniaxiale

La contrainte nominale (force divisée par la section au repos de l'échantillon) est tracée en fonction de l'allongement (figure 2.5). La courbe a une forme non linéaire aux basses déformations. Elle se redresse fortement aux grandes déformations à l'approche de l'extensibilité limite des chaînes. En effet, lorsque les chaînes sont complètement étirées, la seule déformation possible réside dans l'extension des liaisons entre atomes et la distorsion des angles de valence, ce qui nécessite beaucoup d'énergie.

La cristallisation sous tension des chaînes provoque également un fort redressement (par exemple le caoutchouc naturel). Les contraintes mesurées dépendent de la vitesse de traction et de la température. Ces effets visco-élastiques sont accentués en mélanges chargés.

Les réseaux ne sont jamais parfaits. Des imperfections fragilisent le matériau. On peut citer :

- les *chaînes pendantes* : plus la masse moléculaire du caoutchouc est faible, plus il y a de chaînes pendantes qui ne transmettent pas les forces dans le matériau ;
- les *boucles* ;
- les *points de réticulation* inefficaces car non intégrés dans le réseau ;
- les *chaînes libres*.

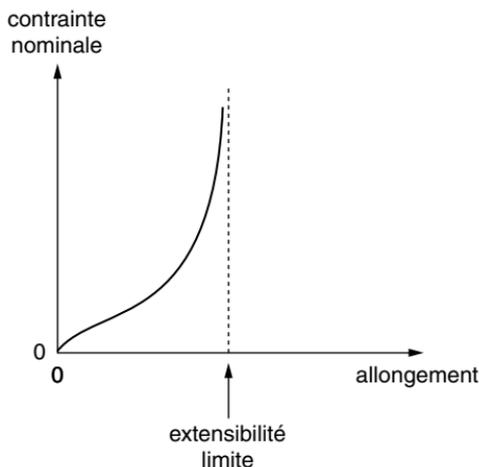


Figure 2.5 – Courbe contrainte/allongement en extension uniaxiale d'un caoutchouc réticulé. L'asymptote verticale de la courbe est due à l'extensibilité limite des chaînes.

Les chaînes de faible masse ont peu de chance d'être attachées au réseau. L'*extensibilité limite* est le rapport entre les dimensions de la chaîne complètement étirée et de la chaîne au repos. La chaîne est ici définie par deux points de réticulation consécutifs.

L'extensibilité limite est égale à :

$$\left(\frac{n}{C_{\infty}}\right)^{1/2}$$

où n est le nombre de liaisons d'une chaîne et C_{∞} le coefficient de déploiement de la chaîne.

La masse de la chaîne M_c est proportionnelle au nombre de liaisons n . On en déduit que l'extensibilité limite augmente avec n , donc augmente lorsque le nombre de ponts chimiques diminue. La réalité est plus complexe.

Les propriétés de rupture des caoutchoucs réticulés dépendent également de la température et de la vitesse de déformation. On parle d'*enveloppes de rupture*.

2.1.2 Comportement en flexion

Les essais en flexion se pratiquent soit en essai 3 points soit en essai 4 points. Les modules de flexion dépendent bien entendu de la présence et de la nature des charges. Ils sont souvent plus faciles à exécuter que les essais en traction quand la rigidité est élevée et l'allongement à la rupture très faible. C'est pour cette raison qu'on pratique en priorité ces essais sur les composites à matrice thermodurcissable fragile chargée de fibres de haut module. On constate que les modules de flexion sont en général numériquement un peu plus faibles que les modules de Young, mesurés en traction.

2.1.3 Mesure de la résistance à l'impact

Le principe est de solliciter très rapidement une éprouvette pour qu'elle casse et de mesurer l'énergie dissipée dans la rupture. Les essais standard les plus courants sont les essais Charpy et Izod. Il existe aussi d'autres essais moins standard dont nous donnerons quelques exemples.

■ Essais Charpy

Un barreau carré de taille normalisée est posé horizontalement entre deux enclumes, il est frappé par un impacteur animé d'un mouvement de pendule avec une énergie connue (figure 2.6).

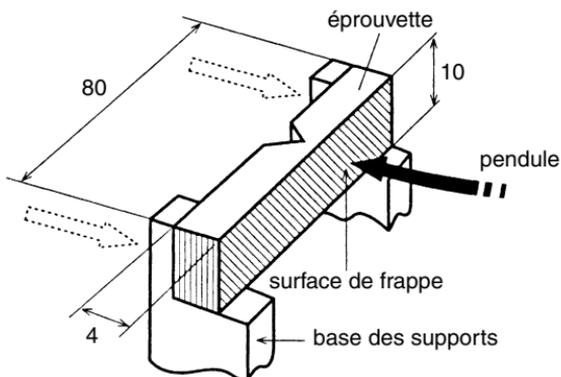


Figure 2.6 – Agencement expérimental et éprouvettes Charpy.

La remontée de l'impacteur après la rupture correspond à l'énergie non utilisée dans la rupture. On en déduit l'énergie utilisée qui est rapportée à l'aire de la section du barreau. Le résultat s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

Il y a deux essais Charpy : l'un est effectué sur le barreau tel qu'il est, l'autre est effectué sur un barreau entaillé pour fournir une amorce de rupture dans le plan vertical. La géométrie de l'entaille, le rayon de fond d'entaille en particulier, est normalisée, le résultat y étant extrêmement sensible.

La température de l'essai est en général de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais on le pratique également à -30 et $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

■ Essai Izod

Le principe de la mesure de l'énergie de rupture est le même que pour l'essai Charpy. On opère à l'ambiante ou à basse température, sur un barreau normalisé entaillé ou pas. La différence entre les deux essais est le système de fixation du barreau. Dans l'essai Izod le barreau est bloqué en position verticale (figure 2.7). Le résultat est exprimé en $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$ (rapport de l'énergie de rupture à l'épaisseur du barreau). On peut aussi l'exprimer en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ comme pour l'essai Charpy, afin qu'il soit plus facile à comparer à d'autres essais.

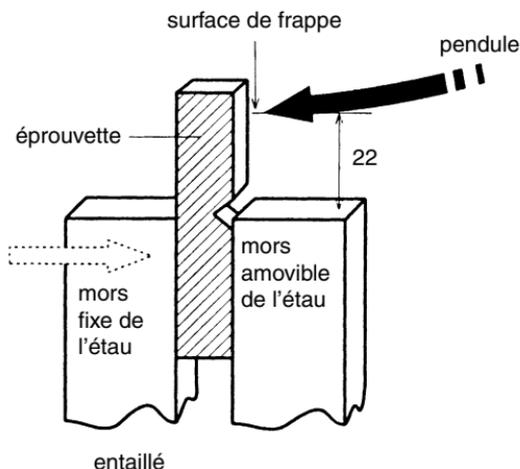


Figure 2.7 – Agencement expérimental Izod.

Approximativement le nombre qui exprime le résultat en $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$ est dix fois plus élevé que celui qui l'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

■ Autres essais de choc

Les essais Charpy et Izod peuvent être effectués à entaille inversée par rapport au sens du choc. On peut aussi fixer l'éprouvette au pendule de Charpy et la frapper sur une pièce fixe. De façon plus élaborée, on peut enregistrer l'effort sur la tête du mouton pendule et son déplacement. La courbe obtenue en enregistrement rapide, force/déplacement, enferme une aire proportionnelle à l'énergie absorbée au cours du choc. Cet agencement expérimental apporte plus de renseignements mais il n'est pas parfait. Ce que mesure le dispositif c'est le comportement de l'ensemble éprouvette-impacteur ; les vibrations propres du système y sont apparentes. Il a été trouvé qu'en introduisant une cale amortissante dans le système de capteurs les résultats sont différents.

Il existe des machines d'essai où on peut obtenir de grandes vitesses d'impact, les résultats sont encore différents. Enfin la matière peut être sollicitée par un poinçon ou par une torpille qui tombe sur une plaque ; la plaque peut être fixée à l'enclume qui la supporte par ses bords ou être libre ; le diamètre de la torpille peut être égal ou inférieur au trou dans l'enclume.

On voit que de très nombreux dispositifs ont été imaginés mais aucun ne permet d'atteindre à une propriété intrinsèque du matériau si la carte des contraintes et des vitesses de sollicitation dans tout le volume de l'éprouvette n'est pas connue. L'expérience indique que les échelles de valeurs obtenues dans les différents essais pour des matériaux différents ne sont même pas bien corrélées. Les essais de choc standard sur éprouvettes pour le choix d'un matériau ne dispensent jamais de vérifications sur les pièces complexes dans les conditions d'utilisation.

■ Caractéristiques de la résistance à la fracture

La rupture par un choc fait intervenir la propagation catastrophique (accélérée) de fissures. Le même résultat est obtenu lors de déformations lentes mais qui conduisent à la propagation de fissures. L'arsenal de la mécanique de la fracture mis au point pour les verres et les métaux a été utilisé pour les polymères ; des ouvrages traitent de cette question en détail. On retiendra que les matériaux polymères peuvent être caractérisés par l'énergie de création de surface à la fissure, ou taux critique de restitution d'énergie G_C , et par des facteurs critiques de concentration de contrainte K_{Ic} . Les conditions de mesure pour les sollicitations en ouverture symétrique, mode I, en ouverture

par cisaillement, mode II, et en ouverture dissymétrique, mode III, sont normalisés. Les résultats sont particulièrement recherchés pour la caractérisation des matrices de composites. Les unités de mesure sont :

- pour G_c , le $J.m^{-2}$,
- pour K_{Ic} , le $MPa.m^{1/2}$.

2.1.4 Résistance à la fatigue

Les essais de fatigue à la suite de sollicitations cycliques sont menés de trois façons :

- en traction à valeur moyenne nulle, c'est-à-dire par une alternance de tensions et de compressions dont les valeurs maximales ont des valeurs absolues égales ;
- en traction entre la tension nulle et une tension maximale ;
- en traction à valeur moyenne non nulle, c'est-à-dire quand on superpose une petite oscillation de la valeur de la traction autour d'une valeur moyenne élevée.

On remarquera que le troisième cas au moins fait intervenir une expérience de fluage à laquelle on superpose une fatigue cyclique. Le même type d'essai peut être mené en flexion.

Pour évaluer la résistance à la fatigue on porte en ordonnée la valeur absolue de la contrainte maximale et en abscisse le logarithme décimal du nombre de cycles avant l'observation de la rupture (courbes de Wöhler). Les courbes sont en général des droites de pente négative, c'est-à-dire que la durée de vie de l'éprouvette, exprimée en nombre de cycles, décroît pour des contraintes croissantes. Il est important de tenir compte de la température de l'échantillon, qui peut ne pas être celle de l'atmosphère de l'expérience, car le travail mécanique de l'objet, qui n'est pas parfaitement élastique, l'échauffe.

2.1.5 Fluage

Le fluage se mesure à charge constante, ce qui est un peu différent d'une contrainte constante. L'expérience consiste à mesurer une déformation au cours du temps, dont l'échelle est logarithmique. Dans ce système semi-logarithmique de coordonnées, on observe une augmentation linéaire de la déformation jusqu'à ce que se manifestent une nette augmentation et la rupture.

Pour des charges croissantes, les droites sont à peu près parallèles, mais la distance entre ces droites dépend du positionnement de la température de

l'expérience par rapport à la transition vitreuse. Pour des températures voisines de la première transition secondaire, le fluage est très diminué. Seuls les thermoplastiques semi-cristallins peuvent être utilisés au-dessus de la transition vitreuse, c'est souvent leur zone optimale d'emploi puisqu'ils sont alors tenaces avec un module relativement élevé, surtout en présence de charges. Cependant, en ce qui concerne le comportement au fluage, celui-ci est nettement plus important au-dessus qu'au-dessous de T_g . Aussi pour des applications où le fluage doit être réduit on doit n'utiliser ces thermoplastiques qu'au-dessous de la transition vitreuse, celle-ci pouvant être très éloignée au-dessous de la température maximale d'emploi en régime de contrainte alternée ou de courte durée. Une règle empirique constate que le rapport de la température de transition vitreuse à la température de fusion d'un semi-cristallin, exprimées en kelvins, est de deux tiers ou un peu plus faible. Ceci entraîne une distance importante entre les deux températures. Ainsi un polymère semi-cristallin à 50 % de cristallinité, fondant à 300 °C, renforcé de fibres de verre, pourra supporter d'être utilisé à 270 °C pour des périodes de dizaines de minutes, et pendant des heures à 250 °C. T_g sera de l'ordre de :

$$2/3(300 + 273) = 382 \text{ K} = 382 - 273 = 109 \text{ °C}$$

ce qui signifie que la tenue au fluage à long terme ne pourra s'envisager qu'au-dessous de 109 °C.

2.1.6 Essais thermomécaniques

Pour évaluer la résistance à des contraintes de courte durée en fonction de la température on a recours aux essais Vicat et HDT (température de déformation sous charge). Le principe des deux essais est de chauffer à une vitesse déterminée (1 à 2 K.min⁻¹) en soumettant l'échantillon à une charge. On arrête l'essai quand une certaine déformation a été atteinte et on note la température correspondante.

■ Températures de ramollissement Vicat

Une plaque de plusieurs millimètres d'épaisseur est plongée dans un bain qui est sans effet physique sur le polymère essayé, souvent une huile silicone. Une aiguille de section circulaire, d'aire 1 mm², appuie verticalement sur la plaque horizontale. L'aiguille est chargée par une masse voisine de 1 kg (poids de 10 N, Vicat A) ou de 5 kg (50 N, Vicat B). La température du bain d'huile

est élevée depuis l'ambiante à 50 ou 120 K.h^{-1} . On note la température à laquelle l'enfoncement est de 1 mm .

Il y donc quatre essais Vicat normalisés : A 50 et A 120, B 50 et B 120. Les températures Vicat A sont toujours supérieures aux températures Vicat B. L'origine de l'agencement de cet essai est dans l'industrie des ciments, d'où le nom Vicat.

Pour les polymères amorphes la température mesurée est voisine de T_g , elle est augmentée par la présence de charges. Les charges augmentent aussi le point de ramollissement Vicat des polymères semi-cristallins et le rapprochent du point de fusion.

■ Essais HDT (*heat distortion temperature*)

Dans ces essais un barreau de section carrée de $10 \times 10 \text{ mm}$ et de 120 mm de longueur repose horizontalement sur deux appuis distants de 100 mm . Il est soumis en son milieu à une charge qui provoque en surface une contrainte de $0,45 \text{ MPa}$ (HDT/B), de $1,8 \text{ MPa}$ (HDT/A) ou de 8 MPa (HDT/C). L'ensemble est plongé dans un bain analogue à celui des essais Vicat, dont la température est élevée depuis l'ambiante à 2 K.min^{-1} (120 K.h^{-1}). On note la température à laquelle se produit une déflexion de $0,32 \text{ mm}$. Bien entendu la température HDT/B est toujours supérieure à la température HDT/A.

Les charges, et surtout les fibres, augmentent notablement le niveau de la température en fin d'essai. C'est particulièrement net pour les polymères semi-cristallins pour lesquels on peut alors approcher à 10 K voire même parfois à 5 K de la température de fusion, si la cristallinité est élevée ; alors que pour le polymère vierge la valeur de HDT/A peut en être très éloignée. Ce résultat est donc bien différent des essais de fluage où la température T_g est une barrière. Pour des usages à haute température mais de courte durée, la mesure de HDT est très significative ; un exemple type est celui des circuits électroniques pour lesquels il est nécessaire de supporter sans déformation l'épreuve de la soudure, mais pour lesquels la température de service du circuit monté est bien inférieure.

2.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants.

2.2.1 Propriétés optiques

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est-à-dire l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible. Seuls les amorphes sans additifs de résilience élastomères ni charges minérales¹ peuvent être transparents ; il y a quelques exceptions où la nature chimique du renfort de choc a le même indice de réfraction que le polymère principal. On peut citer des copolymères MBS (poly[méthacrylate-*co*-butadiène-*co*-styrène]) de composition telle qu'ils aient l'indice du PVC des bouteilles qu'ils renforcent. Si certains groupes chimiques absorbent la lumière, une coloration apparaît, jaune d'abord, puis rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée croît. Des délocalisations des systèmes électroniques en sont la cause : groupes carbonyles C=O conjugués à des liaisons multiples voisines ou à des systèmes aromatiques. L'oxydation est une source de telles structures. On peut citer l'exemple du PVC dont la chaîne perd H et Cl en donnant des liaisons doubles conjuguées ; les polysulfones sont naturellement ambrées par délocalisation du système des électrons aromatiques. D'une façon générale tous les polymères oxydés jaunissent, une couleur qui modifie la teinte des produits artificiellement colorés par des pigments.

L'indice de réfraction dépend de la nature des atomes et des liaisons qui les relient. Comme pour tous les produits organiques on peut calculer par addition d'incrémentes la réfraction moléculaire R :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}$$

où n est l'indice de réfraction, D la masse volumique et M la masse molaire de l'ensemble pris en compte (A). Pratiquement les atomes lourds (Cl, Br, S, métaux de transition) et les liaisons multiples augmentent l'indice de réfraction. Cette propriété est utilisée pour réaliser des lentilles optiques plus légères que les verres minéraux.

L'absorption dans l'infrarouge ne dépend pour le polymère pur que de la nature des vibrations des atomes liés. La complexité des structures assure une absorption dans un spectre large, sauf pour une molécule simple comme

1. Voir cependant § 1.6.1, page 44.

le PE, qui a une importante fenêtre de transparence dans le proche infrarouge et qui ne protégera donc pas du gel par nuit claire !

2.2.2 Propriétés thermiques

La conductibilité thermique est faible, de l'ordre $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; les polymères sont des isolants. Les charges peuvent augmenter la conductibilité.

La capacité thermique à pression constante est de l'ordre du $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les variations importantes ne se manifestent que pour les semi-cristallins au passage de la fusion. Au delà on réchauffe un liquide. La transition vitreuse par elle-même n'absorbe pas d'énergie, au-delà c'est un liquide que l'on réchauffe. Toutes choses égales par ailleurs, il est donc plus facile de « fondre » un amorphe. Lors d'un moulage, donc, il est plus rapide de refroidir un amorphe qu'un semi-cristallin avec une conséquence sur la durée des cycles. Pour des températures identiques le moulage d'un polymère cristal liquide est également plus facile puisque la transition cristal liquide/solide est moins énergétique que la transition liquide/solide.

Le coefficient d'expansion linéique d'un polymère solide non chargé est toujours supérieur à $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et peut atteindre plusieurs unités 10^{-4} K^{-1} . Cependant pour des produits anisotropes, orientés, le coefficient d'expansion volumique reste le même alors que les coefficients longitudinaux et transversaux peuvent être très dissemblables, le coefficient longitudinal pouvant même s'annuler pour des polymères cristaux liquides très orientés. Les charges abaissent le coefficient volumique par effet de mélange mais aussi par l'adhérence du polymère à la charge. Une plaque de bismaléimide très réticulé, armée de tissus de verre, a un coefficient d'expansion linéique de $3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, parallèlement aux tissus, ce qui est à peine deux fois le coefficient du cuivre, d'où des applications dans les circuits électroniques multicouches.

2.2.3 Perméants et solvants

■ Reprise d'humidité

La nature chimique du polymère est le facteur essentiel. Des fonctions chimiques polaires susceptibles de former des liaisons hydrogène avec l'eau rendent hydrophiles les polyamides. La fonction amide joue le rôle de piège à humidité. En revanche la chaîne hydrocarbure est hydrophobe – cas de toutes les polyoléfinés –, aussi les polyamides sont-ils d'autant moins sensibles à l'humidité que la teneur en fonctions amide est faible : PA 11 et 12 comparées

aux PA 46, 6 et 66. De même les polyéthers sont de moins en moins hydrophiles dans la série des chaînons :



oxyde d'éthylène > oxyde de propylène > oxyde de butylène

Les données précédentes sont strictement vraies pour les polymères amorphes. Les semi-cristallins n'admettent pas de molécule d'eau dans le réseau, seule la partie amorphe est gonflée. Aussi faut-il très longtemps pour que la saturation soit atteinte et les normes indiquent toujours la durée, la forme de l'éprouvette et, dans l'air, l'humidité relative de l'atmosphère. À 100 % seulement on peut égaler l'action de l'eau liquide. Un polymère très cristallin (PA 4,6) peut résister, pour un temps, beaucoup mieux qu'un amorphe de structure moins hydrophile.

■ Mise en solution et solubilité

La mise en solution suppose que les chaînes macromoléculaires ont été séparées et sont entourées de molécules de solvants pour lesquelles les éléments de la chaîne ont plus d'affinité que pour eux-mêmes. Avant d'arriver à ce résultat, il faut séparer les éléments et donc gonfler le solide. On se placera de préférence au voisinage de la transition vitreuse, surtout avec un polymère semi-cristallin. Dès que du solvant pénètre il abaisse la température de transition du mélange (plastifiants, voir chapitre 1, § 1.6.3) et le phénomène s'accélère.

Macroscopiquement, pour dissoudre le matériau, il est plus avantageux d'avoir une surface de polymère maximale, donc d'attaquer une poudre. Le volume de solvant doit être grand. Ajouter le solvant à la poudre est voué à l'échec car il se formera immédiatement un gel à travers lequel la diffusion sera très lente.

Les enchevêtrements dans les solutions peu diluées sont très importants, et le comportement rappelle celui du polymère fondu au plateau caoutchoutique. La viscosité des solutions de polymères est très élevée.

Il est nécessaire que le polymère ne soit pas réticulé pour pouvoir donner une solution. Dans le cas contraire les molécules de solvants ne peuvent qu'entourer les portions de chaîne sans pouvoir les séparer totalement. On obtient un gel dont le taux de gonflement est d'autant plus grand que le taux

de réticulation est plus faible. Seules les portions non réticulées peuvent être extraites vers la solution.

■ Fissuration sous contrainte ou *stress cracking*

À la frontière des propriétés physiques, mécaniques et chimiques se situe le phénomène de fissuration sous tension. Beaucoup de matériaux plastiques se rompent rapidement quand ils sont soumis à une contrainte externe ou interne – tensions dues au refroidissement inhomogène – en présence de certains liquides. Les agents tensioactifs aqueux agissent sur les polyoléfines semi-cristallines, les solvants éthers et cétones agissent sur le polycarbonate et les polysulfones... Il est difficile de prévoir a priori ces effets. Le fait certain est qu'une contrainte et une amorce de fissure sont nécessaires. Ce phénomène a des incidences techniques majeures, il conditionne l'emploi d'un matériau en présence d'autre chose que l'air gazeux et l'eau pure.

■ Viscosité des solutions diluées

Les solutions diluées, faciles à manipuler, sont des solutions à quelques pour-cent. Les molécules de polymères prennent la forme de pelotes étendues qui s'interpénètrent ; les solutions quasi idéales supposent que les pelotes ne s'interpénètrent pas. La taille hydrodynamique de la pelote dépend de la « qualité » du solvant – nature chimique et température. Dans un champ d'écoulement non homogène, le solvant entraîne des points différents d'une pelote à des vitesses différentes, ce qui provoque sa rotation sur elle-même, d'où un travail supplémentaire des forces de frottement entre le solvant et la macromolécule. Il y a une augmentation de la consommation d'énergie du système qui se traduit par une augmentation de la viscosité. En désignant par η_0 la viscosité du solvant et par η la viscosité de la solution, l'accroissement relatif de viscosité (ou viscosité spécifique)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

est en première approximation proportionnel à la quantité de polymère dissous, donc à sa concentration c , et à la taille de la pelote qui dépend de la masse molaire ; elle dépend pour une moindre part de la structure ramifiée de la chaîne.

La mesure de la viscosité en solution des polymères est à la base de la mesure de la masse molaire viscosimétrique M_v , qui est facile à obtenir pour les thermoplastiques non chargés. L'accroissement relatif de la viscosité du solvant est mesuré par la comparaison des temps d'écoulement du solvant pur et de la solution à travers un capillaire. Les normes fixent les conditions pour que les conditions de la mesure soient physiquement les bonnes : nature du solvant, température, volume du viscosimètre, diamètre et longueur du capillaire.

La viscosité spécifique η_{sp} est mesurée à partir du temps d'écoulement du solvant pur t_0 et de celui d'un même volume de solution, t :

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

accroissement que l'on rapporte à la concentration $\frac{\eta_{sp}}{c}$, pour évaluer l'effet de la masse molaire.

Cette quantité est un repère de la masse molaire appelé *indice de viscosité* (IV) et défini dans les normes pour une valeur précise de la concentration c (0,5 g pour 100 ml par exemple). On remarquera que l'indice de viscosité a la dimension de l'inverse d'une concentration.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ n'est pas vraiment une constante mais on peut, dans un certain domaine de concentration, observer sa variation linéaire – croissante – avec la concentration ; c'est dans ce domaine qu'est choisie la valeur utilisée pour définir l'indice de viscosité. L'extrapolation linéaire à concentration nulle définit la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui, pour un couple polymère-solvant donné, est liée à la masse molaire par une relation de la forme :

$$[\eta] = K(M_v)^\alpha$$

Le volume hydrodynamique en solution d'une chaîne est proportionnel au produit $[\eta]M$.

On trouve dans la littérature technique un repère de la masse molaire viscosimétrique un peu différent de l'indice de viscosité : c'est la viscosité inhérente η_{inh} définie comme le logarithme népérien de la viscosité relative

$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$, divisé par la concentration.

η_{inh} est aussi une fonction linéaire de la concentration, comme l'indice de viscosité, mais légèrement décroissante. La viscosité inhérente est en général moins sensible à la valeur de la concentration que l'indice de viscosité. Elle s'extrapole à la même viscosité intrinsèque à concentration nulle. La figure 2.8 schématise les variations de l'indice de viscosité et de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. L'expérience montre que le domaine de linéarité pratique est celui pour lequel la viscosité spécifique est comprise entre 0,1 et 2, ou plus sûrement entre 0,2 et 1,5 (3^e graphe de la figure 2.8).

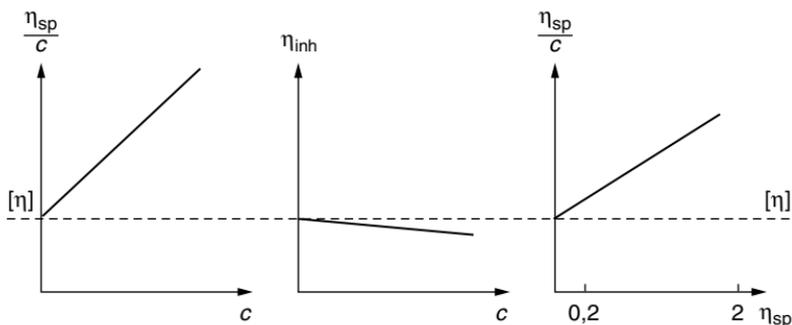


Figure 2.8 – Indice de viscosité et viscosité inhérente en fonction de la concentration c .

■ Perméabilité

La perméabilité fait intervenir le produit de deux facteurs, la solubilité du perméant dans le polymère et la vitesse de diffusion. La solubilité dépend de la structure chimique – c'est le cas décrit pour l'eau dans la reprise d'humidité – et de l'état physique amorphe ou cristallin. Une chaîne apolaire comme celle du polyéthylène ou du caoutchouc naturel sera imperméable à l'eau, l'alcool, l'acétone, mais perméable aux hydrocarbures. Un caoutchouc nitrile ou un fluoré, polaires, résisteront au contraire aux hydrocarbures.

La température est un facteur d'accélération. Sans modification de la matière la progression du perméant suit une loi de Fick et l'avance est proportionnelle à la racine carrée du temps. Le débit d'une membrane atteint un régime

permanent qui ne dépend, à une température donnée, que de la différence des concentrations des deux côtés de la membrane et de la température. Le perméant saute de trou moléculaire en trou à l'occasion des petits mouvements locaux de la chaîne au-dessous de sa transition vitreuse. Pour un élastomère vulcanisé, au-dessus de sa transition vitreuse, ce qui est son domaine normal d'utilisation, les phénomènes sont les mêmes.

Dans bien des cas le perméant modifie l'état de la matière qui « gonfle », ce qui augmente la quantité de perméant soluble ; le gonflement de la partie amorphe abaisse T_g et cela peut provoquer pour un semi-cristallin un début de désagrégation de la partie cristalline. Les gaz loin de leurs conditions de liquéfaction sont les moins actifs. Plus la molécule est grosse, plus la perméation est lente, mais ce raisonnement ne tient pas compte de l'effet de la solubilité avec des gaz polaires comme CO_2 ou H_2S .

Il faut de plus distinguer le liquide et la vapeur. Un cas bien connu est celui des élastomères polysiloxanes (silicones), que la vapeur d'eau traverse très facilement à cause de l'hydrophilie et de la mobilité de la chaîne $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, alors que l'eau liquide ruisselle sans mouiller la surface qui est composée de $-\text{CH}_3$ hydrophobes.

Un matériau inhomogène a un comportement particulier. Les charges sont imperméables, elles diminuent le volume accessible à la perméation. Il existe des matériaux polyphasiques à deux polymères, le second beaucoup plus imperméable que le premier et disposé dans la masse en feuillets. Le perméant doit pratiquement contourner les feuillets imperméables, ce qui augmente le trajet et donc l'imperméabilité à épaisseur donnée (voir l'alliage polyéthylène-polyamide, chapitre 6, § 6.6.2, et les hydrocarbures).

La mesure de la perméabilité aux gaz et vapeurs fait l'objet de normes qui ne donnent pas nécessairement des classements comparables pour des cas particuliers. Le débit de la membrane ou du film peut ne pas être inversement proportionnel à l'épaisseur quelle qu'elle soit. Avec l'eau il n'est pas équivalent de mesurer le débit provoqué au contact de l'eau liquide ou au contact d'une atmosphère humide. Il faut donc être prudent dans l'interprétation.

2.2.4 Propriétés électriques

■ Propriétés diélectriques

Les polymères organiques sont en général des isolants que des charges conductrices percolantes peuvent rendre conducteurs : graphite en poudre ou en fibres, fibres de nickel. La conductibilité en surface, faible, mais suffisante

pour assurer un écoulement des charges électriques, est obtenue par des additifs, dits *antistatiques*, souvent des substances organiques hydrophiles.

La permittivité dépend de la structure chimique, et les groupements polaires, ou polarisables, augmentent la permittivité. Les variations du champ électrique alternatif provoquent des mouvements moléculaires et une consommation d'énergie transformée en chaleur et qui se traduit par une perte diélectrique. Ces pertes dépendent de la fréquence et sont redevables de l'application du principe de l'équivalence temps/température. Les meilleurs produits pour les applications de supports de circuits ont les permittivités les plus faibles de l'ordre de 2,5 et des pertes diélectriques de l'ordre de quelque 10^{-4} , le plus important pour les applications étant que cette perte varie le moins possible avec la fréquence.

■ Résistivité

Elle peut varier, en surface surtout, avec la prise d'humidité. Elle se situe en général entre 10^{-13} et 10^{-16} $\Omega \cdot \text{cm}$; les valeurs de la résistance spécifique superficielle en ohms sont 10 fois plus faibles. Elles peuvent être anisotropes pour certains thermoplastiques semi-cristallins orientés.

■ Claquages et résistance au cheminement de l'arc

La rigidité diélectrique dépend de l'épaisseur de l'échantillon; sous 1 mm la tension de claquage dans l'air est de quelques kilovolts, jusqu'à 40 kV. Elle est différente, et un peu plus élevée, dans les huiles de transformateur ou d'imprégnation des condensateurs.

Pour l'application dans les isolateurs, une grandeur importante est la résistance au cheminement de l'arc. Quand la surface du matériau est au contact d'un arc électrique souvent allumé par l'existence d'impuretés déposées sur la surface, le polymère peut brûler en charbonnant ou se décomposer en donnant des produits volatils. Ce dernier cas est le plus favorable. Les polymères aromatiques, qui se décomposent en donnant du carbone graphitique, se comportent le moins bien. Les méthodes d'essai utilisent deux électrodes au contact de la surface du matériau sur lequel goutte de l'eau, et on fait croître la tension par incréments de 25 V jusqu'à l'allumage de l'arc. On durcit l'essai en faisant couler des gouttes d'une solution saline conductrice, la tension d'allumage est bien entendu plus faible. La tension d'essai maximale est de 600 V. On constate que la formulation du matériau a une influence sur le résultat, en particulier la présence de fibres de verre qui n'agit pas toujours dans le même sens suivant les polymères et les formulations.

Dans les isolants de câbles électriques au polyéthylène, pour la haute tension, on observe la formation au cours du temps d'arborescences conductrices du courant. L'humidité joue un rôle et, semble-t-il, la pureté de la résine. C'est un facteur techniquement important en électrotechnique.

2.3 Propriétés chimiques

Le comportement chimique du matériau dépend en grande partie de la nature chimique de la partie polymère mais aussi de son accessibilité aux agents extérieurs. Il faut donc garder en mémoire tout ce qui a été dit sur les propriétés physiques. On traitera dans ce qui suit de l'action des produits chimiques sur le matériau solide, puis du comportement au feu qui est une attaque chimique à température élevée par l'air. On notera que la distinction entre mise en solution et attaque chimique est théoriquement claire, une solution devant laisser intacte la structure chimique du produit. Cependant des réactifs utilisés comme solvants peuvent être des agents de l'attaque chimique. Ainsi les acides formique ou chloracétique, qui dissolvent le PA 66, commencent par mettre en jeu une liaison hydrogène avec les fonctions amide ; à température plus élevée ils peuvent provoquer la rupture de liaisons et donc dégrader le polymère chimiquement.

2.3.1 Quelques repères

Les polyoléfines et les élastomères de dioléfines ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène, ils ne sont pas susceptibles d'attaque par les acides et les bases. Ils ne seront vulnérables qu'aux oxydants puissants. Les doubles liaisons des élastomères de polydiènes sont plus faciles à oxyder en particulier par l'ozone, ils nécessitent une protection particulière eu égard au grand nombre de ces liaisons dans ce type de matériau sensible au vieillissement. À chaud l'oxygène attaque les chaînes, et des antioxydants sont toujours ajoutés aux formulations, ne serait-ce que pour résister aux conditions de la mise en œuvre en fondu. Les hydrogènes fixés sur les cycles aromatiques sont assez inertes.

Les chaînes chlorées (PVC, PVDC, polychloroprène) sont peu oxydables mais peuvent être hydrolysées par les bases alcalines fortes. Les acides sont sans effet. Les analogues fluorés (PTFE, FEP, PVDF, ETFE, PFA) sont particulièrement résistants aux acides, aux bases et aux oxydants à cause de la stabilité de la liaison C-F .

Les polyamides, par la fonction amide, sont sensibles à l'hydrolyse par les alcalis et les amines. Les acides forts (HCl humide) sont aussi à éviter, mais le sulfurique à 96 % est un solvant comme les phénols purs. La fonction imide des polyimides est aussi hydrolysée par les bases alcalines.

Les polyester sont hydrolysés par les bases alcalines. L'eau bouillante est aussi un agent d'hydrolyse et, de fait, peu de polymères lui résistent longtemps. Les esters étant hydrolysables, les polyacrylates le sont, les fonctions ester latérales étant dégradées en fonctions alcool Ca OH .

Les rayonnements ionisants provoquent la rupture « homolytique » des liaisons chimiques, c'est-à-dire qu'elles font apparaître des radicaux libres, très réactifs. Ceux-ci réagissent et provoquent des réticulations ou des réarrangements moléculaires, parfois avec départ de petites molécules (l'hydrogène par exemple avec des polyoléfines). Dans la pratique l'atmosphère est l'air qui diffuse dans la matière solide, et les radicaux libres réagissent très vite avec l'oxygène. C'est l'origine de la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes suivie d'une cascade d'événements chimiques peu favorables à l'intégrité du matériau. Les couches extérieures sont attaquées en priorité. Les macromolécules aromatiques sont généralement plus résistantes que les molécules aliphatiques. Le polytétrafluoréthylène, particulièrement inerte chimiquement, est cependant sensible aux rayonnements ionisants.

Les rayons ultraviolets, en présence de l'oxygène de l'air, conduisent aussi à des oxydations destructrices. Les formulations contiennent très souvent des agents de protection spécifiques. Ils interrompent les réactions en chaîne et capturent le site actif. Le noir de carbone est particulièrement efficace pour cet usage. On notera que les polymères fluorés sont très peu sensibles à l'action des ultraviolets.

L'attaque par les micro-organismes est sensible même à la température ordinaire, il s'agit souvent d'hydrolyse. La catalyse enzymatique a des performances redoutables, et on a pu constater que des gaines de câbles en polyéthylène pouvaient être attaquées. Ces phénomènes sont essentiels à comprendre pour le comportement à long terme de « déchets » plastiques dans l'environnement.

2.3.2 Matériaux polymères et feu

■ Comportements au feu

À la chaleur, les thermoplastiques fondent, et les thermodurcissables peuvent se décomposer sans fondre mais en émettant des vapeurs ou des liquides inflammables. La flamme peut se propager à la surface du matériau (PS

expansé) ou fondre en laissant tomber des gouttes enflammées. Les charges incombustibles peuvent rendre plus difficile la combustion. Moins il y a d'oxygène dans l'atmosphère, moins la combustion est aisée. Les polymères brûlent souvent de façon incomplète, en émettant des fumées grasses (carbone). Les polymères qui contiennent des atomes de chlore libèrent du gaz chlorhydrique humide (très corrosif) et de petites quantités de produits organochlorés.

Les additifs anti-feu ont pour rôle d'arrêter la propagation de la combustion. La combustion est amorcée par la chaleur mais on peut la retarder. Le comportement d'une composition qui ne propage pas le feu par elle-même n'est pas nécessairement sans danger. Dans un incendie entretenu par des combustibles les autres matériaux sont pyrolysés et peuvent dégager des substances nocives et des fumées.

■ Tests normalisés

□ Principes généraux

Les tests normalisés essayent de donner une idée du comportement d'un matériau dans une situation simple, reproductible et qui prend en compte un aspect du comportement lors d'un sinistre véritable. Lors d'un sinistre particulier, de nombreux paramètres sont à prendre en compte ; la modélisation et le calcul représentent une tâche compliquée qui relève de toutes les techniques du génie chimique. Les tests normalisés ne prennent le plus souvent en compte qu'un matériau à la fois et dans une configuration qui est celle d'une petite cellule de l'espace qu'un calcul de génie chimique prendrait en compte. Les tests normalisés vont mesurer des paramètres qui, suivant l'expérience accumulée des pompiers, sont importants dans le déclenchement, la propagation et l'ambiance des incendies. Le déclenchement nécessite une source de chaleur qui sera soit une flamme, soit une source radiante plus une flamme dite pilote dont le rôle est de maîtriser le début des événements rapides. La facilité de la combustion peut être évaluée par la concentration minimale d'oxygène pour que la flamme pilote fasse démarrer le feu de la matière.

La propagation du feu sur un échantillon dépend de la position du foyer par rapport à la partie qui ne brûle pas encore. La propagation à d'autres éléments combustibles dépend aussi de la facilité avec laquelle la matière fond et laisse tomber des gouttes enflammées.

L'ambiance de l'incendie est un facteur à prendre en compte pour pouvoir le combattre d'une part et pouvoir le fuir d'autre part : on va prendre en compte l'émission de fumées opaques.

La nature des produits volatils émis conditionne la toxicité de l'atmosphère autour du feu et l'action chimique que les produits dégagés ont sur l'environnement à plus ou moins long terme. Une émission d'un peu de gaz chlorhydrique humide ne sera pas catastrophique dans un appartement mais il détériorera totalement les contacts électriques d'une installation électrotechnique.

Des conditions particulières d'utilisation font l'objet d'essais particuliers. L'industrie électrique, l'industrie automobile, les transports par chemin de fer, les cabines d'avions font l'objet de normes qui font appel à des essais nationaux ou internationaux. Les armées ont aussi leurs normes d'essai.

Tests standard classiques

La facilité de combustion est mesurée par l'indice limite d'oxygène ou LOI (*limiting oxygen index*). Une plaquette échantillon est suspendue verticalement au-dessus d'une flamme pilote dans un cylindre transparent alimenté à sa base par des mélanges d'azote et d'oxygène de plus en plus riches en oxygène. Le LOI est la teneur minimale (en pour-cent) en oxygène pour l'inflammation. Il s'exprime par un nombre compris entre 0 et 100. Au-dessus de 21, on se trouve dans une atmosphère plus riche en oxygène que l'air atmosphérique.

Les laboratoires américains Underwriter ont mis au point pour les matières plastiques des tests qui font référence dans le monde entier. Les tests portent le nom générique UL (Underwriter Laboratories) et sont repérés par un nombre. Les tests de combustibilité sont les tests UL 94. Le principe est celui de l'inflammation d'une plaquette par une flamme normalisée. La plaquette est en position horizontale ou verticale. On mesure la durée de la combustion après le retrait de la flamme et l'existence ou non de gouttes qui enflamment un tampon de coton situé sous l'éprouvette. Les résultats sont exprimés par les lettres H ou V. HB signifiant : brûle lentement en position horizontale, ce qui est un comportement faible. Les résultats V-2, V-1, V-0 traduisent des comportements de plus en plus satisfaisants de l'essai vertical évidemment plus exigeant. V-0 signifie que la combustion s'arrête moins de 10 secondes après le retrait de la flamme et qu'il n'y a pas de gouttes pour enflammer le coton. V-1 correspond à un arrêt de la combustion avant 20 secondes. Comme il est plus facile de faire brûler une plaquette mince qu'une plaquette épaisse, le résultat du test donne l'épaisseur en millimètre de l'échantillon (entre 0,5 et 3 mm).

L'industrie électrique soumet les câbles en position verticale ou horizontale à des intensités de courant croissantes. On observe l'inflammation de la gaine

et la nature du résidu. Du carbone ne sera pas isolant, de la silice d'un silicose le sera.

L'industrie automobile a défini des tests nationaux pour le comportement des intérieurs de véhicules.

L'industrie aéronautique connaît des tests Airbus et FAA (Federal Aviation Administration aux États-Unis). Ces derniers ont une importance mondiale car ils conditionnent l'emploi des avions sur le territoire des États-Unis. Pour les cabines, les tests sont supposés indiquer des conditions limites pour que les passagers puissent quitter en moins de quinze minutes l'avion qui brûle au sol, et qui est en général entouré, d'un côté au moins, par du fuel enflammé. Le matériau essayé est par exemple le complexe qui sert de revêtement intérieur à la cabine et non pas le seul matériau superficiel. Quelques dm^2 sont soumis au flux de chaleur d'un épiradiateur infrarouge déterminé, en présence d'une flamme pilote. On mesure dans une enceinte particulière (chambre OSU, mise au point par l'Université d'État de l'Ohio) le flux de chaleur dégagé et l'opacité des fumées emportées par un courant d'air. Le pic d'énergie calorifique doit être inférieur à $65 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ et la quantité de chaleur dégagée sur 2 minutes doit être inférieure à $65 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$, résultat dit : 65/65.

3 • MISE EN FORME DES POLYMÈRES

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

3.1 Généralités

Les polymères thermoplastiques sont mis en forme à l'état fondu, pour les semi-cristallins, et à l'état plastifié, c'est-à-dire au-dessus de la transition vitreuse, pour les amorphes. Les thermodurcissables sont d'abord plastifiés et formés, puis les réactions de réticulation progressant, laissés à durcir car la température de transition vitreuse devient supérieure à la température de l'objet formé qui est alors peu déformable. Il s'agit donc de la mise en forme de « liquides ».

La viscosité des thermoplastiques liquides est très élevée dans la zone de température où on les travaille ; on a vu que, pour les masses molaires supérieures à la masse d'enchevêtrement, elle est proportionnelle à la puissance 3,4 de la masse molaire. Mais cette viscosité est très dépendante de la température et du taux de cisaillement qui est appliqué ; ce sont de plus des liquides viscoélastiques. Préparer un liquide homogène à partir d'un solide nécessite au préalable un transfert de chaleur, or ces matières ont une faible diffusivité thermique. La forte viscosité entraîne une forte consommation d'énergie, qui est transformée en chaleur qui tend à élever la température de la masse. On s'attend donc à utiliser des machines particulières qui n'ont aucun rapport avec celles qui servaient à la mise en œuvre des métaux par coulée ou par injection dans un moule.

3.1.1 Cas particuliers

Il existe des cas particuliers qui s'écartent de ce qui a été écrit ci-dessus. Ils concernent principalement la réalisation de revêtements :

– poudre de thermoplastique projetée sur des surfaces métalliques chaudes ;

- latex où une émulsion déposée sur un substrat et qui coalesce au cours de l'évaporation de la phase liquide de l'émulsion (émulsions aqueuses de peintures par exemple) ;
- vernis en solution dans un solvant à évaporer.

3.1.2 Liquides polymères

La mécanique des fluides polymères est dominée par les facteurs de viscosité, de thermodépendance, de pseudo-plasticité et de viscoélasticité.

Leur viscosité de l'ordre de 1 000 Pa.s est donc 10^6 fois plus élevée que celle de l'eau. Les termes d'inertie sont négligeables aux vitesses pratiques d'écoulement d'où l'absence de turbulence (nombre de Reynolds faible). Sont aussi négligeables les forces de masse (inertie), sauf dans certains cas très particuliers comme le filage à haute vitesse. La viscosité élevée entraîne la dissipation de l'énergie mécanique en chaleur et de fortes contraintes aux parois, d'où les dimensionnements importants des outillages.

La viscosité suit une loi d'Arrhenius entre T_g et $T_g + 100$ K, c'est-à-dire une exponentielle de l'inverse de l'écart à T_g de la température T .

La pseudoplasticité est le fait pour la contrainte nécessaire à la production de l'écoulement de ne pas être proportionnelle à la vitesse de déformation. Aux faibles vitesses de déformation, le comportement est classique (proportionnalité), il est dit *newtonien* ; au-delà, la viscosité diminue quand augmente la vitesse de déformation, et ce d'autant plus que les masses molaires sont élevées. Une grande vitesse de déformation provoque des désenchevêtrements d'où la nécessité d'un effort moindre. La viscosité présente donc une valeur constante pour des vitesses faibles (plateau newtonien) puis une décroissance. Très au-delà on observe une diminution de cette décroissance qui correspond à une limite de désenchevêtrement. On comprend que l'ensemble des facteurs précédents rend la mise en œuvre plus aisée qu'on ne l'attendrait de fluides plus classiques de même viscosité au repos.

La viscoélasticité, qui a son origine dans les forces thermiques de retrait entre les nœuds d'enchevêtrement, se traduit par des phénomènes transitoires lors de la mise en écoulement par une croissance instantanée de la vitesse de déformation et lors du retour à zéro de la vitesse de déformation : la contrainte s'établit avec retard et elle cesse également avec retard. Un modèle de Maxwell rendrait compte de ce comportement : absorption initiale de l'effort par le ressort jusqu'à ce qu'il ait atteint la déformation correspondant à la contrainte d'équilibre, restitution en fin de créneau, le ressort reprenant sa dimension initiale à la vitesse autorisée par l'amortisseur.

Un autre phénomène traduisant la viscoélasticité est l'existence d'une contrainte normale à l'écoulement en cisaillement simple, alors que pour un liquide newtonien la contrainte est seulement parallèle à la paroi. Quand la paroi disparaît, comme à la sortie d'une tubulure, la matière dont les contraintes normales sont libérées prend un diamètre supérieur (gonflement en sortie de filière). On observe simplement le phénomène en entraînant la matière entre deux cylindres concentriques verticaux, le cylindre extérieur étant fixe ; la surface libre n'est pas horizontale, elle remonte non pas le long du cylindre extérieur comme on s'attendrait à observer l'effet d'inertie centrifuge, mais le long du petit cylindre intérieur en rotation.

Une autre particularité de même origine s'observe en élongation. La loi de Trouton prévoit que la viscosité élongationnelle est le triple de la viscosité de cisaillement simple, elle devrait donc décroître comme cette dernière au-delà du plateau newtonien. Il n'en est rien. La viscosité élongationnelle croît avec la vitesse de cisaillement élongationnel. Ce phénomène est bénéfique pour le filage car cela stabilise l'étirage en empêchant le fil de diminuer son diamètre jusqu'à se rompre par désenchevêtrement. C'est l'opposé de ce qui s'observe en étirant du miel.

3.2 Procédés de mise en forme

3.2.1 Extrusion

Pour fondre et préparer à la mise en forme la composition de polymères, la machine la plus utilisée est l'extrudeuse (figure 3.1).

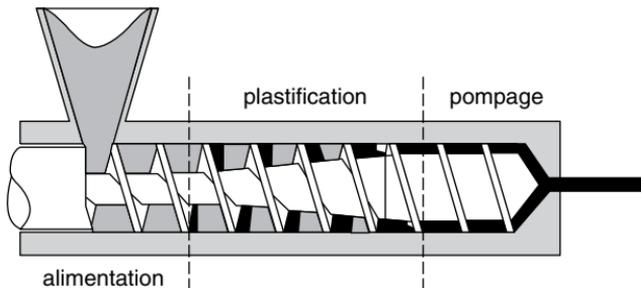


Figure 3.1 – Schéma de principe d'une extrudeuse monovis.

La presse à injecter relève également pour partie des principes mis en œuvre dans l'extrudeuse. La machine dite *monovis* est un cylindre appelé *fourreau*, chauffé de l'extérieur par des colliers électriques. À l'intérieur du cylindre tourne avec un jeu faible une vis coaxiale, en général à pas constant. La vis est entraînée par un moteur situé à l'arrière du cylindre. À l'avant le diamètre du cylindre est réduit à un orifice de diamètre inférieur. Au-dessus et à l'arrière du cylindre est percé un orifice d'alimentation surmonté d'une trémie qui apporte la matière à fondre. La trémie peut être mise sous atmosphère contrôlée pour éviter la reprise d'humidité. La vis entraîne d'abord la matière qui vient de la trémie et la compacte, et l'air s'échappe en arrière par la trémie. Après quelques filets la matière fond au contact de la paroi chauffée du cylindre. Quand l'épaisseur de la couche liquide devient supérieure au jeu vis/cylindre, le liquide s'accumule à l'arrière du filet, il entraîne la matière solide qui va frotter sur l'avant du filet (figure 3.2). Ce travail mécanique se transforme en chaleur et provoque la fusion. La matière est animée d'un double déplacement : dans l'axe du cylindre par la rotation de la vis, et une rotation dans le creux du filet. Dans la zone où s'accomplit cette transformation, la profondeur du filet de la vis est diminuée, jusqu'à une zone finale de profondeur constante où la matière liquide est mise en pression : la *zone de pompage*. L'énergie nécessaire à la fusion provient majoritairement du travail mécanique ; les colliers de chauffage, sauf dans la première partie du cylindre, servent à réguler la température en fonction des propriétés de la matière. Tel est le principe du fonctionnement.

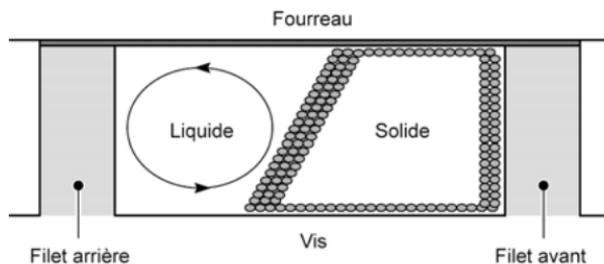


Figure 3.2 – Mécanisme de plastification par l'arrière du filet.

Des machines à deux vis partiellement engrenées, et même un prototype à trois vis ont existé ; le fourreau avait une forme de huit ou de trèfle pour

accommoder les vis. Ce sont les extrudeuses dites « bivirus » qui ont remplacé ces essais technologiques ; elles se distinguent des premières par la conception de la vis elle-même : les vis ne sont plus des profils lisses de profondeur de filet variable mais des successions d'éléments de formes variées qui sont entraînés par l'axe mécanique de chaque « vis » (figure 3.3).

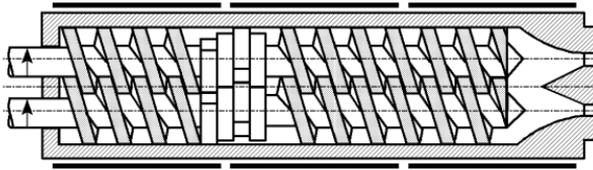


Figure 3.3 – Schéma de principe d'une extrudeuse bivirus (d'après J. Bost, *Matières plastiques*, II : *Technologie-plasturgie*, Technique et documentation, Paris, 1982).

Les éléments qui sont au même niveau sur les deux vis s'engrènent plus ou moins profondément. La forme dépend de la fonction attendue et du fonctionnement de la machine : corotative ou contrarotative selon que les vis sont entraînées par le moteur dans le même sens ou en sens contraire. L'intérêt de ces agencements est d'être modifiable en fonction des besoins avec une même mécanique de base, seul le « meccano » des éléments de vis est modifié. On peut ainsi plastifier ou mélanger la matière en la retenant plus ou moins longtemps par des formes appropriées des éléments ; le fourreau, contrairement à ce qui se passe dans une monovis, n'est pas nécessairement rempli en arrière de la zone de pompage : on peut ainsi par exemple mettre localement sous dépression l'atmosphère dans une partie du fourreau pour éliminer des matières volatiles (l'eau pour une polycondensation par exemple) sans entraîner de la masse liquide.

La matière expulsée sous pression à la sortie du fourreau traverse un orifice approprié à la mise en forme, cette pièce mécanique est la filière proprement dite. Un simple cylindre fournit un « jonc » cylindrique qui est refroidi dans l'air et dans l'eau. Un dispositif de coupe derrière une filière à plusieurs trous fournit des granulés (cubes ou lentilles). Pour la filature, un pack de filtrage est suivi d'une plaque à trous de forme spéciale qui permettent la formation de filaments qui sont repris et étirés dans l'air en passant sur des rouleaux d'entraînement pour fabriquer des fils textiles.

Une pièce en forme intérieure de « porte-manteau » (figure 3.4) alimente les lèvres d'une filière plate pour extruder une feuille continue reprise sur un rouleau de refroidissement (*chill roll*), puis d'étirage et de stockage.

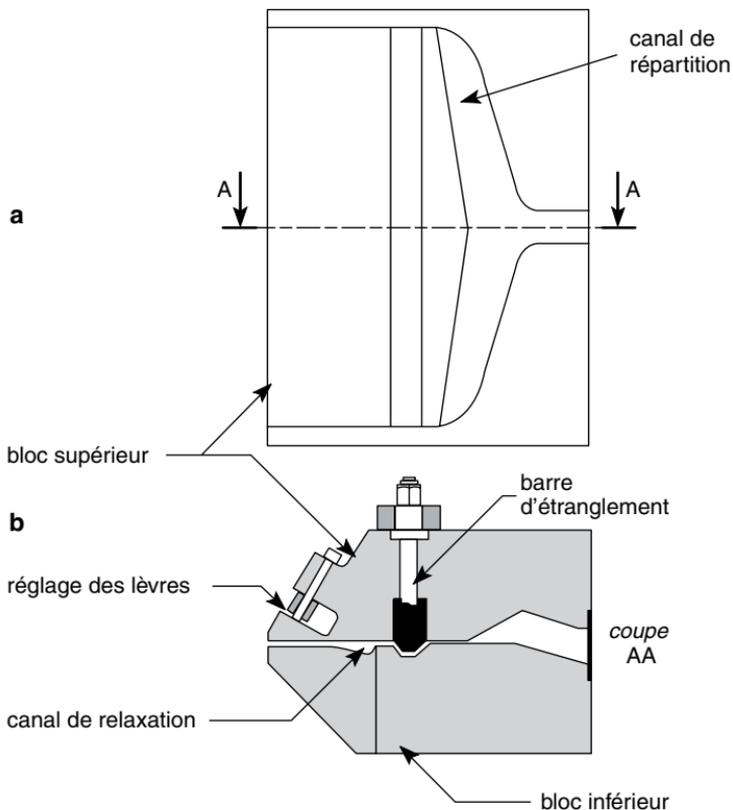


Figure 3.4 – Filière plate dite « en porte-manteau ».

Une filière annulaire alimente un mandrin conformateur pour l'extrusion de tubes ; cette pièce en forme de « torpille » doit être maintenue au centre de

l'écoulement par des ailettes autour desquelles le flux se divise et se ressoude (figure 3.5). On extrude de la même manière des profils compliqués qui serviront par exemple dans la fabrication de fenêtres en PVC.

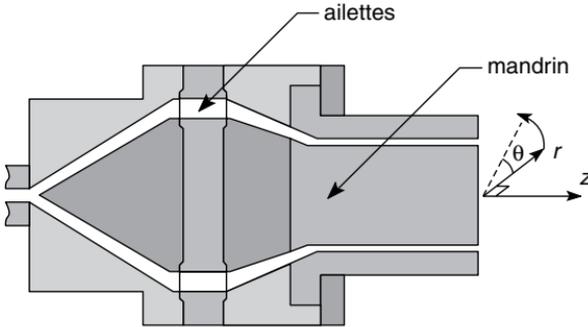


Figure 3.5 – Filière de tube.

Une filière annulaire et un dispositif de soufflage intérieur (figure 3.6) permettent de souffler une bulle allongée stabilisée de l'extérieur par un anneau amenant à la base de l'air comprimé, pincée à sa partie supérieure entre deux plateaux sur lesquels glisse la matière froide ; on fabrique ainsi en continu une gaine cylindrique de polyéthylène qui peut être utilisée telle quelle pour l'emballage ou fendue longitudinalement pour obtenir un film en bande. On remarque que le gonflage de la bulle provoque un étirage bidimensionnel favorable à son utilisation : résistance circulairement équilibrée, éventuelle cristallisation, meilleur aspect, rétraction équilibrée pour l'emballage. On peut également procéder à un étirage transversal de films à la suite d'un étirage classique longitudinal. Deux chaînes sans fin de pinces saisissent les deux bords du film en s'écartant. Le système est placé dans un four que traverse le film à bi-étirer. Ce procédé, plus coûteux que le précédent, est utilisé pour des films techniques (PET pour bandes magnétiques par exemple).

À l'aide d'une filière coudée, on extrude un tube vertical (paraison) que l'on pince à la base pour pouvoir le gonfler de l'intérieur contre les parois d'un moule refroidi qui vient entourer la bulle ; on souffle ainsi des bouteilles (figure 3.7). L'introduction dans une filière coudée d'un câble métallique permet de le gainer (figure 3.8).

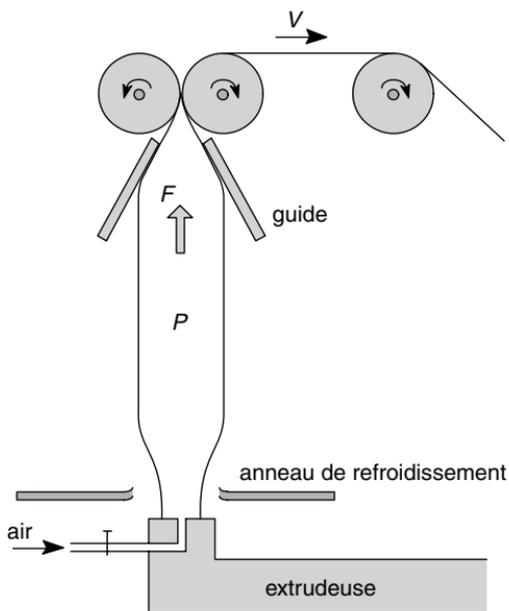


Figure 3.6 – Dispositif de soufflage de gaine.

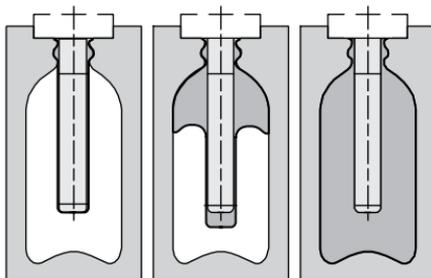


Figure 3.7 – Extrusion soufflage d'une bouteille.

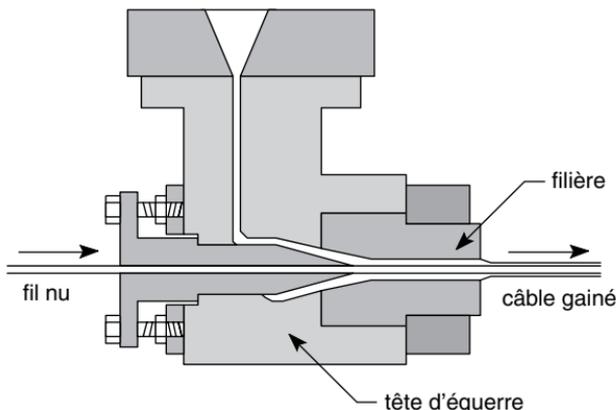


Figure 3.8 – Filière de gainage de câbles en « tête d'équerre ».

Qu'il s'agisse de tubes, de profilés, de feuilles, de plaques, de fils textiles, un simple refroidissement à l'air ou à l'eau ne suffit pas à donner à l'objet toutes les caractéristiques mécaniques que l'on en attend. Il faut selon les cas procéder à des étirages combinés à des réchauffages dans des fours et à un refroidissement

3.2.2 Injection

Le moulage par injection utilise une machine qui ressemble à une extrudeuse monovis, à la différence près que la vis peut être animée d'un mouvement de va-et-vient selon son axe (figure 3.9). L'orifice de sortie du fourreau, la *buse*, peut être obturé, ce qui oblige la vis à reculer pendant que de la matière fondue s'accumule derrière la buse. Quand la quantité correspondante à une moulée est prête, l'ensemble du mécanisme de la vis est poussé en avant à travers la buse qui s'est ouverte, la matière est introduite à grande vitesse dans le moule qui est poussé contre la buse. La matière distribuée de façon adéquate dans le moule est refroidie contre les parois mais « maintenue » sous pression contrôlée jusqu'à ce que la « carotte » d'injection soit solidifiée : c'est la phase de *compactage*. Le moule se sépare alors de la buse qui est refermée pour un nouveau cycle de préparation d'une moulée. Pendant ce temps le moule refroidit la pièce puis s'ouvre et l'éjecte pour se préparer à la moulée suivante.

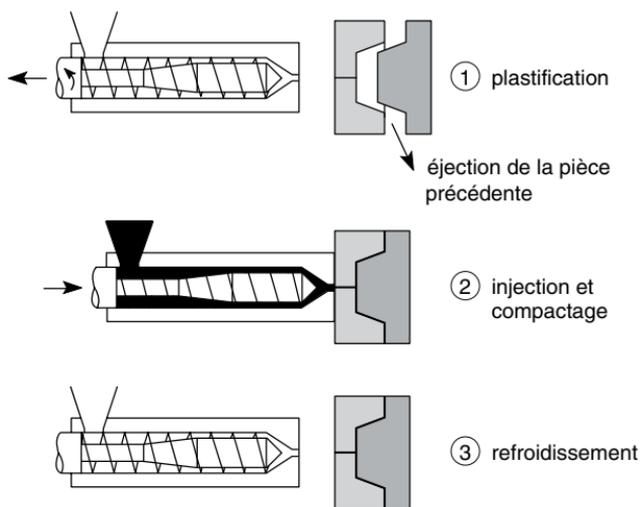


Figure 3.9 – Les différentes phases du cycle d'injection.

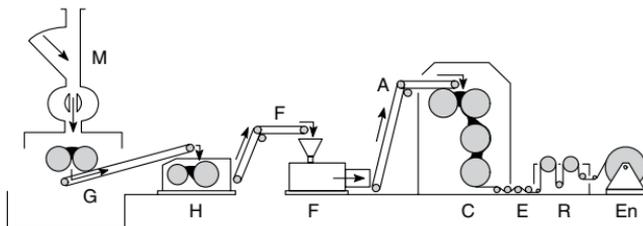
Le refroidissement du liquide sur les parois du moule provoque une disposition de la matière en couches successives de la « peau » vers l'intérieur. L'inhomogénéité de ce refroidissement cause des tensions différentielles entre les couches que l'on ne peut supprimer que par un recuit mais au risque de déformations. Quand des fibres de verre ou de carbone sont mélangées au polymère, dans les écoulements celles-ci sont orientées parallèlement à l'écoulement dans un convergent, perpendiculairement dans un divergent. L'orientation locale des fibres est importante pour la résistance mécanique, supérieure dans le sens des fibres. La présence de fibres diminue les retraits consécutifs aux contraintes internes produites au refroidissement. Le dessin du moule doit tenir compte de tous ces phénomènes pour obtenir des objets de qualité ; les vitesses des flux dépendent également des cadences d'injection que l'on cherche à augmenter pour des raisons économiques. Des programmes de calcul existent pour aider à dessiner les moules et à modéliser l'ensemble des phénomènes qui s'y produisent : écoulements et champs de vitesse, échanges thermiques, production de chaleur lors de la cristallisation de polymères semi-cristallins. On retiendra que l'injection très rapide de liquide dans le moule comprime l'atmosphère ; si des vapeurs combustibles

accompagnent le liquide, celles-là peuvent s'enflammer par effet Diesel ; on évite les brûlures consécutives qui marqueraient la surface de l'objet en noir, par le percement de petits canaux chargés d'évacuer vers l'extérieur l'atmosphère du moule au cours de son remplissage.

Les morphologies constatées dans une pièce injectée sont le résultat de la déformation des macromolécules dans les écoulements, des relaxations pendant la phase de compactage et de refroidissement, et, pour les polymères semi-cristallins, des processus de cristallisation ; les parois du moule, les surfaces des fibres, peuvent jouer le rôle de germes de cristallisation et orienter la géométrie des cristallites. Tous ces phénomènes (au compactage près) sont bien entendu présents lors de la mise en forme continue consécutive à l'extrusion.

3.2.3 Calandrage

Ce procédé permet de fabriquer en continu une feuille à partir de caoutchouc ou de PVC. Il consiste à mélanger entre des cylindres chauffés la résine et des additifs. Le cisaillement de la matière provoque à la fois le mélange et l'échauffement. La matière forcée entre des rouleaux est étirée à l'épaisseur voulue, refroidie sur les cylindres terminaux et enroulée pour expédition (figure 3.10).



chaîne de calandrage

- phase M : mélangeage du PVC et des additifs (mélangeur)
- phase G : gélification (gélifieur)
- phase H : homogénéisation (malaxeur)
- phase F : filtration (filtreuse)
- phase A : alimentation
- phase C : calandrage (calandre)
- phase E : extraction (extracteur)
- phase R : refroidissement (refroidisseur)
- phase En : enroulage

Figure 3.10 – Schématisation d'une chaîne de calandrage.

3.2.4 Thermoformage

Dans ce procédé, une feuille de thermoplastique est placée contre une forme, et chauffée par rayonnement pour être amenée au-dessus de la transition vitreuse ; la feuille ramollie adhère aux bords de la forme dans laquelle on fait un vide partiel. La feuille est aspirée au contact de la forme contre laquelle elle est refroidie. On forme ainsi beaucoup d'emballages (pots de yaourt par exemple). On utilise plutôt des thermoplastiques amorphes car le ramollissement est progressif au-dessus de la transition vitreuse.

3.2.5 Rotomoulage

Dans ce procédé, une poudre thermoplastique est introduite dans un moule de grande dimension qui forme un espace clos. La paroi du moule est chauffée dans un four et le moule tourne autour de plusieurs axes pour répartir la poudre thermoplastique régulièrement sur les parois intérieures. En fondant, la matière forme un objet d'épaisseur constante qui est récupéré après refroidissement et ouverture du moule. Ce procédé convient à la formation d'objets de grand volume à paroi peu épaisse pour lesquels le moulage par injection serait d'un coût prohibitif à cause des tailles du moule et de la presse.

3.2.6 Filage textile

Il existe une très grande variété de procédés de filage textile selon que l'on s'intéresse à des polymères fondus ou en solution, selon que le polymère est étiré et refroidi dans l'air sur une grande distance, ou selon qu'il est étiré dans l'air sur une courte distance puis refroidi dans l'eau. Nous nous intéressons ici au *filage haute vitesse*, jusqu'à 5 000 m/min, qui permet de réaliser la plupart des *fils en polyamide et en polyester* (figure 3.11). Le polymère est filtré à la sortie de l'extrudeuse dans un « pack de filage », puis réparti sur une plaque filière qui peut comporter plusieurs centaines de trous de diamètre inférieur au millimètre. Les filaments sont étirés dans une soufflerie d'air à des *taux d'étirage* (rapport de la vitesse d'appel à la vitesse d'extrusion) supérieurs à 100, ensimés puis rassemblés en fibres, qui sont bobinées à vitesse constante. Ici également, c'est la conjonction d'une forte viscoélasticité et d'une température d'interface élevée qui permet de réaliser des filaments très fins (diamètre final 10 μm) à très grande vitesse.

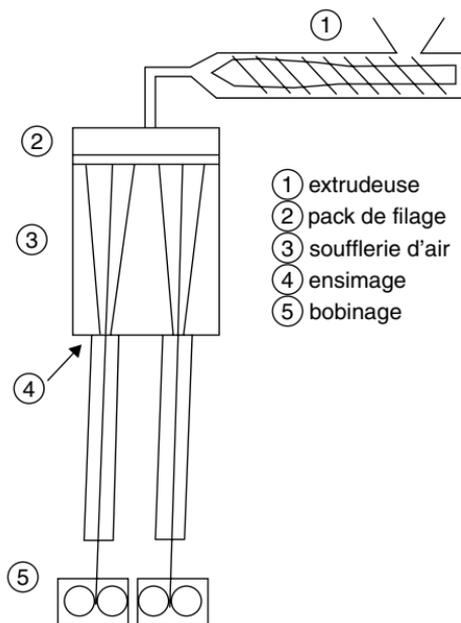


Figure 3.11 – Schématisation d'une position de filage polyester.

3.3 Modélisation mathématique appliquée aux procédés de transformation

La modélisation mathématique est depuis longtemps utilisée pour prévoir le déroulement des opérations de transformation, la comparaison avec l'expérience permet ensuite d'affiner les modèles puis de concevoir de meilleurs outils mécaniques. On trouvera ici quelques aperçus.

3.3.1 Extrudeuse

On modélise le convoyage du polymère solide le long de la vis et du fourreau en fonction du frottement de Coulomb et on obtient l'angle optimal de la vis

(voisin de 20°). Le coefficient de frottement peut être très différent sur la vis et le fourreau avec des conséquences importantes sur les efforts et le transfert ; on provoque ces différences par un rainurage du fourreau par exemple.

En introduisant dans les calculs les températures de plastification ou de fusion du polymère et les enthalpies correspondantes, la température de régulation du fourreau, la vitesse de rotation de la vis, on sait décrire la longueur de la zone de plastification et l'état du polymère derrière le filet, d'où l'évaluation des contraintes thermomécaniques et le choix des paramètres de la machine.

Le mécanisme de pompage est décrit par la pression vers l'avant due à la rotation de la vis et à la pression de refoulement produite par la restriction de la filière à l'extrémité de la machine.

L'ensemble du fonctionnement est décrit par différents logiciels comme Cemextrud de l'École des mines de Paris.

3.3.2 Écoulement dans les filières plates

On peut décrire l'écoulement dans l'ensemble de la filière en supposant la surface moyenne plane ou courbe, et le comportement du fondu newtonien ou pas. Les logiciels sont 3D, comme Polyflow ou Rem3D.

3.3.3 Étirage des films dans l'air

Il faut rendre compte de la diminution de largeur du film (*neck-in*) et de la surépaisseur observée sur le bord du film (*os de chien*). Le taux de déformation imposé à l'étirage a une conséquence sur les propriétés après refroidissement sur le rouleau froid (*chill roll*) surtout pour les polymères cristallisables. On utilise des lois de comportement rhéologiques newtoniennes ou viscoélastiques et des cinétiques 1D ou 2D (variation de la vitesse dans l'épaisseur). Ces modélisations rendent bien compte de l'évolution de l'épaisseur et de la largeur du film ainsi que de celle de la température.

Des modèles thermomécaniques où la thermique est couplée ou pas à la mécanique rendent compte du comportement sur le rouleau froid et de l'influence prévisible sur la structure des films. En effet, pour les polymères cristallins principalement (polyéthylène, polypropylène, polyesters), les effets thermiques et les contraintes de déformation modifient la structure et donc les propriétés d'usage des films.

La modélisation du filage textile a été étudiée de la même façon ; les conditions thermomécaniques sont très différentes : déformation élongationnelle

très grande et très rapide, refroidissement rapide au contact de l'air. La gravité et le frottement de l'air sont pris en compte.

3.3.4 Injection

La description du remplissage d'un moule dont la géométrie est complexe est compliquée. Des logiciels comme Moldflow (australien) ou Rem3D de Transvalor à Sophia-Antipolis permettent de bien décrire les événements (figure 3.12).

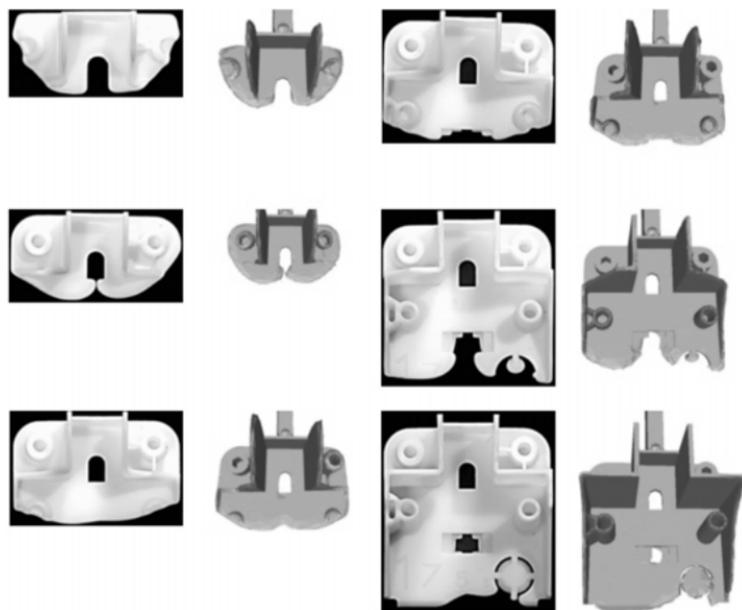


Figure 3.12 – Comparaison de l'observation (à gauche) et de la prévision numérique Rem3D (à droite) du remplissage d'un moule lors d'essais de sous-dosage.

La géométrie du moule est d'abord décrite par un maillage d'éléments finis dont la densité est variable et anisotrope pour tenir compte des zones rétrécies où l'écoulement varie très vite d'un point à ses voisins.

Il faut tenir compte des effets thermiques : refroidissement au contact du moule, dégagement de chaleur dans les zones de fort cisaillement, en particulier à l'entrée du moule, éventuellement enthalpie de cristallisation. À la fin du remplissage, il faut décrire le compactage imposé à la matière poussée depuis les seuils d'injection, mais en tenant compte de l'état de la matière déjà localement solidifiée qui transmet les pressions de façon différente de la matière encore liquide.

À la fin du processus, on observe pour les polymères semi-cristallins des morphologies qui traduisent l'histoire thermomécanique du remplissage du moule ; il est intéressant de comparer au modèle numérique. Des contraintes résiduelles dans la pièce sont en général inévitables car le refroidissement est rapide et inhomogène, la chaleur ne s'évacuant que par conductivité vers la paroi du moule à travers une matière fortement isolante. Les contraintes résiduelles peuvent se traduire par des déformations immédiatement à la sortie du moule, ou plus tard dans l'environnement d'utilisation de la pièce. La modélisation du moulage peut aider à minimiser les contraintes résiduelles.

4 • DÉCHETS DE POLYMÈRES ET LEUR VALORISATION

4.1 Généralités

Les déchets de matériaux polymères peuvent être classés de la façon suivante :

- déchets de fabrication, c'est-à-dire de matière qui n'a pas été utilisée lors de la transformation ou qui est récupérée immédiatement après la mise en œuvre : ce sont des purges d'extrudeuses ou de presses d'injection, des objets impropres à leur usage à cause de défauts ;
- déchets d'objets après leur usage commercial : il s'agit d'objets non réutilisables en l'état, dont des exemples sont les emballages à usage unique ou les moquettes en fin de vie.

Pour valoriser les déchets, selon le type chimique du polymère, on peut avoir recours soit à une deuxième mise en œuvre, soit à un retour, par des procédés chimiques, vers des produits de faible masse molaire qui peuvent entrer dans de nouvelles fabrications de polymères. Ces solutions sont envisageables pour des thermoplastiques, elles le sont rarement pour les thermodurcissables réticulés de façon irréversible. La décomposition chimique est possible quand les liaisons de réticulation sont sensibles à une lyse par un acide, un alcool, la vapeur d'eau, une base (cas des polyuréthanes par exemple). Des thermodurs comme les formophénoliques ne peuvent qu'être broyés pour servir de charge de faible valeur, mêlée en général à des charges minérales.

L'économie de ces opérations dépend du coût comparé de la matière vierge et de la qualité du matériau susceptible d'être fabriqué à partir des déchets. Si les déchets sont générés sur le site de la mise en œuvre, il n'y a guère de difficulté pour le réemploi des thermoplastiques, qu'il suffit de broyer pour les

mélanger au flux ordinaire de la fabrication. Dans les autres cas, le coût de la collecte et du transport, le tri éventuel pour séparer des substances incompatibles, peuvent alourdir le coût du recyclage de façon rédhibitoire.

L'économie est aussi influencée par la réglementation qui peut limiter, sinon interdire la mise en décharge ou même l'utilisation comme combustible dans les ordures ménagères. Les sacs de polyéthylène du commerce de détail sont le plus souvent mêlés aux détritres ménagers et apportent une part de l'énergie nécessaire à leur incinération. Les emballages en PVC sont admis avec plus de réticence car ils contiennent des atomes de chlore. Encore faut-il être dans le cas d'incinérateurs modernes. Les décharges posent un problème d'existence et de propreté si elles laissent échapper des films qui enlaidissent assez durablement les paysages. La tendance est à interdire les décharges. Pour des volumes importants, comme les matériaux de l'industrie automobile, des contraintes réglementaires imposent des réutilisations.

Dans tous les cas, c'est la quantité et la concentration locale qui rendent économique le recyclage des matériaux polymères. L'incompatibilité physique (voir Mélanges de polymères, chapitre 1, § 1.3.5) des polymères thermoplastiques fondus est un obstacle important au recyclage puisqu'il est nécessaire de séparer les matières de structures différentes, bien que des alliages (voir Alliages, chapitre 1, § 1.3.5) par introduction d'un tiers corps compatibilisant existent. Dans ce dernier cas, la maîtrise de la composition est essentielle pour assurer une constance des propriétés du matériau mis en forme. La présence de charges (fibres de verre, matières minérales plaquettaires ou pulvérulentes) dans la plupart des pièces massives augmente l'inhomogénéité des lots à recycler.

La question du recyclage des différents polymères dont les quantités produites justifient l'étude est abordée dans les sections monographiques individuelles.

4.2 Recyclage physique

Le schéma de la figure 4.1 indique l'ensemble des traitements physiques qui peuvent être envisagés. À la suite de la collecte et des tris, les matériaux sont réduits en petites particules qui peuvent être séparées par densité dans un liquide inerte. Les polyéthylènes sont moins denses que l'eau, les PVC et les polyesters semi-cristallins plus denses. À ce stade, on aura séparé des particules de métal (câbles) mais pas les charges minérales ; ceci a pour conséquence que des pièces de polyéthylènes très chargées seraient plus denses que l'eau. Ceci n'est qu'un exemple qui indique la complexité du problème si on

n'est pas en mesure de trier simplement les objets d'origine ; c'est plus simple pour de grandes quantités comme les flacons de polyester ou les réservoirs et fûts de polyéthylène.

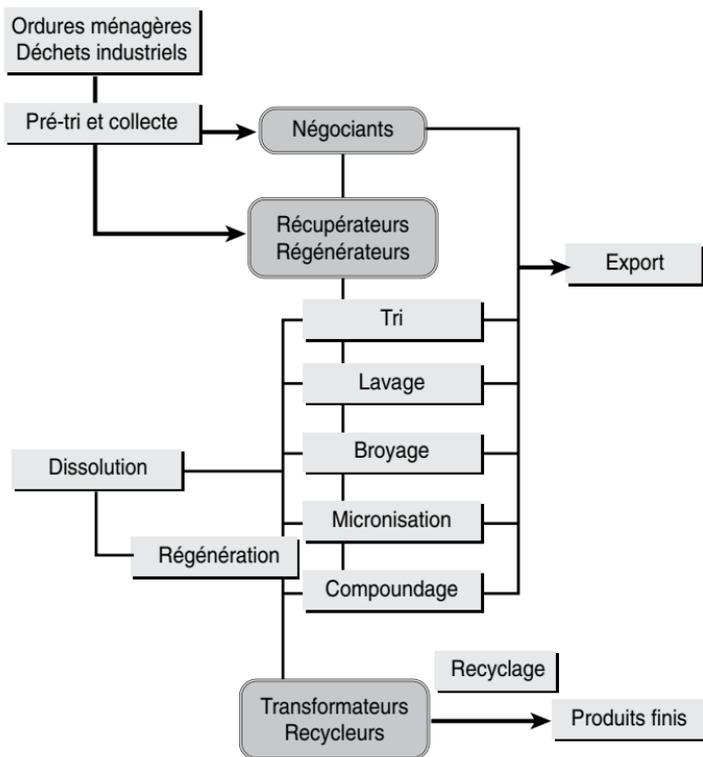


Figure 4.1 – Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage physique. L'ordre des opérations n'est pas toujours identique et certaines opérations n'ont pas toujours lieu.

Si la matière broyée est relativement homogène, elle peut être fondue dans une extrudeuse spéciale qui compacte les particules dans sa première partie, puis dégaze le fondu et enfin l'extrude après passage à travers un filtre.

L'extrudat est granulé. Comme la matière a subi beaucoup de contraintes chimiques aussi bien au cours de la vie de l'objet initial que du traitement de récupération, il est important d'ajouter des additifs appropriés comme des antioxydants pour le polyéthylène. Pour des polycondensats (polyesters, nylons), on éliminera de l'eau au cours d'une extrusion pour relever et régler la masse moléculaire.

Les thermoplastiques qu'il est difficile de fondre sans les dégrader, ou qui doivent être séparés de charges, peuvent être mis en solution dont on récupère le polymère par addition d'un non-solvant. Ceci implique une installation de régénération relativement onéreuse pour de faibles tonnages. Le schéma général est illustré à la figure 4.2.

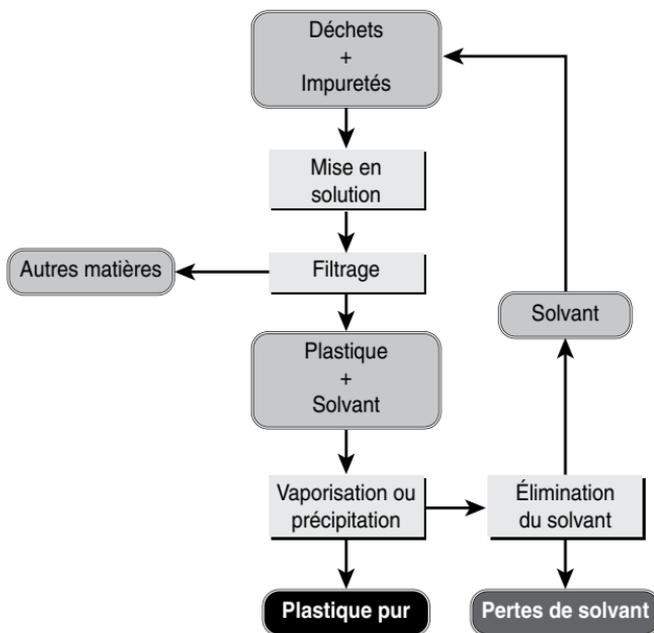


Figure 4.2 – Schéma de principe de la dissolution sélective.

Le niveau d'exigence de l'utilisateur de ces produits récupérés entraîne la plus ou moins grande complexité du traitement : la fabrication de piquets de

vignes à partir de PVC recyclé par simple fusion a été une issue aisée pour les flacons de ce polymère jusqu'au moment où le marché des piquets, qui ont une longue durée de vie, fut saturé.

4.3. Recyclage par voie chimique

Les principales voies de recyclage chimique sont résumées par le schéma de la figure 4.3.

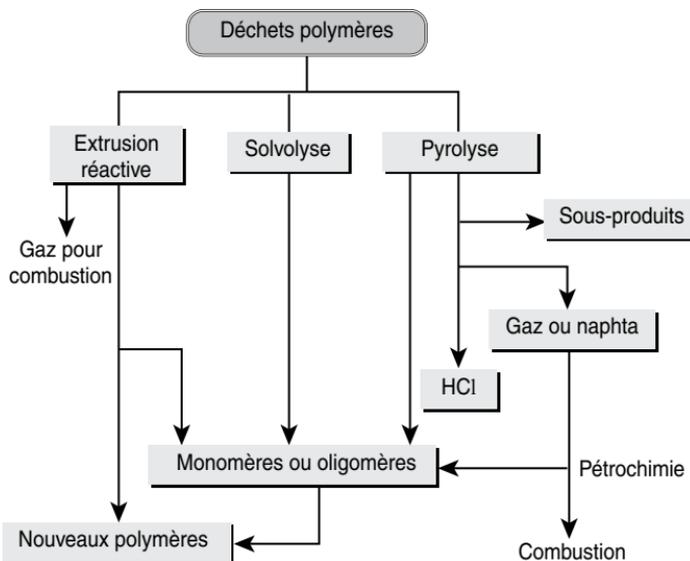


Figure 4.3 – Principales voies du recyclage chimique.

L'*extrusion réactive* consiste en un passage en extrudeuse, bavis en général, où l'on fait réagir un tiers composant comme de l'anhydride maléique qui fonctionnalise les chaînes polymères. Ces fonctions réagissent à leur tour sur d'autres fonctions de chaînes de nature chimique différente. On force ainsi la compatibilité de chaînes par nature incompatibles. Une fonction anhydride

réagira par exemple sur une fonction amine, une double liaison se fixera sur une chaîne carbonée sous l'influence de peroxydes. Il faut empêcher l'apparition, dans un objet, de zones étendues et disjointes qui dégradent fortement les propriétés mécaniques.

Des polyesters se modifieront l'un l'autre par transestérification catalysée, donnant un polyester copolymère de nature relativement homogène ; la phase fondue ne se séparera pas en domaines incompatibles à l'échelle macroscopique. On peut aussi mélanger à des polymères fondus des monomères polyfonctionnels qui y sont solubles ; ces derniers se polymérisent ensuite en formant un réseau qui enserme les premiers polymères à l'échelle microscopique.

La *solvolyse* consiste à détruire les liaisons qui se sont formées en polymérisation pour reformer les monomères initiaux. Un réactif approprié est nécessaire ainsi qu'un catalyseur. Du glycol coupera ainsi les chaînes polyesters par la réaction inverse de la polycondensation. Le but est de récupérer des substances qui puissent servir à la préparation de nouveaux polymères. La purification des substances de basse masse est en général beaucoup plus aisée que celle des substances macromoléculaires.

La *pyrolyse* détruit complètement l'édifice macromoléculaire et on récupère assez peu de substances polymérisables (une exception : le PMMA). Ce qui est obtenu peut être réutilisé en chimie si la nature des polymères alimentés s'y prête, sinon ce sont plutôt des calories de combustion que l'on utilisera ; ce sont celles qu'aurait pu fournir la combustion du naphta dont sont issus les polymères initiaux. On voit ici encore l'intérêt de l'homogénéité de l'alimentation du système pour maîtriser ce qui en sort et obtenir les produits les plus économiquement intéressants sur un site donné. La voie de la valorisation énergétique est la plus simple mais elle est celle qui présente le moins bon bilan thermodynamique ; elle est cependant souvent économiquement inévitable.

4.4 Conclusion

La valorisation économique des matériaux polymères est favorisée par :

- la taille et l'homogénéité des lots à traiter ;
- la facilité du tri qui conduit à l'homogénéité ;
- la faible distance des sources par rapport aux lieux de traitement.

Le recyclage sur le lieu de production, pour des thermoplastiques, est toujours avantageux. Il y a une antinomie entre la recherche de la facilité de recyclage et celle de la spécificité de la matière.

Tous ces éléments expliquent en partie la place prépondérante des polyoléfines parmi les plastiques de grande consommation. Un coût élevé de la matière première « pétrole » gomme un peu l'intérêt relatif des polyoléfines par rapport aux plastiques techniques dont la fabrication plus onéreuse augmente la valeur ajoutée. Mais le coût plus élevé du pétrole augmente l'intérêt du recyclage, pour lequel sont bien adaptées les polyoléfines.

B

Monographies

5 • POLYMÈRES DE GRANDE DIFFUSION

5.1 Polyéthylène (PE)

5.1.1 Généralités

On appelle commercialement *polyéthylène* la famille des homopolymères de l'éthylène et des copolymères avec d'autres oléfines linéaires (butène, hexène, octène), et plus rarement avec le propylène et le 4-méthyl pentène-1. Les homopolymères ne sont pas totalement exempts de branchements mais la copolymérisation avec les oléfines citées ci-dessus introduit des branchements de longueur courte fixée. C'est au système de catalyse qu'il revient d'organiser la régularité des points de branchement le long de la chaîne principale. Du système catalytique dépend également l'amplitude de la dispersion des masses molaires. Ce sont ces paramètres qui fixent les propriétés de mise en œuvre ; les propriétés mécaniques des objets dépendent à la fois de la structure moléculaire et de la mise en forme.

Les catégories de polymères sont repérées principalement par leur masse volumique, mais on donne également des informations sur le système de catalyse et le branchement :

- PEbd : PE de basse densité (LDPE), obtenu par synthèse radicalaire sous haute pression. Ce sont les premiers produits apparus sur le marché (avant 1940) aux branchements longs et courts irrégulièrement distribués. Ce mode de synthèse permet la copolymérisation statistique avec des monomères polaires (acétates, acrylates, acide acrylique ou maléique) ;
- PEbdl : PE de basse densité linéaire (LLDPE), obtenu par copolymérisation avec des oléfines. Il ne comporte pratiquement que des branchements courts.

Il est obtenu à « basse pression » (moins de 10 bars) avec des catalyseurs Ziegler-Natta ;

- PEtbdl : PE de très basse densité linéaire (VLDPE), obtenu comme le précédent, mais aussi avec les nouveaux catalyseurs métallocènes qui excluent les branches longues et peuvent fournir des distributions des masses molaires plus étroites ; ce dernier est repéré par la lettre « m » (mPEtbdl) ;
- PEmd : PE de moyenne densité (MDPE), obtenu par le procédé Phillips (catalyseur à l'oxyde de chrome).
- PEhd : PE de haute densité (HDPE), obtenu par catalyse Ziegler-Natta ou récemment métallocène (mPEhd) ;
- PE UHMW : PE de très haute masse molaire, et de masse volumique un peu plus basse que celle des PEhd.

Comme l'éthylène est un dérivé proche du pétrole (peu de valeur ajoutée), son coût est très sensible au prix du naphtha, mais c'est une matière relativement bon marché. Les PE présentent aussi l'intérêt d'être facilement recyclés et de se mélanger assez bien entre eux ; la combustion ne présente pas de produits toxiques. Pour toutes ces raisons, le polyéthylène est, avec le polypropylène, le polymère le plus utilisé.

5.1.2 Propriétés

Le module est lié au niveau de la cristallinité, et par conséquent à celui de la masse volumique. Celle-ci se situe entre $0,855 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour un PE totalement amorphe et $1,003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour la maille cristalline. La température de fusion à la pression atmosphérique s'élève jusqu'à $145 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le produit le plus cristallin. Le produit amorphe n'a qu'une transition vitreuse vers $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux de cristallinité peut être évalué par une interpolation linéaire entre les masses volumiques extrêmes ; cette méthode suppose l'homogénéité de nature des comonomères (oléfines) et donc l'absence de comonomères polaires.

La zone de fusion est d'autant plus étalée que la cristallinité est faible et la répartition des masses molaires plus étendue. La cristallisation est retardée d'autant plus que la vitesse de refroidissement est élevée. La tenue d'une soudure à chaud est d'autant meilleure que la cristallinité est élevée.

La fluidité en fondu est fonction de la masse molaire moyenne en poids (M_w)^{3,4} ; la sensibilité au cisaillement (pseudoplasticité) est la plus grande pour les répartitions moléculaires les plus larges.

Les branches longues favorisent l'enchevêtrement et donc la cohésion à l'état fondu et par-là l'étirabilité des produits. Il s'ensuit une orientation de la

phase amorphe qui augmente le module et la ténacité au-delà de ce qui est attendu pour un PE de cette masse volumique.

Le taux de cristallinité de l'objet fini est augmenté par un refroidissement lent ou un recuit. L'orientation cristalline est induite par étirage de la masse fondue dans un écoulement en injection rapide, ou lors du soufflage, ou mécaniquement lors du filage. À masses volumiques égales le module de flexion est plus faible pour un PEbd que pour un PEbdl. On augmente le module à l'ambiante et la température de flexion sous charge (HDT) par des charges minérales ou des fibres (verre, carbone).

La résistance au choc croît avec la teneur en phase amorphe et avec la longueur des ramifications. Elle est particulièrement élevée avec des PE de très haute masse molaire.

Les PEhd ont un bon comportement au frottement ; les PE UHMW ont de plus une résistance exceptionnelle à l'abrasion. Ils sont mis en œuvre par compression de la poudre à chaud.

La résistance chimique des PE est bonne, ils sont insensibles au-dessous de 60 °C. Ils ne sont attaqués à chaud que par les acides oxydants ; ils se dissolvent vers 130 °C dans les solvants aromatiques (xylène, décahydronaphtalène). Ils sont sensibles à la corrosion sous tension (*stress cracking*) au contact des savons, des alcools, des détergents. La tension mécanique peut être d'origine externe ou interne (tensions au refroidissement). Les produits les plus cristallins et de plus basse masse molaire sont les plus sensibles.

Les PE brûlent en gouttant.

Les PE doivent être protégés contre l'action des ultraviolets par des additifs chimiques ou des pigments (TiO₂, noir de carbone).

Les PE ont une rigidité électrique et une résistivité très élevées. Ils sont peu sensibles à l'humidité. Leur permittivité reste basse (2,3) à haute fréquence.

5.1.3 Applications

L'extrusion soufflage de gaines fournit la majeure partie des films pour l'emballage, l'agriculture et les couches de bébés : le PEbd pour les usages courants, le PEbdl pour obtenir une meilleure résistance à l'impact et une bonne transparence optique. Pour des produits plus rigides on utilise des mélanges de PEhd et de PEbdl.

L'extrusion de film (plat) sur un rouleau froid augmente la souplesse du PEbd par effet de trempé. Le même procédé appliqué au PEbdl fournit des films étirables à froid et par la suite rétractables à chaud (emballage). Le film représente plus du tiers de la consommation de PE et, en tonnage, l'application la plus importante.

L'extrusion soufflage de corps creux est pratiquée avec le PEbd, le PEmd et le PEhd, mais ce sont ces deux derniers qui sont employés dans les flacons rigides et les récipients importants comme les réservoirs de carburant ; ils doivent résister à la fissuration.

Les tuyaux, en général stabilisés contre l'action des ultraviolets par le noir de carbone, sont en PEbd quand ils n'ont pas à résister à la pression, et en PEhd pour les conduites de gaz ou d'eau chaude pour le chauffage par le sol. On utilise aussi du PE greffé par des organosilanes au cours de l'extrusion qu'un traitement à chaud et à l'humidité réticule après la mise en forme.

L'extrusion en câblerie fournit l'isolation téléphonique (PEbd et PEhd). Les câbles de distribution d'énergie sont souvent en PE greffé par les silanes, pour résister à la température de service. On utilise aussi le greffage sous faisceau d'électrons qui offre l'intérêt de la rapidité.

Le rotomoulage de PEbdl et PEmdl fournit de grands récipients devant résister à des contraintes et à la fissuration.

Pour l'enduction, c'est le PEbd qui est employé (emballages Tetra Pack).

L'injection utilise le PEhd quand la rigidité est exigée, mais en diminuant les masses molaires pour augmenter la fluidité au cours du remplissage des moules et donc le prix de revient ; cela a l'inconvénient d'augmenter les orientations et la fragilité des objets. Pour les objets qui doivent rester souples, comme des couvercles, on utilise du PEbd.

La surface non polaire du PE fait qu'il ne peut être collé qu'après une oxydation (flamme). Pour assembler il faut souder. La dissipation électrique basse ne permet pas le soudage à haute fréquence, on utilise donc l'infrarouge, le contact (miroir), les ultrasons ou l'air chaud.

On produit par extrusion ou moulage des mousses à cellules fermées.

5.1.4 Recyclage

Les polyéthylènes propres rebroyés sont aisés à recycler directement en transformation, d'autant que les différentes qualités sont assez bien miscibles. Les flacons de PE, une fois broyés et nettoyés, constituent une source de produits récupérables. Les PE étant moins denses que le PVC et le PET, la séparation est assez facile. Quant aux films et aux sacs, il est possible de les refondre quand il s'agit de sources industrielles contrôlées. Les sacs des ordures ménagères sont beaucoup plus difficiles à réutiliser ; il est plus économique de s'en servir comme source d'énergie interne des unités d'incinération, qui demandent de toute façon un apport de combustible sous la forme de fioul.

5.2 Polypropylène (PP)

5.2.1 Généralités

La structure de la molécule de propylène fait qu'elle peut être polymérisée par addition *tête-tête* ou *tête-queue* régulièrement ou au hasard. Le plus utilisé des PP est polymérisé par addition régulière tête-queue, les méthyles latéraux étant organisés dans la même configuration dite *isotactique* (iPP) ; l'organisation régulièrement alternée est dite *syndiotactique* (sPP). Quand il n'y a pas d'organisation régulière, l'enchaînement est dit *atactique* (aPP). On sait produire par catalyse Ziegler-Natta ou par catalyse métallocène des iPP très réguliers et de cristallinité élevée (PF 165 °C). Les sPP commerciaux, un peu moins réguliers d'ailleurs et beaucoup plus récents, fondent vers 130 °C alors que le point de fusion théorique serait de 220 °C. La plus grande partie de la production est de l'iPP. L'aPP, résidu de la fabrication de l'iPP en suspension dans l'heptane, est une substance caoutchouteuse et de masse molaire peu élevée. On sait maintenant préparer par catalyse métallocène des masses plus élevées et des stéréoblocs isoactiques et syndioactiques beaucoup plus intéressants quant aux applications.

Les homopolymères iPP sont cristallins ; on provoque une nucléation abondante et régulière par l'ajout d'additifs comme le diméthylsorbitol, ce qui augmente la rigidité et la transparence. La transition vitreuse des PP se situe autour de -10 °C, d'où une fragilité près de la température ambiante ; on diminue cette fragilité par la copolymérisation d'autres oléfines (éthylène, butène, hexène), en diminuant un peu la rigidité. La catalyse métallocène augmente l'homogénéité de composition des copolymères. On peut aussi polymériser d'abord le propylène en iPP puis copolymériser éthylène et propylène en un caoutchouc EPR, avec des inclusions de PE. La rigidité est moindre mais la transition vitreuse s'abaisse à -50 °C. On peut aussi mélanger en extrudeuse de l'iPP et des caoutchoucs EPR ou EPDM, ce qui augmente la résistance au choc à basse température.

Des PP modifiés par greffage en extrudeuse d'un peu d'anhydride maléique ou d'acide acrylique sont rendus ainsi plus compatibles avec des polymères polaires comme les polyamides ou le PPO dans le but de préparer des alliages. Pour des utilisations en filage, on dégrade thermiquement des PP, ce qui resserre la distribution des masses molaires. L'utilisation de peroxydes ou d'irradiation électronique produit des PP avec quelques branches longues qui augmentent la viscosité à faible gradient de vitesse et donc la « tenue » du fondu.

5.2.2 Propriétés

Le PP, le plus léger des thermoplastiques d'usage courant (moins de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$), présente l'avantage d'une tenue thermique supérieure à celle du PE et d'une plus grande dureté en surface. La cristallinité importante cause un retrait à l'injection dont il faut tenir compte. Le PP est transparent quand il est refroidi très rapidement. Sa tenue à la flexion répétée est excellente, propriété utilisée pour la fabrication de boîtes à charnière intégrée. L'étréage augmente considérablement le module et diminue l'allongement avant la rupture. La résistance à la fissuration est élevée. L'ajout de charges minérales (fibres de verre, talc, carbonate) augmente la rigidité et la dureté. La nucléation de la forme cristalline bêta produit une rigidité plus élevée et une meilleure résistance au choc.

Le PP a une reprise d'humidité très faible. Les produits les plus cristallins sont très imperméables aux gaz. Les PP sont de très bons isolants électriques. Les ultraviolets dégradent le PP quand il n'est pas stabilisé. La stabilité chimique est élevée, les PP ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les sels. Les PP sont insolubles au-dessous de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Les PP sont facilement combustibles.

5.2.3 Applications

Les PP sont utilisés principalement en injection, le marché le plus important étant l'automobile pour la réalisation de pièces sous capot (batteries, vases d'expansion), de protections latérales extérieures, de pare-chocs (renforcés à l'EPDM), d'éléments dans l'habitacle ; on utilise aussi des formes estampables renforcées de fibres de verre longues.

Les récipients injectés à parois minces servent à l'emballage des margarines et des crèmes glacées.

Des films très transparents sont obtenus par refroidissement brutal après extrusion ; rigides et thermoscellables, ils sont adaptés à l'emballage de présentation. Par extrusion et biétréage mécanique (deux étréages successifs perpendiculaires), on obtient des films moins transparents mais de bonnes propriétés mécaniques ; leur imperméabilité à la vapeur d'eau les fait utiliser dans l'emballage alimentaire. Si on inclut des charges (carbonate de calcium) le biétréage provoque la création de micropores intéressants pour réaliser des pansements capables de respirer.

L'extrusion sous étirage mécanique est utilisée pour préparer des filaments courts de 10 à 30 μm de diamètre, destinés à la confection de moquettes et de non-tissés. La consolidation des non-tissés est obtenue par thermosoudure. Des fibrilles de 3 à 7 μm de diamètre destinées à la fabrication de non-tissés sont aussi fabriquées par soufflage d'air chaud à grande vitesse autour de la filière d'extrusion (procédé *melt blown*). Les non-tissés sont aussi utilisés comme géotextiles.

L'extrusion de bandelettes suivie d'étirage sert à la confection de liens. Les monofilaments sont utilisés en corderie (cordages moins denses que l'eau).

Le filage à haute vitesse, comme pour le nylon ou le polyester, nécessite des PP à distribution moléculaire plus étroite (PP dégradé en présence de peroxydes et PP aux métallocènes). Les filaments sont utilisés dans des tissus pour l'ameublement ou pour les vêtements de sport.

La teinture est difficile, aussi préfère-t-on la coloration dans la masse par des mélanges maîtres au cours de l'extrusion qui fabrique les granulés.

L'extrusion soufflage de corps creux est possible avec des copolymères statistiques. Lorsque ces PP ont été additionnés d'agents nucléants, les cristallites sont très fins, ce qui augmente la transparence. La coextrusion avec de l'alcool polyvinylique permet de modifier les propriétés barrières des films et feuilles ; l'emploi principal est l'emballage de denrées alimentaires.

On prépare des mousses de PP par extrusion ou moulage.

L'impression du PP est possible après un traitement oxydant de la surface. On le métallise sous vide et par galvanoplastie après traitement sulfochromique. Difficile à coller, le PP est soudé au miroir ou par rotation.

5.2.4 Recyclage

Le recyclage du PP pose le même genre de problèmes que celui des PE, cependant les usages sont différents. Il n'y a pratiquement pas de sacs en PP ni de flacons, au contraire du PE. Les pièces massives sont en revanche bien présentes en particulier dans l'automobile ; pour cette raison, le recyclage des pare-chocs est pratiqué (broyage et mise en forme après éventuels ajouts de stabilisants). Le recyclage de ces pièces par le constructeur est facilité par la nature connue du matériau. Les constructeurs contraints au recyclage par la réglementation ont été amenés à choisir des matériaux plus faciles à traiter, c'est l'une des raisons de l'abandon des thermodurcissables dans cette application.

5.3 Polystyrène (PS)

5.3.1 Généralités

Les polystyrènes sont des homopolymères du styrène ou des copolymères à forte teneur en styrène, ce sont tous des matériaux amorphes. La transition vitreuse de l'homopolymère est voisine de 100 °C. En l'absence d'additifs pigmentés les polystyrènes standard sont transparents. On ajoute un peu d'huile incolore au cours de la synthèse pour diminuer la fragilité (plastifiant) et pour faciliter le démoulage en injection. Le comportement mécanique à la chaleur, au-dessous de la transition vitreuse, dépend de la masse moléculaire ; celle-ci est plus élevée pour les grades destinés à l'extrusion où la masse fondue doit conserver une certaine tenue, ce sont les polystyrènes « chaleur ». Les polymères les plus fluides (basse masse molaire) sont destinés à l'injection ; en les plastifiant un peu ils sont moins fragiles. Les qualités dites « médium » sont intermédiaires et utilisées en extrusion et en injection. Les produits sont livrés granulés.

Pour améliorer la résistance à l'impact et diminuer la fragilité, on incorpore au cours de la polymérisation en masse du styrène des polybutadiènes (2 à 12 %) ; cette phase élastomère se disperse dans la matrice de polystyrène tout en étant elle-même colonisée par le polystyrène qui se greffe sur le polybutadiène ; le résultat final est une dispersion de nodules biphasiques de quelques micromètres de diamètre dans la matrice d'homopolystyrène. Pour une dispersion et une taille optimale des nodules, on observe un renfort important de la matrice polystyrène sans abaissement important du point de ramollissement. Pour obtenir la même diminution de la fragilité par un mélange homogène, la teneur en butadiène devrait être beaucoup plus élevée et le module du matériau serait très abaissé. La teneur en nodule, et leur taux de greffage, la réticulation de l'élastomère, ont une influence sur les propriétés mécaniques et sur le comportement au cours de la mise en œuvre. Il existe des qualités à tenue au choc croissante : demi-choc, choc, superchoc (*high impact polystyrene* en anglais ou HIPS)... Ces produits ne sont pas transparents et sont livrés en granulés colorés.

5.3.2 Propriétés

La fragilité et un module élevé sont les caractéristiques des PS standard. La possibilité d'être utilisé jusqu'à -40 °C caractérise les PS choc. La stabilité dimensionnelle est excellente. Le PS standard non coloré est dit *crystal* à cause de sa transparence. Le PS est compatible avec les produits alimentaires si la

mise en œuvre n'a pas dégradé le polymère ; en effet une température élevée provoque la dépolymérisation du PS, d'où une odeur et un goût prononcés. Les hydrocarbures et les acides concentrés font gonfler le PS et le dissolvent. La combustion est très facile et dégage des fumées noires et grasses. Les PS sont de bons isolants électriques mais de par leur nature chimique ils ne résistent pas à l'arc électrique.

5.3.3 Applications

Les qualités fluides permettent l'injection à cadence élevée. On fabrique ainsi des gobelets transparents mais aussi beaucoup d'objets bon marché et colorés dans l'industrie du jouet.

Les plaques et feuilles sont obtenues par extrusion. On peut plaquer une feuille de PS cristal de bel aspect sur une plaque de PS choc (plaxage). La coextrusion fournit des multicouches. Un procédé d'extrusion multicouche capable de fabriquer des épaisseurs de couche de quelques micromètres a permis de réaliser des plaques de comportement à la fracture remarquable. Les feuilles et plaques se thermoformement facilement entre 120 et 150 °C, l'étirabilité autorise les emboutissages profonds (pots de yaourt) ; on fabrique ainsi les intérieurs de réfrigérateurs et de l'ameublement de salle de bain.

L'extrusion avec injection d'un gaz (CO₂, pentane, Fréon) dans le produit fondu fournit des plaques allégées par le procédé dit de *direct gazing*. C'est l'un des procédés de fabrication de plaques isolantes en polystyrène expansé (PSE), utilisées par exemple comme isolant sous le bitume des toitures en terrasses ; ces plaques se découpent facilement à la scie. Les faibles épaisseurs thermoformées sont utilisées pour des emballages.

L'autre procédé de fabrication de PS allégé est très différent, il permet de fabriquer des pièces moulées de forme complexe aussi bien que des plaques. On utilise du PS polymérisé en suspension dans l'eau en présence d'un peu de pentane qui restera dissous dans les billes millimétriques de polymère. Ces billes chauffées par de la vapeur à 100-105 °C dans un appareillage spécial s'expansent sous la pression du pentane dans le polymère ramolli ; il se forme dans chaque bille une multitude de cellules. Les billes ainsi préexpansées (masse volumique apparente > 14 kg.m⁻³) sont laissées à « mûrir » à l'air une douzaine d'heures pour sécher, perdre du pentane et que l'air pénètre dans les cellules ; les billes mûries peuvent être alors utilisées dans un moule perforé où on injecte de nouveau de la vapeur à 110-115 °C, les billes s'expansent encore et adhèrent les unes aux autres en se déformant pour occuper tout l'espace interstitiel. On fabrique ainsi des pièces pour le calage et l'emballage

aussi bien que de gros blocs parallélépipédiques que l'on peut découper au fil chaud pour fabriquer des plaques. On peut atteindre des masses volumiques d'objet de 5 kg.m^{-3} seulement ! Mais pour ces faibles valeurs la cohésion dans le temps des billes entre elles n'est plus très bien assurée. On se contente en général de 10 kg.m^{-3} . Le collage utilise des colles sans solvant organique pouvant attaquer le PS dans cet état de division. Des formules auto-extinguibles existent pour ce type de produit.

Les applications de ce PSE où il est facile de distinguer les particules préexpansées, se trouvent dans l'isolation du bâtiment (dalles flottantes, terrasses, rampants sous toiture), le drainage le long de murs enterrés, les coffrages perdus, et en horticulture. Les billes expansées sont utilisées dans le béton allégé. En métallurgie les noyaux de fonderie que le métal vaporise dans le moule sont en PSE.

5.4 Copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

5.4.1 Généralités

Copolymères obtenus par greffage de styrène et d'acrylonitrile sur du polybutadiène – procédés en émulsion ou en masse –, les produits obtenus sont opaques mais brillants, avec des propriétés mécaniques et de résistance chimique supérieures à celles des polystyrènes choc. Les nodules de 50 à 500 nm sont dispersés dans la matrice de copolymère styrène-acrylonitrile (SAN). La faible dimension des nodules permet d'avoir une surface brillante, ce qui n'est pas le cas avec le PS choc. On distingue les ABS « standard », « semi-chaleur » et « chaleur », comme pour les PS ; la gamme des températures est ici de 85 à 115 °C.

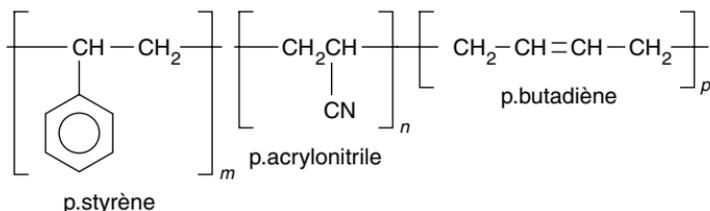


Figure 5.1 – Formule des ABS.

Les ABS sont utilisés en alliage avec d'autres thermoplastiques (voir alliages, chapitre 6, § 6.6.5).

5.4.2 Propriétés

Les critères de choix pour les ABS sont la tenue thermique, la résistance aux chocs et la fluidité en fondu. Comme pour le PS choc ce sont les tailles et la quantité de nodules, le taux de réticulation de l'élastomère, la taille des greffons qui gouvernent les propriétés mécaniques et de mise en œuvre.

On peut rendre antistatique la surface des ABS par la formulation. On ajoute des anti-UV pour les applications à l'extérieur.

Les ABS sont très peu hygroscopiques. Les esters, éthers, cétones, les hydrocarbures chlorés ou aromatiques ainsi que les acides minéraux concentrés font gonfler les ABS. Les autres produits organiques (huiles, graisses, hydrocarbures aliphatiques, acides dilués) n'attaquent pas les ABS.

Sauf pour la formulation ignifugée, les ABS brûlent, mais sans goutter.

5.4.3 Applications

La mise en œuvre des ABS s'effectue par injection, extrusion soufflage, et thermoformage (130 à 180 °C).

L'industrie automobile utilise les ABS pour des pièces de carrosserie, des boîtiers de feux de signalisation, des panneaux intérieurs.

On utilise les ABS pour produire des pièces de radio, de télévision, de téléphone, des boîtiers d'électroménager et de jouets, de l'ameublement de bureau (machines de bureautique, sièges, armoires, etc.).

5.5 Polychlorure de vinyle et dérivés

5.5.1 Généralités

■ PVC

Le polychlorure de vinyle (PVC) est obtenu par la polymérisation de chlorure de vinyle selon trois procédés qui ont une influence sur la morphologie de la poudre obtenue :

- procédé en masse où le réacteur est chargé de monomère liquide sous pression (Eb -13 °C à l'atmosphère) avec un amorceur radicalaire (peroxyde

par exemple) ; au cours de la polymérisation le chargement passe de liquide à de la poudre, avec un stade intermédiaire de consistance yaourt ;

- procédé en émulsion dans l'eau qui fournit un latex utilisé tel quel ou coagulé (séparation de l'eau) ; les particules ont une dimension de l'ordre de 10 μm ;
- procédé en suspension (et microsuspension) dans l'eau ; il fournit après séchage des poudres de granulométrie analogue à celle du procédé masse (130 μm), mais qui contiennent les agents de suspension utilisés pour la polymérisation.

■ Polymères dérivés

- Le PVC surchloré (PVCC) qui contient 65 à 69 % de chlore (au lieu de 56 %) possède une température de transition vitreuse plus élevée ; il peut être utilisé pour l'adduction d'eau chaude alors que le PVC ne peut être utilisé que pour les tubes d'écoulement.
- Les copolymères du chlorure de vinyle à 10 à 15 % d'acétate de vinyle (VC/VAC) sont plus faciles à mettre en œuvre (c'était le matériau des disques vinyles).
- Le polychlorure de vinylidène (PVDC) qui est l'homopolymère du chlorure de vinylidène $\text{CH}_2\text{=CCl}_2$, de grande inertie chimique, est souvent utilisé en mélange avec le PVC ou un polyacrylate.

5.5.2 Propriétés

Les poudres de PVC ont une température de transition vitreuse de 75 à 80 °C, mais la viscosité de la masse reste considérable à cause en particulier d'une très faible semi-cristallinité ; la « fusion » se situerait dans la région des 200 °C où le PVC se décompose thermiquement. Pour être utilisables les poudres sont additivées :

- de stabilisants à la chaleur et à la lumière (par exemple stéarates de plomb, de zinc, de calcium) ;
- de plastifiants (phtalates d'alcools lourds) qui abaissent la transition vitreuse au-dessous de l'ambiance pour donner des objets souples mais de bonne tenue à cause de la « semi-cristallinité » évoquée précédemment ;
- d'agents de résistance à l'impact (copolymères acryliques) ;
- de lubrifiants internes et externes qui diminuent le frottement sur les outils de transformation.

Les produits non plastifiés ont une bonne rigidité à l'ambiante et une excellente tenue à l'abrasion. Ils sont fragiles au dessous de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, il faut alors les renforcer ; la transition vitreuse s'abaisse un peu.

La résistance du PVC aux produits chimiques (acides, alcools, solvants, hydrocarbures aliphatiques) est bonne ; le PVC est cependant sensible aux hydrocarbures chlorés ou aromatiques. Il est sensible aux ultraviolets contre lesquels il doit être protégé par la formulation.

C'est un bon isolant électrique, mais bien qu'au feu il ne se consume que difficilement, le fait qu'il libère de l'acide chlorhydrique dans ces conditions ne l'autorise pas pour certaines installations sensibles à la corrosion.

Les PVC plastifiés sont plus combustibles, et leur transition vitreuse abaissée les rend beaucoup plus sensibles aux agents chimiques.

5.5.3 Applications

Les adjuvants nécessaires sont ajoutés à la poudre et mélangés mécaniquement, avec chauffage (prégélification) ou sans chauffage ; on obtient des poudres sèches, des compounds, des pâtes visqueuses (plastisols). Les mélanges secs peuvent être présentés en granulés pour la mise en œuvre.

L'extrusion donne les tubes, les profilés, les plaques, les feuilles. Le PVC « rigide » (sans plastifiant) est de préférence travaillé sur machine « double vis » Les tubes sont très utilisés dans le bâtiment pour l'eau froide, les écoulements, la protection des faisceaux de câbles dans le sol. Les profilés sont très utilisés pour le bardage des murs de bois extérieurs dans certains pays (*sidings* en Amérique du Nord), dans la fabrication des fenêtres, des plinthes, des volets roulants. Le gainage en basse et moyenne tension électrique utilise des formules plastifiées, chargées, colorées. La chaudronnerie plastique utilise beaucoup de plaques de PVC.

L'extrusion soufflage donne des corps creux, mais la concurrence du PET est grande pour les bouteilles de liquides alimentaires.

Le calandrage permet de transformer le PVC en feuilles et films rigides ou souples (plastifiés). Ces produits sont utilisés soit pour le thermoformage (ameublement, emballage [*blisters*]), soit pour des usages techniques (cartes bancaires). Les PVC plastifiés calandrés sont utilisés en maroquinerie.

Le *slush moulding* (dépose d'une composition pulvérulente sur un moule chaud) est utilisé pour former une peau sur de grandes surfaces avec un dessin complexe (planches de bord de véhicules).

Le PVC est expansible en présence d'un agent d'expansion, il est utilisé dans l'isolation.

L'injection de PVC rigide permet de fabriquer de nombreuses pièces comme des coffrets (électrotechnique), des raccords en plomberie et en robinetterie. L'assemblage est réalisé facilement par collage.

L'enduction à partir de plastisols se fait sur du papier ou du tissu (toiles cirées). Le plastifiant est situé entre les grains de polymère dans le plastisol, mais après chauffage il a pénétré dans les grains au niveau moléculaire et la matière refroidie n'est plus liquide : c'est du PVC plastifié.

Le rotomoulage de plastisols est utilisé pour les pièces creuses en particulier dans les jouets.

Le PVC « rigide » est utilisable en continu jusqu'à 70 °C, c'est-à-dire au-dessous de sa transition vitreuse.

5.5.4 Recyclage

Selon la nature des échantillons, on peut procéder de différentes façons. Le cas le moins favorable est celui d'ordures ménagères où on ne peut que récupérer de l'énergie par incinération. Il faut alors éliminer le gaz chlorhydrique et d'autres produits organiques chlorés. Certains de ces produits sont les *dioxines*. Il y a soixante-dix dioxines différentes et deux ou trois seulement sont très toxiques, mais il faut de toute façon les éliminer. Le problème n'est pas lié au seul PVC mais à l'atome de chlore, et la moitié du chlore des ordures ménagères provient du seul sel de cuisine.

Le cas le plus favorable est celui des chutes dans les procédés d'injection du PVC rigide ou celui de la récupération de pièces rigides propres. Un broyage et une granulation redonnent une matière première utilisable. Dans les cas de moindre pureté, on a fabriqué des objets sans grosses contraintes techniques, comme des piquets de vigne, mais leur durée de vie est très longue et le marché saturé.

Pour les autres situations, il existe un procédé de gazéification, qui donne du gaz chlorhydrique, du CO, du CO₂, dont on peut récupérer de l'énergie, et un procédé plus avantageux mais complexe, VinyLoop® de Solvay. Un prétraitement nettoie et broie la matière approvisionnée pour la rendre accessible à une dissolution. Les insolubles sont séparés par des techniques appropriées à leur nature. Un additif est alors introduit dans la solution qui précipite le polymère à récupérer et on procède à un entraînement à la vapeur d'eau suivi d'un séchage du polymère marchand. Le solvant est recyclé et les effluents divers traités. Ce procédé s'adresse à des objets très différents : aussi bien des fibres, des câbles gainés de PVC, des emballages, des tissus enduits que ce qui provient des véhicules hors d'usage...

5.6 Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et copolymères

5.6.1 Généralités

Le poly(méthacrylate de méthyle), PMMA, et ses copolymères sont des thermoplastiques amorphes possédant d'excellentes propriétés optiques, d'exceptionnelles propriétés de tenue au vieillissement, une combinaison favorable de propriétés mécaniques (rigidité, résistance aux chocs), une résistance chimique bonne pour les bases et acides dilués, les hydrocarbures aliphatiques et les huiles, mauvaise pour les hydrocarbures aromatiques ou chlorés, et enfin de bonnes propriétés thermiques et électriques.

Le monomère méthacrylate de méthyle est préparé par deux procédés :

- la transformation de la cyanhydrine de l'acétone en sulfate de méthacrylamide (en milieu sulfurique), puis son hydrolyse en présence de méthanol ;
- l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine puis en méthacrylate de méthyle.

On améliore la stabilité du PMMA en copolymérisant moins de 1 % d'acrylate de méthyle ou d'éthyle. En effet, le PMMA se dépolymérise thermiquement « en fermeture Éclair », les comonomères arrêtent le processus. En copolymérisant des quantités supérieures, jusqu'à 10 %, on ajuste propriétés mécaniques et facilité de transformation. Ces matériaux sont relativement cassants mais transparents.

Du PMMA « choc » est obtenu par addition d'un élastomère à base d'acrylate de butyle polymérisé en émulsion dont l'indice de réfraction est proche de celui du PMMA ; on maintient ainsi la transparence du matériau.

Des PMMA « chaleur » sont obtenus par copolymérisation avec le maléimide de cyclohexyle, l'anhydride maléique ou l'acide méthacrylique.

Il existe également des copolymères à blocs SBM et MABuM : PS-b-PB-b-PMMA et PMMA-b-Pabu-b-PMMA, où PS, PB, Pabu représentent respectivement des blocs de polystyrène, polybutadiène, poly(acrylate de butyle). L'élastomère PB ou Pabu réparti de façon très fine augmente la résistance au choc et conserve la transparence.

Trois procédés de polymérisation, en suspension, en masse (procédé continu) et en solution, sont utilisés :

- la polymérisation en suspension, radicalaire, s'effectue dans l'eau. On obtient des perles transparentes ;
- la polymérisation en masse continue est radicalaire en deux étapes ; les monomères sont liquides et on amène le taux de transformation vers 50 %, puis on chauffe vers 210 °C pour produire une dévolatilisation rapide des

- monomères non réagis, qui sont recyclés. On obtient des granulés par extrusion. On opère également en masse mais par coulée d'un sirop prépolymérisé entre deux plaques de verre maintenues dans une ambiance chaude (four ou piscine). On fabrique ainsi des plaques épaisses ;
- le MABuM est obtenu en polymérisation « radicalaire contrôlée » en solution dans un solvant aromatique. Le SBM est aussi obtenu en solution mais par polymérisation anionique.

5.6.2 Propriétés

La masse volumique de ces polymères est comprise entre 1,15 et 1,19 g.cm⁻³, l'absorption d'eau est de 0,3 %. Le coefficient d'expansion thermique est de 65-100 × 10⁻⁶ K.

L'indice de réfraction est de 1,49 et la transmission lumineuse de 90 %.

La contrainte mécanique maximale *en traction* est de 70 MPa mais peut s'abaisser à 40 MPa pour les qualités choc ; l'allongement à la rupture correspondant est de 5 à 40 % (norme ISO 527-2). *En flexion*, les valeurs pour les mêmes polymères sont de 100 à 60 MPa, et le module varie de 3 300 à 1 700 MPa (norme ISO 178).

La contrainte maximale en compression (norme ISO 604) est comprise entre 117 et 40 MPa selon qu'il s'agit de qualités non-choc ou choc. Les duretés Rockwell vont de M96 à M38.

Le choc Charpy non-entaillé est de 11 kJ.m⁻² pour le PMMA et va de 15 à 60 kJ.m⁻² pour les produits choc (norme ISO 179-2D). Pour le Charpy entaillé (norme ISO 179-2C), les valeurs correspondantes sont 2 kJ.m⁻² et 2,2 à 7 kJ.m⁻² (avec 40 % d'élastomère).

La température Vicat sous 50 N (norme ISO 306) est de 85-108 °C pour le PMMA et de 90-107 °C pour les produits choc. La température de fléchissement sous charge (norme ISO 75-2) est de 76-100 °C pour le PMMA et de 81-99 °C pour les produits choc.

L'indice de fluidité est mesuré à 230 °C sous 3,8 kg (norme ISO 1133). Il varie de 0,8 à 24 g.(10 min)⁻¹ selon la nature et la masse moléculaire des produits.

La tenue au feu est HB au test UL 94 : produits combustibles donc, mais qui ne gouttent pas.

La rigidité électrique est de l'ordre de 19 MV.m⁻¹, la constante diélectrique à 50 Hz de 3,7 et le facteur de dissipation à 1 MHz de 0,04. La résistivité superficielle est supérieure à 10¹⁴ Ω et la résistivité volumique supérieure à 10¹⁵ Ω.cm⁻¹. Ces valeurs sont influencées par la reprise d'eau. La tenue à l'arc électrique est excellente.

La tenue au vieillissement à l'extérieur est excellente.

5.6.3 Applications

La mise en œuvre de granulés préalablement séchés à 65-95 °C se fait par injection entre 245 et 195 °C selon le grade. La présence d'élastomère dans la composition diminue la fluidité. Le moule est maintenu entre 50 et 95 °C. Ce procédé est employé pour les pièces d'automobile transparentes, les accessoires d'éclairage et de nombreux usages dans le médical, l'instrumentation, l'électronique et les équipements domestiques.

On utilise l'extrusion à 235-270 °C pour fabriquer des plaques jusqu'à 2 m de largeur et des épaisseurs de 1,5 à 20 mm. Tubes, joncs et profilés peuvent être obtenus par cette technique.

Le thermoformage de plaques préchauffées à 140-160 °C est utilisé pour fabriquer des baignoires, des éviers, des vasques, des enseignes, des pare-brise. Le PMMA se soude en haute fréquence, à l'air chaud et aux ultrasons. Il se colle avec les solvants du PMMA.

Le PMMA se découpe, se fraise, se perce, se tourne, se cintre et se ponce. Il peut être imprimé par métallisation sous vide et sérigraphie (écrans d'ordinateurs).

Les marchés des PMMA sont ceux cités ci-dessus mais on observe un développement dans le bâtiment (murs anti-bruit, serres, vérandas, couvertures de piscines) et dans l'automobile pour certaines parties du vitrage et les plaques minéralogiques.

5.6.4 Recyclage

Le recyclage du PMMA par pyrolyse régénère le monomère, celle-ci s'effectue sur un bain métallique chaud. On a là un cas exceptionnel favorisé par la chimie de la décomposition thermique et le tri facile des objets particuliers à recycler.

5.7 Polymères thermodurcissables

5.7.1 Polyesters insaturés (UP)

■ Généralités

Les polyesters insaturés (UP pour *unsaturated polyesters*) sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diols (propanediol, appelé propylène glycol, par exemple) ou triols et de plusieurs diacides (base du polyester). L'un des diacides au moins comporte une double liaison éthylénique (acide maléique par exemple) qui pourra être copolymérisée avec un monomère

vinyle ; ce dernier est le plus souvent le styrène, l'autre diacide est le plus souvent le phtalique, mais on utilise aussi d'autres acides aromatiques ou cycloaliphatiques.

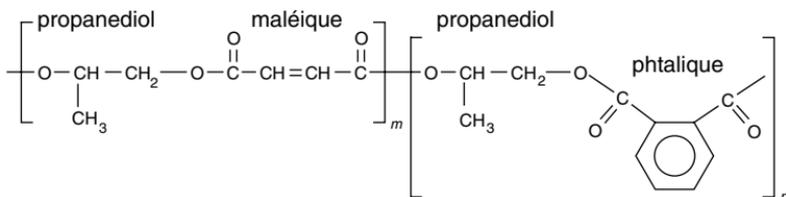


Figure 5.2 – Base du polyester.

La base de polyester est mélangée avec le styrène auquel a été ajouté un inhibiteur de polymérisation radicalaire, quelques ppm d'une quinone en général. Ce mélange est peu visqueux, on peut lui ajouter des charges minérales. Pour déclencher la polymérisation du styrène et sa copolymérisation avec le polyester sur la double liaison (maléique), on ajoute un durcisseur (peroxyde) et éventuellement un accélérateur adapté au peroxyde. Une formule correspond à une température de travail déterminée. C'est ainsi que s'obtient le « durcissement ».

■ Propriétés

Les résines sont transparentes quand elles ne sont pas chargées.

Les produits finis résistent aux acides non oxydants, aux alcools, aux hydrocarbures aliphatiques. Ils sont attaqués par les bases, les acides oxydants, les solvants chlorés, les cétones et les esters.

Les polyesters ont d'excellentes propriétés d'isolants électriques. Ils sont inflammables mais peuvent être rendus auto-extinguibles. Leur tenue thermique atteint 130 °C.

Ils présentent un retrait au moulage très important. Les propriétés dépendent des charges : viscosité, retrait, dureté et résistance à l'abrasion, conductibilité thermique et électrique, aspect de surface, coût. Les fibres de verre ou synthétiques commandent le module, l'allongement, la résistance à l'impact.

L'aspect de surface est amélioré par le dépôt en surface de la pièce d'une formule polyester dite *gel-coat* qui s'applique comme une peinture épaisse.

■ Applications

En mélange avec des charges il existe des pâtes modelables pour l'obturation. La mise en œuvre des polyesters renforcés fait presque toujours appel à un moule. Les grandes pièces sont longues à fabriquer, elles ne nécessitent pas de presse ou de moule onéreux mais souvent un étuvage complémentaire.

Le moulage au contact consiste à déposer dans le moule le *mat* ou des *rovings* et des tissus de verre qui ont été imprégnés de la formule réactive. On démoule après durcissement. On peut aussi revêtir le moule d'un gel-coat et projeter simultanément la résine catalysée et des fibres coupées.

L'injection de résine catalysée dans un moule (RIM pour *reaction injection molding*) ou dans un moule où a été placé le renfort fibreux (RRIM pour *reinforced RIM*) permet d'utiliser des résines plus fluides et de simplifier la structure du moule.

L'enroulement filamentaire consiste à enrouler sur un mandrin tournant sur lui-même des rovings pré-imprégnés de résine catalysée et à laisser durcir. La pultrusion qui tire des rovings (ou des mats) continus à travers une filière chauffée produit en continu un profilé de forme constante.

On produit également des mélanges de résine catalysée, de fibres coupées et de charges (BMC pour *bulk molding compounds*) et des tissus ou mats imprégnés mais présentés entre deux feuilles plastiques destinés au moulage sous pression (SMC pour *sheet molding compounds*). Cette technique permet d'obtenir des propriétés mécaniques supérieures.

Les UP non renforcés sont utilisés comme gel-coat, mastics, inclusions, mortiers, bétons, pierres reconstituées.

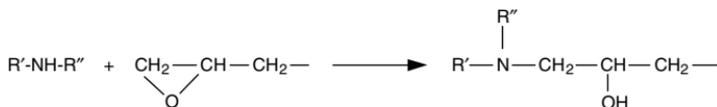
Les UP renforcés sont utilisés dans l'automobile (cabines, pare-chocs, carrosseries), dans le bâtiment (éléments de façade, piscines, profilés, etc.), dans les réservoirs, les citernes, les appareils du génie chimique, et pour les applications marines (coques de bateaux, planches à voile, etc.).

5.7.2 Résines polyépoxydes (époxy)

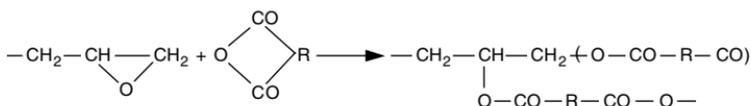
■ Généralités

Les résines époxy sont des thermodurcissables obtenus par la réaction de fonctions époxyde sur des amines primaires ou secondaires ou sur des anhydrides. La molécule du réactif époxy contient au moins deux fonctions époxyde, l'amine est au moins une diamine et les anhydrides sont des anhydrides de diacides. Ces multifonctionnalités sont nécessaires pour obtenir des macromolécules par polyaddition.

Le principe des réactions est décrit figure 5.3 : polyaddition avec les amines et les anhydrides, qui conduit à des polyesters, ou homopolymérisation des fonctions époxyde par un catalyseur, qui conduit à un polyéther.



réaction avec une amine secondaire



réaction avec un anhydride



homopolymérisation

Figure 5.3 – Réactions mises en jeu dans la synthèse des résines époxy.

On groupe sous le nom d'*accélérateurs* des produits qui, catalysant les réactions, modifient la réactivité des systèmes. Ce sont des amines tertiaires, des imidazoles substitués, des alcoolates de métal (cobalt par exemple).

Pour opérer la réaction on mélange au moins deux prémélanges des réactifs. Chaque prémélange contient une partie des réactifs, choisis pour qu'ils restent à peu près inertes au stockage. Il est cependant possible de préparer des poudres qui contiennent la formule complète, à condition que la température de déclenchement des réactions soit assez élevée.

La molécule porteuse de fonctions époxyde est majoritairement un dérivé du bisphénol A et moins souvent du bisphénol F. Le nom scientifique est diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) ou de bisphénol F (figure 5.4).

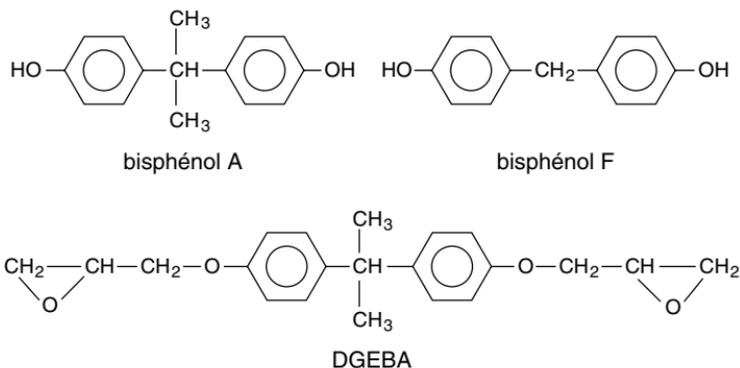


Figure 5.4 – Bisphénols et DGEBA.

Il existe bien d'autres bases de résines qui donnent des époxy de propriétés mécaniques un peu différentes et de comportements différents quant à la résistance à la chaleur, aux intempéries, aux solvants. On peut citer des novolacs (résines phénol/formol) époxydées, des résines phénoxy de haut poids moléculaire, des résines non aromatiques mais cycloaliphatiques (molécules saturées) et hétérocycliques.

Les compositions contiennent les résines de base, au moins un durcisseur, éventuellement des accélérateurs, des charges minérales, des ignifugeants, des diluants réactifs, etc. Pour améliorer la résistance aux impacts on peut ajouter des élastomères (compatibles avec la résine, CTBN par exemple) ou des thermoplastiques amorphes (solubles dans la résine) qui doivent précipiter en microparticules individualisées au cours de la réaction de durcissement.

■ Propriétés

L'existence de fonctions OH dans les produits est l'une des principales raisons de leur bonne adhérence sur des supports polaires, et les époxy sont souvent d'excellents adhésifs. En revanche ils peuvent présenter une hygroscopicité gênante car la reprise d'eau diminue la température de transition vitreuse et donc la température de service.

À cause de leur caractère très réticulé les époxy ont une très bonne stabilité dimensionnelle.

Ils résistent bien aux acides, aux bases fortes et à beaucoup de solvants.

Les propriétés électriques sont très bonnes.

La température de service continu dépend de la résine et de sa formulation, elle peut atteindre 170 °C.

■ Applications

La mise en œuvre se fait par coulée, par gravité, sous pression, sous pression et chauffage diélectrique. Un point mérite l'attention, c'est l'auto-échauffement de la masse en réaction : la chaleur dégagée, si elle ne s'évacue pas par les parois, augmente la température et accélère les réactions. Selon la forme de la pièce on devra choisir des formules qui étalent le temps de réaction et évitent les emballements.

L'imprégnation est utilisée pour la protection et l'isolement électrique, et aussi pour fabriquer des bétons en enrobant des graviers. On pratique l'enroulement filamentaire, où un roving continu trempé dans la résine formulée est placé sur un mandrin qui a la forme de la pièce à réaliser. La pultrusion à chaud de fibres continues imprégnées permet de fabriquer des profils en continu comme des cannes de ski (voir les UP).

Des formules monocomposants en poudre existent, qui servent au pistelage électrostatique avant un passage au four.

Les procédés tels que la pultrusion ou le passage au four après revêtement sont compatibles avec des productions rapides. En revanche les pièces importantes ou épaisses demandent des cycles de moulage longs. La cuisson à l'autoclave, très utilisée en aéronautique sur des tissus ou des nappes de fibres pré-imprégnées, est un processus très long.

Les applications sont les colles et adhésifs, les revêtements anticorrosion et d'étanchéité, les poudres à mouler (automobile et électrotechnique). On notera la possibilité de revêtements des carrosseries en bain aqueux de cataphorèse.

Les matériaux renforcés, le plus souvent de fibres de verre mais aussi de carbone et de Kevlar, se trouvent dans le sport (skis, raquettes, cannes à pêche), l'aéronautique (surfaces de commande, revêtement d'aile), l'électronique (circuits imprimés), l'industrie chimique (citernes, conduites).

5.7.3 Polybismaléimide (PBMI)

■ Généralités

Le polybismaléimide est un produit thermodurcissable obtenu par prépolymérisation d'un bismaléimide (BMI) et d'une diamine aromatique, il fait partie des polymères techniques pour haute température (voir chapitre 3).

La figure 5.5 représente le schéma de synthèse à partir d'un BMI et d'une diamine aromatique (formule générale $H_2N\text{R}aNH_2$) classiques. La diamine est ici le 4,4'-diamino-diphénylméthane (DDM). $R_1 = R$.

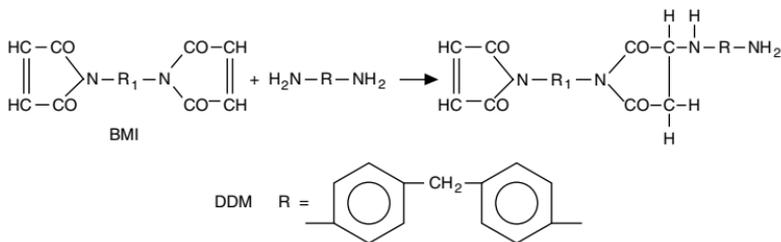


Figure 5.5 – Synthèse de bismaléimide.

Le prépolymère obtenu est mélangé à des charges pour donner un compound à polymériser thermiquement. La formule catalytique est adaptée au procédé de mise en forme : durcissement rapide pour l'injection et relativement lent pour la compression et la compression transfert.

Les compounds sont présentés en granulés ou sous forme de fibres longues de verre de 8 mm agglomérées par de la résine. Ces matières à mouler peuvent être classées en deux groupes :

- les produits de structure à base de fibres de verre notamment, qui ont des propriétés mécaniques élevées ;
- les produits de frottement à base de charges autolubrifiantes en poudre (graphite, MoS_2 , PTFE) avec ou sans fibres d'aramide ; celles-ci améliorent principalement les propriétés mécaniques.

■ Propriétés

Les produits sont de couleur brune à noire.

La reprise d'humidité est faible.

La température de transition vitreuse est supérieure à 300 °C, voire même 350 °C pour des grades de structure. La mesure, difficile à effectuer en analyse thermique différentielle, est plus couramment réalisée en repérant le changement de pente de la courbe d'expansion thermique du solide. Le coefficient d'expansion thermique est faible.

On retiendra :

- la grande résistance thermique et le niveau élevé des caractéristiques mécaniques à haute température et dans le temps ; la résistance à la déflexion sous charge sous 1,8 MPa (HDT A, norme ASTM D 648) est supérieure à 300 °C pour tous les grades ;
- l'absence de fluage à 200 °C et la résistance à la fatigue ;
- le coefficient de dilatation linéique faible et constant jusqu'à 300 °C ;
- le choc Izod plus élevé pour les compositions qui contiennent des fibres aramides ;
- les faibles coefficients de frottement et d'usure pour des pressions et vitesses élevées ;
- la possibilité d'utilisation à sec ou en milieu humide.

La résistance aux solvants et aux huiles organiques à chaud ainsi qu'à l'eau est très bonne. On note après sept jours une légère attaque à l'ammoniaque à 8 %, par la soude à 1 %, par l'acide sulfurique à 3 % et par l'acide chlorhydrique à 10 %. Il est possible d'utiliser à 150 °C des pièces mécaniques dans l'huile pendant de longues durées.

Les propriétés électriques des grades de structure sont bonnes (charges non conductrices), sauf la résistance au cheminement qui est moyenne en raison des molécules aromatiques de la structure.

La résistance au feu est excellente.

■ Applications

Le moulage des polybismaléimides se fait principalement par compression et par injection, mais aussi par transfert.

Il faut éviter de répandre les poussières générées par les manipulations du compound et suivre les instructions d'hygiène et de sécurité du fournisseur car les produits peuvent contenir un peu de DDM (diamino diphényl méthane). On utilise des presses standard pour l'injection des thermodurcissables. Les pièces demandent une postcuisson en étuve de 200 à 220 °C pour des durées de 8 à 24 heures selon les produits et les applications. Les retraits sont de 0,1 à 0,5 %.

Étant donné le facteur de foisonnement élevé des PBMI, il est avantageux de les préformer par pastillage. Le compound étant à l'ambiante, il est pastillé sous plus de 30 MPa dans des cavités entre 30 à 50 °C. Le moulage par compression des grades non injectables à cause de la longueur des fibres de verre est précédé d'un chauffage de 60 à 90 minutes en étuve à circulation d'air de 110 à 120 °C. Le préchauffage par haute fréquence est possible. La cavité du moule est chauffée entre 230 et 240 °C, la pression appliquée est de

5 à 10 MPa pour une durée de 60 à 180 secondes et des épaisseurs de 1 à 5 mm. On effectue ensuite une postcuisson de 24 heures à 200 °C.

Les liaisons permanentes sont réalisées par collage ou rivetage ; on utilise des colles époxydes de température de service appropriée.

On peut employer des peintures polyuréthanes ou procéder au marquage par des encres époxydes comme en électronique.

La métallisation (15 à 20 μm) est possible par voie chimique (argent, nickel) ou par voie électrolytique (chrome) après oxydation de la surface.

Les applications des résines PBMI dépendent de la comparaison de leurs propriétés avec celles des métaux et des polymères thermoplastiques. Les PBMI ont un avantage en allègement, isolement thermique et électrique, diminution du bruit, résistance à la fatigue.

Les PBMI présentent un avantage par rapport aux polymères usuels dans les domaines suivants :

- propriétés mécaniques conservées entre 100 et 300 °C, pour des durées de 1 000 à 25 000 h, selon la température ;
- résistance aux solvants organiques chauds ;
- stabilité dimensionnelle ;
- dilatation thermique proche de celle des métaux légers ou du cuivre ;
- absence de fluage entre 200 et 250 °C ;
- bonnes propriétés de frottement (pressions et vitesses élevées).

En électronique, les applications sont les circuits multicouches et les pièces qui sont traitées au bain de soudure. En électrotechnique et en électromécanique, les PBMI ne sont employés que si les contraintes mécaniques à chaud dépassent les capacités des thermoplastiques classiques. Pour les autres, le surcoût de la transformation d'un thermodurcissable doit rester inférieur à la différence des coûts matières.

En mécanique, on trouve des coussinets, des guides, des engrenages. C'est ainsi que l'automobile a utilisé des anneaux de synchronisation de boîte de vitesses et des pistons d'embrayage.

En aéronautique, les PBMI ont permis de réaliser des viroles, des cônes de réacteurs et des séparateurs d'huile pour les réacteurs.

5.7.4 Polyuréthanes (PUR)

■ Généralités

Un uréthane est le résultat de la réaction d'addition d'un isocyanate et d'un alcool suivant la réaction catalysée (sel d'étain) donnée figure 5.6.

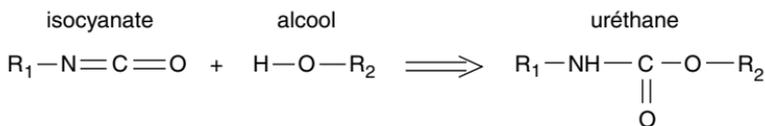


Figure 5.6 – Formation d'un uréthane.

L'eau réagit de même par ses hydrogènes « mobiles » sur un isocyanate en le décomposant en dioxyde de carbone plus une amine ; c'est sur cette réaction qu'est fondé le moussage des polyuréthanes sans agent externe. Les amines s'additionnent également aux isocyanates grâce à leurs hydrogènes mobiles pour donner des urées (figure 5.7).

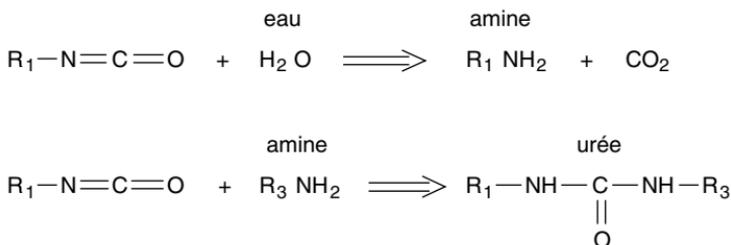


Figure 5.7 – Réaction d'un isocyanate avec l'eau, et avec une amine primaire.

Un diisocyanate et un polyol vont donc donner par addition un polyuréthane, linéaire avec un diol, ramifié et tridimensionnel avec un triol. Les polyols utilisés ont leurs fonctions alcool fixées soit sur des polyéthers, soit sur des polyester.

Les isocyanates peuvent se dimériser et se trimériser.

■ Propriétés

Les PUR selon leur structure sont des élastomères, des thermoplastiques, des mousses souples ou dures, des vernis. Les isocyanates étant toxiques, pour l'emploi comme vernis ce sont des produits pré-réagis qui sont offerts, avec des masses molaires suffisantes pour diminuer considérablement la tension de

vapeur. Ils sont présentés en un composant, et le durcissement est provoqué par l'humidité ambiante, ou en deux composants à mélanger.

Les thermoplastiques sont mis en œuvre de façon classique (injection, extrusion soufflage, thermoformage).

Les élastomères thermoplastiques sont obtenus à partir d'isocyanate et de polyester. Les élastomères coulés à froid contiennent des polyols à longues chaînes (éthers ou esters) et une charge minérale. Les élastomères polyuréthane-polyurée ont des propriétés supérieures, mécaniques et thermiques (120 °C). Ils ont tous une bonne tenue au froid, une bonne tenue aux huiles et aux hydrocarbures. La résistance aux ultraviolets est limitée, ce qui est particulièrement visible pour les produits cellulaires.

Les principaux avantages des PUR sont leur résistance très élevée à l'abrasion et à la déchirure mais on n'a pas pu en faire des pneumatiques en particulier à cause de leur faible adhérence sur route mouillée.

Les mousses souples sont obtenues à partir de toluène diisocyanate (TDI) et de polyols (polyéthers et polyesters). L'expansion est obtenue par voie chimique (réaction d'eau sur l'isocyanate) ou par un agent gonflant (CCl_3F). Les mousses rigides sont obtenues à partir des polyéthers. Les cellules sont fermées et l'isolation thermique est excellente.

La combustion des PUR donne des produits toxiques (cyanogène), ils peuvent améliorer leur comportement au feu par l'utilisation de polyols halogénés. Leur utilisation n'est donc pas toujours possible. Lors de la fabrication des mousses, l'usage des gaz chlorofluorés est restreint par les réglementations qui concernent leur libération dans l'atmosphère (destruction de l'ozone de la haute atmosphère).

■ Applications

Ce sont les matériaux alvéolaires qui sont les plus employés :

- dans le bâtiment pour l'isolation : mousses rigides ;
- dans les transports : mousses semi-rigides et élastomères alvéolaires pour les pièces rigides de l'intérieur des véhicules, mousses souples pour les garnissages de sièges ;
- dans l'ameublement : sièges et literie.

Les élastomères thermoplastiques sont employés dans les chaussures de ski et les semelles de chaussures de sport.

Les PUR donnent d'excellents adhésifs utilisés dans la construction marine et la chaussure, mais ce sont des produits relativement onéreux.

■ Recyclage

Le recyclage mécanique est un peu utilisé en agglomérant des mousses rigides déchetées avec une composition de diisocyanate et d'eau ; on peut fabriquer ainsi des plaques (Toyota a par exemple fait des garde-boue). Le recyclage chimique ne concerne guère que la glycolyse pour récupérer des polyols réutilisables à partir de mousses rigides ou d'élastomères. Le peu de succès de la méthode provient de l'inhomogénéité de composition des PUR, les isocyanates de départ ne sont les mêmes que pour une production bien définie. La méthode est donc réservée aux transformateurs qui recyclent chez le producteur leurs déchets ou les chutes et réintroduisent dans les polyols vierges un peu du glycolysat récupéré (10-15 %).

5.7.5 Phénoplastes (PF)

■ Généralités

Les résines phénol-formol (PF) sont des polymères thermodurcissables issus de la condensation du formol et d'un phénol, dont il existe deux types :

- les *résoles* obtenus en autoclave en milieu alcalin (hydroxydes de sodium, calcium, baryum), en une étape avec un rapport molaire formol/phénol compris entre 1,2 et 3 ;
- les *novolagues* obtenues en milieu acide (acides sulfurique, sulfonique, oxalique) ou neutre (acétates de zinc ou de calcium) avec un rapport molaire formol/phénol compris entre 0,5 et 0,8, en deux étapes, en autoclave puis traitement en présence d'un catalyseur.

La réticulation finale est obtenue lors de la mise en forme.

Le phénol est en général le « phénol » C_6H_5-OH (figure 5.8A), mais on utilise également des phénols substitués. La réaction initiale est la formation sur le cycle du phénol d'un groupement méthyle $a CH_2OH$, en position ortho ou para de la fonction phénol ($a OH$). Des condensations ultérieures conduisent à un groupement méthylène ($a CH_2a$) placé entre deux noyaux phénoliques $\Phi a CH_2a \Phi$ (figure 5.8B), le plus souvent en position ortho.

Les phénoplastes destinés à la fabrication de pièces massives sont présentés en poudre ou en granulés. Pour la fabrication de revêtements et de produits imprégnés ils sont aussi présentés en solution, en dispersion dans l'eau ou mélangés à d'autres résines (époxydes, amines) ; ils entrent en mélange dans la composition d'adhésifs de contact (polychloroprène).

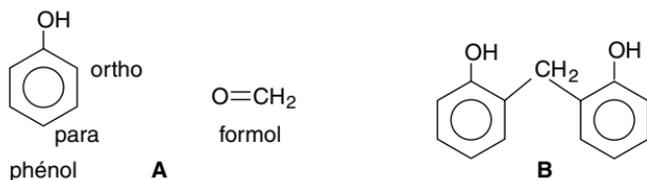


Figure 5.8 – Condensat (B) du phénol et du formol.

■ Propriétés

Ce sont des solides amorphes de couleur sombre, à l'odeur marquée. On les mélange la plupart du temps avec des charges : mica, bois, coton, graphite, fibres de verre, de carbone, de métal, d'aramide (l'amiante n'est plus utilisé)... qui en améliorent les propriétés mécaniques, car ces thermodurcis sont fragiles mais de module élevé. La stabilité dimensionnelle est excellente ; ils adhèrent à de nombreux supports polaires.

Pour la fabrication de certains vernis on préfère des résines non pas à base de phénol mais de phénol substitué (crésol, t-butyl et nonyl phénol, bisphénol A). La tenue thermique est de 200 °C, voire 230 °C chargés au mica. La résistance chimique est élevée, sauf aux bases fortes.

Ce sont de bons isolants électriques à basse tension et basse fréquence : 20 V.μm⁻¹ sur des films de 25 μm.

■ Applications

Les résines de masse molaire faible sont livrées en solution aqueuse, les résines et les novolacs sont aussi livrés en solution alcoolique, ils servent à l'imprégnation de papiers, de toiles, de fibres, à l'enduction et au collage. Les poudres à mouler novolacs, mélangées à des charges et un catalyseur (hexaméthylènetétramine : HMTA), sont prêtes à l'emploi. On les met en œuvre par compression ou par transfert. On fabrique ainsi des objets isolants de la chaleur et de l'électricité. On peut aussi les transformer en blocs et panneaux alvéolaires isolants et non combustibles.

Les PF servent principalement à l'agglomération de matériaux divers :

- bois (agglomérés), abrasifs (meules), fibres de verre (panneaux isolants) ;
- les fibres de celluloses imprégnées de résines sont ainsi transformées en séparateurs pour les accumulateurs électriques ;

- les novolaques mélangées à du sable sont utilisées pour réaliser des noyaux et des coquilles de fonderie ;
- mélangées à des fibres (métal) et d'autres adjuvants on réalise des pièces de frottement (freins, embrayages) ;
- des tissus imprégnés sont transformés en lamifiés, les supports de circuits imprimés utilisent aussi des tissus de verre ;
- les pièces composites à haute performance (fibres et tissus de verre ou de carbone) utilisent des résines phénoliques et des résines époxy. Les résines phénoliques (solutions alcooliques) ont une tenue thermique un peu inférieure mais brûlent très difficilement (classement V-0) et dégagent très peu de fumées ; on les préfère donc souvent pour des panneaux intérieurs d'avion.

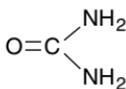
5.7.6 Aminoplastes (UF, MF)

■ Généralités

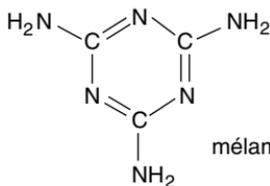
Les aminoplastes sont des polymères thermodurcissables obtenus par polycondensation du formol et de l'urée (UF) et de la mélamine (MF) en présence de catalyseurs acides. Ils se présentent sous la forme de sirops, et de poudres à mouler qui sont le plus souvent chargées. Lors de la cuisson pour la réticulation finale se produit un dégagement d'eau et parfois de formol dont il faut tenir compte à la mise en forme (figure 5.9).



formol



urée



mélamine

Figure 5.9 – Matières premières des aminoplastes.

Le principe de la condensation est la formation d'eau (H_2O) à partir des hydrogènes des groupements amine (NH ou NH_2) et de l'oxygène du formol, le carbone du formol se liant à l'azote de l'amine.

La condensation amine-formol peut être conduite en présence d'alcool (méthanol, butanols) ; elle conduit à des produits en solution aqueuse ou

alcoolique qui entrent dans les formules de revêtements de tôle (*coil coating*) ou de matériaux de bois (figure 5.10). Ces formulations en présence de catalyseurs adaptés servent aussi de « durcisseurs », en particulier pour des vernis polymères à fonctions hydroxyle (OH).

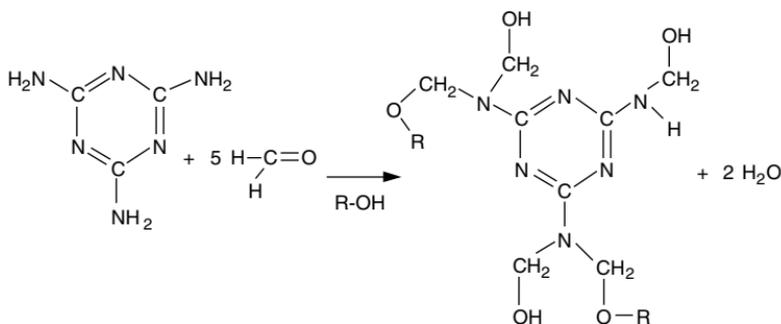


Figure 5.10 – Condensation de la mélamine et du formol en présence d'un alcool (ROH).

■ Propriétés

Les aminoplastes sont transparents, brillants et colorables. Ils ont une bonne résistance à l'abrasion et une dureté exceptionnelle. On charge les UF avec de la cellulose et les MF avec des fibres de verre. Ils résistent bien aux solvants organiques et aux hydrocarbures, mais ils sont sensibles aux acides et aux bases. Les colles et liants UF sont sensibles à l'humidité.

La permittivité électrique est de 6 à 10, donc élevée ; le facteur de perte est de 0,1, la matière s'échauffe donc sous haute fréquence.

Les MF supportent 120 °C en continu, 180 °C en pointe.

Le retrait au moulage et la reprise d'humidité (0,8 %) nécessitent un recuit et un contrôle de l'humidité ambiante.

■ Applications

On met en œuvre les sirops par projection, coulée ou imprégnation, et les poudres à mouler par compression, transfert ou injection.

Les aminoplastes servent de colle pour les contreplaqués. Pour les usages marins on utilise les MF, de coût plus élevé. Ils collent les agglomérés. Ils servent de liants pour les meules et les papiers abrasifs.

Les panneaux stratifiés ont une âme formophénolique recouverte de papier décoratif revêtu de résine MF.

Les mousses rigides auto-extinguibles sont réalisées à partir de résine, d'eau, d'acide phosphorique et d'agent moussant.

L'imprégnation d'un tissu avec une résine MF le rend irrétrécissable et infroissable.

6 • POLYMÈRES TECHNIQUES

6.1 Polyamides

6.1.1 Nomenclature

Les polyamides (PA) sont des polymères semi-cristallins ou amorphes dont la formule chimique contient de façon régulière la fonction amide \mathbf{a} (CO \mathbf{a} NH) \mathbf{a} dans la chaîne carbonée. Il existe deux types de formules d'homopolyamides :

\mathbf{a} [CO \mathbf{a} NH \mathbf{a} R₁] _{n} \mathbf{a} où un seul groupement R₁ se répète ;

\mathbf{a} [CO \mathbf{a} NH \mathbf{a} R₂ \mathbf{a} NH \mathbf{a} CO \mathbf{a} R₃] _{n} \mathbf{a} où deux groupements R₂ et R₃ sont présents dans l'élément de répétition.

La nomenclature reflète ces éléments de structure. Ainsi, quand R₁ représente l'enchaînement \mathbf{a} (CH₂)₆ \mathbf{a} à 6 carbones, on parle de polyamide 6 (PA 6). De même on aura les PA 11 et PA 12. Dans le cas de deux groupes R₂ et R₃, on parle par exemple de PA 66 ou de PA 46, et aussi de PA 6-10 et de PA 6-12, qu'on écrit le plus souvent PA 610 et PA 612. Le groupe R₃ peut être le cycle phényle : si les deux groupes carbonyles CO sont en position *para*, on le représente par la lettre T qui rappelle le mot *téréphtalique*, s'ils sont en position *méta*, on le représente par la lettre I qui rappelle le mot *isophtalique*. Le PA 6-T sera celui où R₂ est (CH₂)₆ et R₃ le cycle \mathbf{a} C₆H₄ \mathbf{a} . R₂ étant aliphatique et R₃ aromatique, on parle de polyamides *semi-aromatiques*.

D'autres combinaisons existent où les groupements R sont aliphatiques ramifiés mais aussi cycloaliphatiques (cycles saturés comme celui du cyclohexane).

Ce qui précède concerne des homopolymères – les R restent de même nature. Il existe aussi des copolymères, comme dans l'exemple des PA 6/66 où la proportion d'enchaînements 6 et 66 dépend des propriétés mécaniques visées.

Des mélanges d'homopolyamides, quand ils sont compatibles, peuvent aussi exister sur le marché. On trouve également des alliages avec des élastomères pour améliorer la résistance au choc.

Il existe enfin une classe de produits dites polyéthers-bloc-amides (PEBA) qui sont des copolymères où alternent des blocs cristallisables polyamides et des blocs élastomères polyéthers. Ces produits sont en fait des élastomères thermoplastiques dont la composition gouverne le comportement plus ou moins souple.

6.1.2 Généralités

Les polyamides sont des polycondensats entre fonction acide et fonction amine, ils doivent donc être secs lors de la mise en œuvre par fusion, sinon ils se dépolymérisent par hydrolyse, et leur poids moléculaire s'effondre ainsi que leurs propriétés mécaniques. Ils sont sensibles à l'hydrolyse par les acides minéraux.

La reprise d'humidité à saturation est uniquement gouvernée par le taux pondéral de fonctions amide dans la formule chimique ; le PA 12 reprend le moins d'humidité, le PA 46 en reprend le maximum. Cependant, dans la pratique, pour des temps relativement courts (jours) et sur des pièces massives, les observations sont différentes à cause de la cristallinité qui met une barrière à la pénétration de l'eau.

La reprise d'humidité abaisse la température de transition vitreuse et la rigidité, et améliore corrélativement la résistance à l'impact.

6.1.3 Polyamides de type 6, 66, 610, 612

■ Généralités

Ces polyamides répondent à la formule générale :

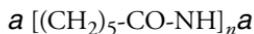


- Si $p = 4$ et $q = 6$: PA 66.
- Si $p = 8$ et $q = 6$: PA 610.
- Si $p = 10$ et $q = 6$: PA 612.

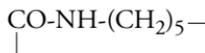
Le PA 66 est obtenu par polycondensation d'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine (HMDA). Les PA 610 et 612 sont obtenus par polycondensation

de l'HMMA et de l'acide sébacique – l'analogue à 10 carbones de l'acide adipique – ou de l'acide dodécanedioïque – l'analogue à 12 carbones.

Le PA 6 de formule générale :



est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle du caprolactame :



Ces polyamides sont semi-cristallins. Certains grades sont renforcés au choc par le greffage d'élastomères EPR maléinés.

L'addition de fibres de verre coupées donne des matériaux de module élevé. L'addition de charges minérales traitées en surface, sans facteur de forme, ou de microbilles de verre augmente le module et évite les déformations sous l'influence de la chaleur.

On ajoute aussi des stabilisants à la chaleur, des stabilisants contre les ultraviolets et des compositions pour améliorer la tenue au feu, des lubrifiants comme agents de démoulage, des agents de nucléation qui accélèrent la cristallisation et la rendent plus homogène et plus fine.

■ Propriétés

Les ignifugeants sont soit des produits très halogénés, soit du phosphore rouge enrobé, soit une composition sans phosphore ni halogène de type cyanurate de mélamine.

Le comportement est bon vis-à-vis des fluides utilisés dans l'automobile, qu'il s'agisse des carburants, des fluides hydrauliques, des graisses et huiles et des liquides de refroidissement à leur température d'utilisation. Les peintures, les vernis et les produits de nettoyage sont sans effet sur les polyamides 6 et 66. Leur résistance à la fissuration sous contrainte en présence de mouillants ou d'alcool est bonne. Les solvants chlorés attaquent ces polyamides ; il en est de même des solutions de chlorure de zinc et autres métaux lourds. Les acides organiques légers dissolvent ces polyamides (acide formique).

Pour résister aux intempéries il est nécessaire d'apporter des anti-UV au matériau, les formules chargées au noir de carbone donnant les meilleurs résultats. La résistance aux radiations β est très moyenne (10 Mrad ou 100 kJ.kg^{-1}) pour les produits non renforcés.

Les propriétés électriques des polyamides sont adaptées à une utilisation électromécanique. Les propriétés mécaniques s'allient à une bonne capacité d'isolation, et une ignifugation de bonne qualité pour les formulations appropriées.

Les polyamides vierges sont combustibles, avec une odeur caractéristique de corne brûlée. Ils sont classés HB par les Underwriter Laboratories quand ils ne sont pas ignifugés, mais il existe des grades ignifugés qui sont classables jusqu'à V-0 même sous 0,4 mm d'épaisseur.

■ Applications

La mise en œuvre des polyamides naturels ou chargés se fait principalement par injection. Des grades assez visqueux pour être extrudés sont proposés par tous les producteurs. On propose des profilés et des demi-produits. L'extrusion donne des tubes, des films et des feuilles ; le gainage des câbles est possible.

Les corps creux sont préparés par extrusion soufflage et des corps creux multicouche, PA et PE par exemple, tirent partie des propriétés barrière différentes des polymères utilisés.

Les monofilaments à usage technique sont l'une des applications des PA et se distinguent des applications dites textiles.

On peut assembler avec des vis auto-taraudeuses. Des inserts métalliques sont préférés pour les assemblages démontés plus fréquemment. L'encliquetage est utilisé pour les ensembles rarement démontés. On peut souder aux ultrasons ou par chauffage. On peut coller.

□ PA 6, PA 66 et copolymères

L'automobile est le premier marché des polyamides 6 et 66 (35 %). Leur prix n'est pas trop élevé et leur résistance à l'ensemble des fluides et solvants utilisés dans une voiture en ont fait des substituts des alliages légers. Il est important qu'ils puissent être peints.

Sous le capot, on réalise des ensembles de tubulures d'admission en PA 66 renforcé de fibres de verre, des cache-culbuteurs, des pales de ventilateurs en renforcé choc (l'une des plus anciennes applications). Les boîtes à eau qui alimentent le faisceau de refroidissement du radiateur sont en PA 6 et 66 ; elles résistent à la température de 120 °C en présence du mélange antigél en surpression.

À l'extérieur, on réalise des enjoliveurs de roues en PA 6 et 66 chargés minéral, des poignées de porte et des capotages de rétroviseurs extérieurs avec des grades chargés de fibres de verre, des trappes à essence. Ce sont soit des

pièces de mécanismes pouvant travailler avec ou sans lubrifiant (engrenages), soit des pièces de structure et des capotages.

L'industrie électrique utilise en particulier les grades ignifugés pour les mécanismes et les connecteurs ainsi que dans les capotages. Les grades non chargés sont utilisés comme attaches. À l'extérieur ils sont protégés contre les ultraviolets et sont chargés de noir.

Le sport utilise beaucoup de monofilaments sous la forme de cordes. Les crins de pêche sont en polyamide depuis un demi-siècle. Les polyamides renforcés de fibres de verre sont utilisés dans les jantes de roues des bicyclettes et des vélomoteurs.

Les emballages utilisent les propriétés de barrière à l'oxygène et aux arômes des films de polyamides. Il s'agit de films multicouches où le polyamide ne représente que 20 μm d'épaisseur. Certains sont métallisés (aluminium).

Il existe sur le marché des préformes de PA 6 coulé de grande dimension, de PA 6 et 66 extrudé en forme de plaques, de barres cylindriques, de tubes creux ou même de couronnes. Certaines nuances sont chargées de bisulfure de molybdène pour diminuer le coefficient de friction.

□ PA 610 et 612

Les PA 610 et 612 sont utilisés quand les propriétés mécaniques ne doivent pas trop varier avec le taux d'humidité et que les propriétés à température élevée ne sont pas nécessaires.

À la température ambiante et 50 % d'humidité relative, les propriétés mécaniques sont voisines de celle du PA 6. Le surpris est alors justifié par la constance des propriétés. Les monofilaments ont une excellente mémoire élastique et une très bonne tenue à l'eau (brosses dentaires).

6.1.4 Polyamides 11 et 12

■ Généralités

Les polyamides 11 et 12 ont des propriétés voisines. Ces molécules contiennent :

- d'une part le groupe carbonamide \mathbf{a} (CO-NH) \mathbf{a} responsable des liaisons hydrogène, donc une température de fusion relativement élevée et de l'hydrophilie comme pour les autres polyamides ;
- d'autre part un groupement aliphatique long $(\text{CH}_2)_n$ ($n = 10$ et 11) responsable d'un comportement oléophile et d'une masse volumique faible.

Cette balance de propriétés fait que la température de fusion est plus basse que pour les polyamides 6 et 66 ou les semi-aromatiques, mais la reprise d'eau est faible, la stabilité dimensionnelle bonne, et les propriétés mécaniques et électriques variant peu avec l'humidité relative de l'atmosphère peuvent rattraper celles des PA 6 et 66. La résistance aux agents chimiques emprunte plus au caractère polyamide qu'à celui de polyoléfine.

Les propriétés des PA 11 et 12 ne sont pas exceptionnelles mais ne présentent pas de faiblesse marquée :

- bonne stabilité aux températures élevées ;
- bonne résistance au fluage et aux pressions élevées ;
- très bonne résistance chimique et à la fissuration sous contrainte ;
- résistance aux impacts à basse température élevée ;
- coefficient de friction bas ;
- résistance à l'abrasion élevée.

Cet ensemble de caractères les rend aptes à des usages particuliers.

■ Propriétés

Les PA 11 et 12 résistent très bien à l'abrasion. Le coefficient de friction est de 0,3 comme pour le POM. L'état de surface très lisse est en partie responsable de la résistance du PA 12 à l'attaque des termites.

Les températures pratiques de service continu dans l'eau ou les hydrocarbures, qui tiennent compte de l'influence de la température et de celle de l'humidité, sont de 100 °C et 90 °C respectivement pour les PA 11 et 12 non chargés ni plastifiés, soit seulement 10 K au-dessous des PA 66 et 6.

À 20 °C la résistance aux acides minéraux, nitrique excepté, à moins de 10 % dans l'eau est bonne ; elle devient mauvaise à 60 °C. Les sels minéraux sont sans effet jusqu'à 40 °C, même le chlorure de zinc. Les bases minérales même à 50 % sont sans effet à l'ambiante, mais ne sont pas supportées à 60 °C. L'ammoniaque est sans effet même à 90 °C. La résistance à l'eau est bonne même à 90 °C.

Les acides organiques les plus agressifs sont l'acide formique – solvant des polyamides – et l'acide acétique. Les phénols sont des solvants.

La résistance aux hydrocarbures est bonne, même à 60 °C. Les alcools légers ne sont des gonflants qu'à 40 °C ; les aldéhydes et cétones peuvent être des gonflants dans ces mêmes conditions. Les solvants chlorés sont nocifs à 40 °C, et leur action à l'ambiante est d'autant plus marquée que la teneur en halogène dans la formule chimique est élevée. Les PA 11 et 12 résistent aux éthers et aux esters jusqu'à 60 °C. La résistance aux liquides alimentaires,

aux huiles et aux graisses pétrolières est bonne, même à 90 °C. Les essences et le kérosène ne sont des gonflants qu'à 60 °C.

L'endurance aux intempéries est bonne mais les ultraviolets sont particulièrement nocifs ; des formulations spéciales existent, celles à base de noir étant les plus efficaces. Les rayonnements ionisants ont une action assez faible puisque, s'il faut rester en dessous de 10 Mrad pour 0,1 mm d'épaisseur, on peut atteindre 40 Mrad de rayons β sur une gaine épaisse.

Les PA 11 et 12 sont des isolants qui peuvent être rendus antistatiques. La résistance à la corrosion électrolytique, qui mesure la capacité à ne pas provoquer de corrosion de broches métalliques, est excellente.

Les grades non formulés spécialement sont classés HB (tests UL 94), ils brûlent continûment en position horizontale. Des grades spéciaux sont classés V-2 et même V-0.

■ Applications

La transformation de ces thermoplastiques à plage de fusion assez large et relativement basse, rend la mise en œuvre aisée.

Les modes de transformation sont :

- l'injection ;
- l'extrusion ;
- l'extrusion soufflage ;
- le thermoformage ;
- le rotomoulage.

Il est possible de fabriquer des composites à plusieurs matières par comoulage ou surmoulage et par coextrusion de films, par exemple PA 12/PA 6. On peut aussi extruder des feuilles sur de la feuille d'aluminium.

Les tubes de PA 11 et 12 sont thermoformés en hélices, en coudes, et en ensembles complexes pour la préfabrication de canalisations, en automobile par exemple. Le PA 11 est utilisé en poudre pour réaliser des bains fluidisés dans l'air où on trempe la pièce métallique chaude (paniers par exemple), la fusion étant terminée dans un four. On peut aussi utiliser le poudrage électrostatique.

En dehors des méthodes qui font appel à la co-injection ou la coextrusion de matières thermoplastiques, les assemblages se pratiquent par collage et soudage. Le collage sur tous les matériaux est possible à l'aide de résines polymérisables, d'adhésifs ou de colles. Les méthodes de soudage par haute fréquence, par induction, par friction, par ultrason sont pratiquées sur les PA 11 et 12.

□ Différentes formulations de PA 12

Les applications du PA 12 formulé sans charges ni plastifiant sont de petites pièces mécaniques, des gaines de câbles résistant aux termites, des conduites en basse pression, des films et feuilles d'emballage, des monofilaments à usage technique.

Les applications du PA 12 plastifié se trouvent dans les pièces d'attache, les joints d'étanchéité, les conduites hydrauliques, les tubes souples thermoformés résistant à la pression et au choc à basse température, les réservoirs par moulage par rotation.

On utilise les PA 12 pour les pièces de précision, résistant au choc et aux flexions alternées. Les PA 12 résistant au choc à froid, à la pression, au chlorure de zinc, sont imperméables aux CFC et présentent une bonne inertie chimique. Cela favorise ou même rend indispensable leur usage dans le domaine de l'automobile et de l'aéronautique dans les environnements qui ne sont pas les plus chauds :

- tubes de freinage pneumatique des poids lourds ;
- tubes et raccords d'alimentation d'essence ;
- assistance de freinage pneumatique ;
- gainage de câbles ;
- rotules et buses d'essuie-glaces.

La faible densité, la résistance à l'abrasion, au choc et aux flexions, la faible reprise d'eau et la tenue au fluage font que le PA 12 est utilisé dans la chaussure de sport (semelle et coque).

Dans l'industrie électrique et électronique, on utilise les PA 12 en particulier pour les câbles anti-termite, et dans l'aéronautique pour les bacs de batteries alcalines.

L'inertie chimique, la résistance au choc et à la flexion alternée, le moulage et l'extrusion de précision sont mis à profit dans le matériel agricole (clips de marquage des animaux).

En alimentation, on utilise les PA 12 pour ses qualités de souplesse, de stérilisation, de caractère anallergique (enveloppes de charcuterie).

Les mêmes propriétés permettent des applications en médecine (cathéters, seringues hypodermiques, prothèses).

□ PA 11

La résistance au choc, la tenue au fluage, la tenue thermique et l'imperméabilité supérieures des PA 11 leur ont ouvert des applications particulières, quoique analogues à celles des PA 12.

C'est dans le domaine des canalisations et des connexions dans l'industrie pétrolière offshore que le PA 11 s'est taillé une place particulière. La résistance aux biocides et aux lubrifiants est mise à profit. De la tenue au pétrole à chaud résulte l'absence de phénomène de *blistering* des gaines de protection des flexibles utilisés en offshore. La possibilité de fabriquer les tubes en continu près du chantier est un avantage.

Le PA 11 est aussi utilisé dans la distribution du gaz naturel, en particulier dans les climats où sévissent les termites. L'assemblage peut être réalisé par fusion d'extrémités se faisant face (*butt fusion*). Le matériau résiste au pH élevé du ciment.

6.1.5 Polyamides semi-aromatiques

■ Généralités

Ce sont des polyamides dont l'un des éléments – le diacide ou la diamine – est une molécule aromatique. Ce sont des polymères semi-cristallins dont le point de fusion est supérieur à celui des polyamides aliphatiques (6, 6-6, 11, 12, 4-6...).

Quatre types de polyamides semi-aromatiques sont sur le marché :

- le poly(métaglycène-adipamide) MXD-6 ;
- le polyphthalamide PPA (amide de l'hexaméthylènediamine et du téréphtalique) ;
- un copolymère de PPA et de caprolactame, donc de PA 6, dit PA 6/6T ;
- des copolyamides PA 6T/X où X peut être un PA semi-cristallin tel que PA 12.

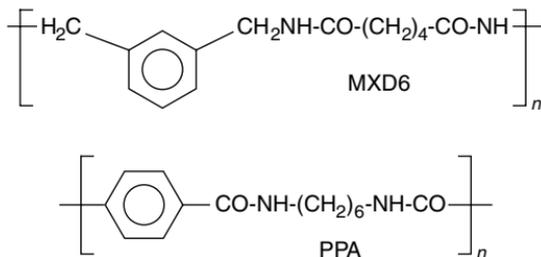


Figure 6.1 – Formules du MXD-6 et du PPA.

Les formules des copolymères contiennent de façon aléatoire des successions d'ensembles PPA et PA 6 pour le PA 6/6T, de PPA et de PA 12 dans l'exemple PA 6T/12 ($X = 12$).

À quelques exceptions près ils sont livrés chargés de fibres de verre ou de carbone, ou de charges minérales pour un meilleur aspect de surface, une augmentation des modules d'élasticité et une plus grande homogénéité des retraits. Certaines qualités sont de plus ignifugées. Le MXD-6, le PPA et le PA 6/6T existent aussi en qualité renforcée au choc.

■ Propriétés

Les polyamides semi-aromatiques résistent jusqu'à 60 °C aux solvants aromatiques, aux chlorés, aux cétones, éthers et glycols. Ils ont un comportement voisin de celui du PA 66. Ils résistent aux fluides automobiles.

Le MXD-6 est légèrement gonflé par les alcools légers (méthanol pur), dégradé par les acides et bases fortes minéraux, par les acides acétique et formique, les solutions de LiCl et CaCl₂.

Le PPA résiste un peu mieux, en particulier à l'acide sulfurique à l'ambiante. Les performances thermiques du PPA le placent à la limite inférieure des polymères « haute température » : service continu 20 000 h à 165 °C, 40 000 h à 155 °C, 100 000 h à 140 °C selon la norme ASTM D 3045.

Le PA 6/6T est classé à 150 °C pour 20 000 h (mais à 75 °C s'il n'est pas chargé) selon la norme ISO/CEI 216-1.

Les qualités auto-extinguibles du PPA sont particulièrement destinées aux applications électriques et électroniques, acceptant la soudure aux infrarouges ou en phase vapeur. L'indice limite d'oxygène est de 25 pour le MXD-6, et de 31,5 pour les grades ignifugés. Pour les PPA les grades ignifugés atteignent le niveau 53.

Le MXD-6 mélangé à un agent d'expansion utilisable à 240-250 °C peut être transformé en pièces allégées jusqu'à 30 %.

Il existe des grades de PA 6/6T pour extrusion qui permettent de fabriquer des films, des feuilles, des monofilaments, des profilés et des tubes. Les températures de travail sont celles de l'injection.

L'assemblage s'effectue par soudage aux ultrasons et par collage.

Pour les finitions on utilise la peinture dans l'industrie automobile. Le MXD-6 fournit des pièces qui peuvent être peintes directement et passer 30 minutes au four à 180 °C. La sérigraphie, la métallisation sous vide et la galvanoplastie se pratiquent couramment.

■ Applications

Les applications sont celles des polymères isolants de bonne tenue à la température et celles d'alliages légers et avec des modules spécifiques égaux ou supérieurs : électrotechnique, mécanique, automobile (pièces sous capot).

6.1.6 Polyamides transparents

■ Généralités

Les polyamides transparents sont amorphes de par leur structure chimique. Ce sont :

- soit des copolymères,
- soit des mélanges,
- soit des homopolymères.

Ils contiennent toujours un ou des éléments R (voir § 6.1.1) aromatiques ou cycloaliphatiques en plus d'un élément aliphatique linéaire ou ramifié.

Un premier type est constitué du PA 6-3-T, un polymère amorphe dans la formule duquel 6-3 représente un mélange de 2,2,4 et 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, et T l'acide téréphtalique. La figure 6.2 donne le motif du PA 6-3-T dans le cas de l'isomère 2,2,4-triméthyle.

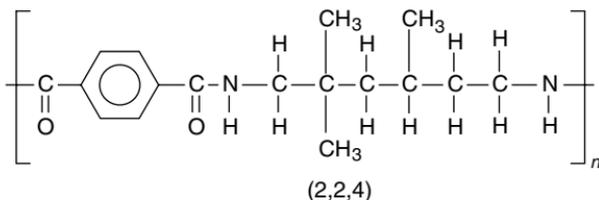


Figure 6.2 – Motif du PA 6-3-T de l'isomère 2,2,4-triméthyle.

Il existe aussi des mélanges du précédent et de semi-cristallins.

Un deuxième type est constitué de copolyamides dont les groupements R sont :

- d'une part aliphatiques, comme dans le PA 12 ;
- d'autre part cycloaliphatiques ;

– et de plus, pour certains, également aromatiques.

Ces matériaux sont livrés en granulés transparents naturels ou colorés. Certains sont livrés renforcés de fibres de verre et perdent de leur transparence. Des qualités sont adaptées à l'injection, l'extrusion et le moulage par extrusion soufflage.

■ Propriétés

Ces polyamides sont amorphes et ne se caractérisent thermiquement que par une température de transition vitreuse T_g . Dans le cas où un polyamide semi-cristallin a été mélangé, on peut déceler la température de fusion de ce composant. T_g dépend de la composition et peut atteindre 200 °C.

Ces matériaux ont de bonnes propriétés mécaniques, un faible retrait et résistent mieux que beaucoup de polymères amorphes aux agressions chimiques. Comparés aux PA 6 et 66, le temps passé dans l'eau fait perdre peu au module d'élasticité et à la contrainte au seuil. Ce comportement permet d'utiliser le produit pour des installations hydrauliques transparentes.

Les performances thermiques sont liées à la hauteur de T_g et éventuellement à la présence de fibres de verre.

Les polyamides transparents sont supérieurs à beaucoup de thermoplastiques amorphes quant à la résistance chimique. Ils résistent très bien aux solvants hydrocarbonés aliphatiques et aromatiques, aux cétones et aux esters, sauf la diméthylformamide et la méthyl-éthyl cétone (MEK). Ils résistent aux solvants chlorofluorés, au tétrachlorure de carbone, au SF₆ et au trichloréthylène, moins bien au dichloréthane. Ils résistent bien aux sels d'ammonium et aux acides dilués, mais ils ne résistent pas au chloroforme, aux halogènes et aux acides minéraux concentrés, à l'acide acétique glacial et à l'acide formique. Leur faiblesse est de ne pas résister aux alcools qui provoquent immédiatement de la fissuration sous tension.

Les formulations livrées résistent bien aux ultraviolets.

Les polyamides transparents sont classés V-2 (de 0,81 à 6,35 mm) ou HB. Ceux qui sont classés V-2 passent en général les exigences de l'industrie électrique.

■ Applications

Les polyamides transparents sont aptes à la transformation par injection et par extrusion et extrusion soufflage ; la largeur du domaine de ramollissement dû au caractère amorphe autorise le thermoformage. La matière est comparativement plus visqueuse que pour les polyamides semi-cristallins.

L'assemblage se fait par soudage ou collage.

Les bonnes caractéristiques diélectriques des polyamides transparents associés à leurs propriétés mécaniques les font utiliser en ingénierie électrique.

En ingénierie, les applications sont celles où la transparence du matériau est nécessaire : débitmètres, indicateurs de niveau, systèmes de contrôle des mélangeurs, cartouches de transport pneumatique, unités de distribution d'eau, systèmes de comptage volumétrique (eau, fuel).

En optique, on utilise les polyamides transparents pour les montures de lunettes et les visières de casque de pompier.

6.1.7 Polyamide 46

■ Généralités

La formule chimique du PA 46 est :



Il existe des grades à trois niveaux de viscosité en fondu destinés à l'injection, qui sont non chargés ou chargés de fibres de verre ou de particules minérales. Il existe des grades spécialement ignifugés pour les applications mécaniques ou pour les applications électriques et l'électronique. Des grades contiennent un élastomère pour en augmenter la résistance au choc. Des semi-produits (barres, tubes, plaques) de masse molaire élevée sont aussi offerts.

■ Propriétés

Ces polyamides, semi-cristallins, sont translucides à opaques ; le point de fusion est de 295 °C, mesuré en DSC (*differential scanning calorimetry*) à 10 K.min⁻¹ au sommet de la courbe. La transition vitreuse du produit sec est de 78 °C.

La cristallinité est de 70 %, ce qui est plus élevé que pour les autres polyamides aliphatiques ; cela est dû à la symétrie élevée de la chaîne polymère et à la proportion importante de fonctions amide. La cristallisation est particulièrement rapide et les cristallites de petite taille. Ces propriétés ont des conséquences favorables sur l'économie de la mise en œuvre :

- la fluidité est grande, ce qui permet d'accepter des taux de fibre de verre jusqu'à 50 % ;

- la reprise d'humidité est mesurée dans des conditions variées : la valeur à saturation dans l'eau à l'ambiante est de 9,5 %, mais sur une pièce moulée cette valeur est très difficile à obtenir en un temps raisonnable. L'absorption d'humidité provoque, comme pour les autres polyamides, des changements de dimension d'autant plus faibles que la teneur en fibre de verre est élevée. Le module est diminué par l'absorption d'eau et la résistance au choc augmentée. Ces effets ne sont marqués qu'au-dessous de la transition vitreuse ;
- la rigidité du PA 46 est élevée jusqu'à des températures voisines de la fusion, et le passage de la transition vitreuse produit un affaiblissement du module moindre que pour d'autres thermoplastiques semi-cristallins ;
- la résistance au fluage est très bonne : le module de fluage du PA 46 non chargé à l'ambiante passe de 700 à 500 MPa en 1 000 h (décroissance logarithmique en fonction de la durée). On observe un comportement parallèle des produits renforcés de fibres de verre, mais pour une valeur 10 fois plus élevée du module avec 50 % de fibres.

Les températures de déformation sous charge (HDT) sont remarquablement proches du point de fusion.

Le comportement du PA 46 vis-à-vis des produits chimiques est celui des polyamides aliphatiques à teneur élevée en groupes amides. Il est sensible aux acides minéraux forts et absorbe les solvants polaires. Son point de fusion élevé et sa forte cristallinité déplacent ses performances vers les températures plus hautes. Il se comporte très bien vis-à-vis des fluides utilisés dans l'automobile, qu'il s'agisse des carburants, des fluides hydrauliques, des graisses et huiles et des liquides de refroidissement à leur température d'utilisation.

Les propriétés électriques sont adaptées à une utilisation électromécanique. Les propriétés mécaniques s'allient à une bonne capacité d'isolation, une ignifugation de bonne qualité pour les formulations appropriées. Le comportement mécanique en sollicitations courtes à haute température (HDT) font du PA 46 un bon produit pour les circuits électroniques qui doivent supporter les opérations de soudure pour le montage en surface.

L'indice limite d'oxygène est supérieur à 21 (air atmosphérique) mais varie beaucoup avec la composition du grade.

Selon la norme UL 94, les grades non modifiés de PA 46 sont classés V-2 sous 0,9 mm (brûle moins de 30 secondes en position verticale, laisse tomber des gouttes enflammées), les grades chargés de fibres de verre ou renforcés au choc sont classés HB (brûle lentement en position horizontale). Seuls les grades ignifugés sont classés V-0 (extinction en moins de 10 secondes en

position verticale et pas de gouttes enflammées). Les grades renforcés de fibres de verre appartiennent à la classe H d'isolation (180 °C) selon UL 1446.

■ Applications

Les PA 46 sont généralement mis en œuvre par injection mais il existe des grades pour l'extrusion livrés en produits semi-finis et des grades pour la filature textile.

Le point de fusion est élevé (295 °C) mais la viscosité est faible, on peut donc se contenter de températures de transformation à peine au-dessus de la fusion. C'est ce qui rend possible cette transformation d'un produit thermiquement peu stable dès 330 °C.

L'une des particularités du moulage par injection de pièces fines en PA 46 est l'absence de « bavures », ce qui évite d'avoir à reprendre les pièces telles que des barrettes de connexion qui nécessitent l'utilisation de résines très fluides. Les méthodes d'assemblage utilisées pour le PA 66 conviennent au PA 46. Cependant le collage demanderait des colles ayant la même tenue thermique. On préfère donc le soudage, le vissage ou l'enclipsage auquel la ténacité propre au PA 46 se prête bien.

■ Positionnement du PA 46 par rapport aux autres thermoplastiques

Le polyamide 46 est arrivé relativement récemment sur le marché par rapport à ses homologues PA 6 et 66. Il ne peut économiquement pas les remplacer, poids pour poids dans leurs applications. Il doit permettre des pièces plus légères, soit déplacer d'autres thermoplastiques plus onéreux, soit présenter des propriétés particulières. Le coût de la matière est un premier élément économique, un second élément est la difficulté de la transformation qui demande une bonne technique. Cependant les thermoplastiques tels que PEEK, LCP, PEI, polysulfones demandent aussi des conditions de mise en œuvre non triviales. Il faut donc comparer le PA 46 non seulement au PA 6 et 66 mais aussi aux polyamides semi-aromatiques, aux polyéthérécétones, au PPS, aux LCP, au PEI, aux polysulfones.

La haute cristallinité du PA 46 lui permet, *quand il est renforcé par de la fibre de verre*, d'avoir une température HDT supérieure ou égale à celle des autres thermoplastiques hauts de gamme. Sa résistance au choc, Izod entaillé, sans fibres de verre, est supérieure. Renforcé à 30 % de fibres de verre, l'allongement à la rupture du PA 46 est à l'ambiante de 4 %, supérieur aux autres plastiques techniques renforcés de la même façon. En grade ignifugé, à 30 % de fibres de verre, l'allongement de 2,5 % est dépassé seulement par le PEI et

le PES. Le PPS intrinsèquement ignifugé ne s'allonge alors que de 1,5 % alors que sa température HDT est de 30 K inférieure à celle du PA 46.

Si on considère la température de service continu, le classement est différent : le PA 46 est supérieur aux PA 66, POM, PBT, voisin des PSU et PPA, inférieur aux PES, PPS, LCP, PEEK.

C'est également la cristallinité élevée du PA 46 qui cause une décroissance plus lente du module de flexion avec la température ; comparé au PPA, à 30 % de fibre de verre, les courbes se croisent autour de la transition vitreuse du précédent, donnant l'avantage au PA 46 au-dessus de 125 °C.

La vitesse de cristallisation élevée est aussi la cause d'une diminution de la durée du cycle d'injection qui peut être de 40 % par rapport à celle du PA 66.

Ces propriétés comparées positionnent le PA 46 dans les cas suivants :

- pour les usages de température « moyenne » (140-160 °C) dans l'automobile en présence des fluides correspondants et en électromécanique avec un fluage faible ;
- pour les usages où l'application de températures élevées (250-290 °C) est de durée brève, on évite l'usage de thermoplastiques plus coûteux ;
- dans les cas où, malgré un module de Young élevé, on désire conserver une bonne ténacité ;
- quand la diminution des épaisseurs de paroi et des temps de cycle de moulage peuvent contrebalancer le moindre coût de la masse unitaire d'autres thermoplastiques.

6.1.8 Polyéther-bloc-amide (PEBA)

■ Généralités

Ce sont des élastomères thermoplastiques où les blocs polyamides cristallisent en formant des zones dures qui empêchent le fluage des zones de blocs polyéthers élastomères.

La température d'utilisation se situe donc au-dessus de la température de transition vitreuse du polyéther, vers -60 °C, et au-dessous de la fusion du polyamide. La formule générale des PEBA est :



où **COa PAa CO** représente un bloc polyamide terminé par des extrémités acides, et **Oa PEa O** un bloc polyéther. PA peut être du polyamide 66 et

plus fréquemment du polyamide 12. PE a la structure $a [OaR]_n a$ où R est un radical aliphatique tel que CH_2 , C_3H_7 (propyle), $(CH_2)_4$. La nature de ce bloc règle en particulier l'hydrophilie du matériau. La nature et surtout le taux de polyéther règlent la dureté du matériau. Celle-ci diminue quand augmente la proportion d'élastomère, corrélativement l'allongement élastique augmente et le module diminue.

On comparera donc les propriétés mécaniques des PEBA avec celles d'autres matériaux à dureté égale. Les PEBA couvrent un domaine très large de duretés, de 75 shore D à 60 shore A, c'est-à-dire qu'ils recouvrent le domaine des polyamides, des polyéther-esters et des polyuréthanes thermoplastiques et des caoutchoucs.

Les PEBA décrits ici sont à base de blocs PA 12. Comparés aux PA 12 plastifiés, ils présentent l'intérêt de ne contenir aucune matière extractible. Ils sont présentés en grades divers : stabilisés aux ultraviolets, à la chaleur, avec agent de démoulage, antistatiques, plus ou moins hydrophiles, à résistance accrue aux graisses, renforcés de fibres de verre.

■ Propriétés

La densité des PEBA est plus faible que celle des autres élastomères thermoplastiques (de 1,01 à 1,14 g.cm⁻³). Les polyuréthanes thermoplastiques et polyéther-esters se situent au-dessus. Les caoutchoucs d'hydrocarbures sont aussi plus denses car obligatoirement formulés avec des charges, ce qui les amène au-delà de 1,2 g.cm⁻³.

La reprise d'humidité, à humidité relative donnée, dépend de la structure chimique des deux types de blocs PA et PE. Une reprise d'humidité faible favorise la stabilité dimensionnelle, une reprise forte est favorable à un comportement antistatique.

Le point de fusion est celui de la phase polyamide, de 120 à 210 °C, la transition vitreuse de la phase polyéther est autour de -60 °C.

La perméabilité aux gaz augmente quand décroît la dureté dans une série homogène ; on peut ainsi préparer des films sans trous, imperméables aux virus mais qui respirent. La perméabilité à la vapeur d'eau observée dépend beaucoup de la méthode de mesure.

Les propriétés mécaniques sont à comparer en fonction de la dureté. On constate un niveau très élevé de la résistance au choc. La dureté perd presque linéairement 30 points shore D entre -60 et 80 °C. Les résistances à la déchirure et à l'abrasion sont bonnes et d'autant plus fortes que la dureté est élevée. Les valeurs d'hystérésis des PEBA sont inférieures à celles de la

plupart des matériaux thermoplastiques ou vulcanisés de dureté équivalente.

La résistance aux produits chimiques dépend de la dureté, elle est meilleure pour les duretés élevées. Les PEBA résistent bien :

- à l'ambiante à l'acide sulfurique à 10 %, la soude à 10 %, le chlorure de zinc à 50 % ;
- à partir de la dureté shore D 55, aux huiles ASTM à 120 °C, à l'essence Super à 23 °C ;
- à l'acétone et à la méthyl-éthyl cétone (MEK) à 23 °C.

Les PEBA résistent mieux à l'éthanol qu'au butanol. Ils ne résistent pas au chlorure de méthylène et au trichloréthylène.

La résistance aux ultraviolets des grades stabilisés à la lumière est bonne.

Les PEBA sont des isolants, certains grades sont antistatiques et des produits noirs sont des semi-conducteurs de résistance superficielle de 1 000 Ω .

■ Applications

Les PEBA se mettent en œuvre par :

- moulage par injection et par rotation ;
- extrusion de films, filaments, tubes, plaques et profilés ;
- thermoformage ;
- revêtement par poudre fine en lit fluidisé ou par poudrage électrostatique.

L'association de PEBA et des autres matériaux se fait par :

- surmoulage ;
- collage ;
- soudage.

Le surmoulage est très utilisé dans les chaussures de sport. Les films peuvent être assemblés thermiquement ou par haute fréquence.

Les applications se situent surtout dans le domaine du sport pour les pièces moulées (chaussures multicolores, revêtement des skis, équipements de plongée), et dans le domaine médical pour les films. On trouve également des pièces moulées dans l'électroménager, l'automobile, l'électronique. On notera l'usage des PEBA comme bracelets de montre.

Dans le domaine médical, on peut utiliser des films ou des tissus enduits de PEBA pour leurs propriétés :

- de respiration ;
- d'imperméabilité aux germes pathogènes ;
- de tenue à la stérilisation des films.

Le caractère antistatique et l'absence de plastifiant sont des avantages importants. Comme ils résistent aux lavages ils peuvent être réutilisés.

6.1.9 Recyclage

Le recyclage industriel des polyamides s'applique avant tout au PA 6 car il permet de revenir au caprolactame, monomère unique. Plusieurs procédés existent : Zimmer (Lurgi-Zimmer), BASF, Rhodia/SNIA, Evergreen Nylon Recycling (DSM-Honeywell). Le dernier n'utilise pas de catalyseur, les autres le demandent, en général de l'acide phosphorique. De la vapeur surchauffée (3 à 15 bar) hydrolyse le polymère en fournissant du caprolactame que l'on purifie. La matière première à recycler est composée de moquettes. On les déchiquette mécaniquement et on sépare ce qui n'est pas du polyamide. Il ne faut pas que beaucoup de PA 66 soit présent ni, selon les procédés, certains caoutchoucs et autres matières. Pour cette raison, BASF ne recycle que ses propres produits et maîtrise ainsi toute la chaîne. Ce qui n'est pas du PA 6 (ou du PA 66 recyclé sans dépolymérisation) est brûlé. Il est impératif, pour des raisons économiques évidentes, que le recycleur soit aussi le producteur de polymère pour gérer l'approvisionnement en matière première, matière pétrolière ou caprolactame de recyclage. Il ne peut s'agir que de grosses unités de production ; l'économie du transport et de la collecte est importante.

6.2 Polyphénylène oxyde modifié (mPPO)

6.2.1 Généralités

Le polyphénylène oxyde — poly(2,6-diméthylphényl-éther) — est un polyéther aromatique obtenu par polymérisation oxydative du 2,6-diméthylphénol en présence d'un catalyseur au cuivre. Son invention est due à General Electric à la fin des années 1950. Le sigle PPO® est déposé, bien qu'utilisé souvent comme une abréviation standard. En fait c'est un éther de paraphénylène (PPE).

La température de transition vitreuse de ce thermoplastique est si élevée (209 °C) que sa mise en œuvre est très difficile. Mais il se trouve que ce polymère et le polystyrène forment l'un des rares mélanges de thermoplastiques

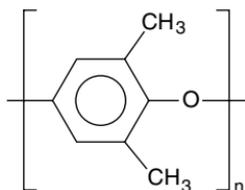


Figure 6.3 – Formule chimique du polymère de base (PPE).

naturellement miscibles, ce qui a été une découverte majeure en 1960. La température de transition vitreuse du PS étant de l'ordre de 100 °C, on peut obtenir, par mélange, du polyphénylène oxyde modifié, souvent désigné par mPPO, qui est facile à mettre en œuvre.

La modification par le PS-choc donne les produits standard. Ces produits sont opaques mais peuvent être colorés dans la masse. Ils sont livrés en granulés.

6.2.2 Propriétés

La transition vitreuse du mélange PPE/PS dépend des proportions : pour un mélange 1/1 en poids elle est voisine de 150 °C.

Les propriétés mécaniques et thermiques dépendent de la teneur en polystyrène et en élastomère d'une part, de la teneur en charges et fibres de verre d'autre part. La formulation permet d'améliorer le comportement au feu (tests UL 94) depuis le classement HB jusqu'à V-0. Il y a une interaction entre les différents facteurs.

Ces matériaux résistent bien à l'eau chaude et aux solutions aqueuses de détergents, de bases ou d'acides ; mais ils se ramollissent ou se dissolvent dans les solvants halogénés ou aromatiques et les cétones. Ils résistent assez bien aux graisses et à la fissuration sous tension.

La faible reprise d'humidité, le surmoulage de certains grades possible sur des élastomères, permettent les applications électriques, sauf celles qui nécessitent une très bonne résistance au cheminement de l'arc.

L'indice limite d'oxygène est inférieur à 25, sauf pour les grades ignifugés.

6.2.3 Applications

Il existe des grades pour l'injection, mais aussi pour l'extrusion et l'extrusion soufflage, et pour la fabrication de mousses. Les grades pour l'extrusion sont plus visqueux.

On soude le poly(oxyde de phénylène) modifié aux ultrasons et il peut être collé avec des colles époxy. L'assemblage est aussi possible par vis auto-taraudeuse.

Les méthodes de finition sont la sérigraphie, le vernissage et l'impression. On métallise les pièces par chromage.

Les applications sont par exemple :

- électriques et électrotechniques : fiches, gaines, boîtiers et pièces de bureau-tique ;
- ingénierie : récipients au contact d'aliments et canalisations pour eau potable, corps et roues de pompes pour la distribution des liquides ;
- électroménager : nombreux coffrets de radios et de télévisions, calandres et carrosseries de climatiseurs ;
- automobile : récipients de liquides, boîtiers de bobines d'allumage, pièces mécaniques composites avec les caoutchoucs, pièces de tableaux de bord, éléments de ventilation et de climatisation, et calandres.

6.3 Polycarbonates

6.3.1 Généralités

Les polycarbonates sont des polyesters de l'acide carbonique fabriqués par polycondensation interfaciale du phosgène en solution organique et d'une solution aqueuse d'un bisphénol. Le polycarbonate le plus courant, désigné par le sigle PC, utilise le bisphénol A. Mais il existe des polycarbonates de propriétés thermiques supérieures dans la formule desquels entre un deuxième bisphénol, le triméthyl cyclohexyle (TMC). On trouve aussi des copolymères de tenue thermique plus basse mais qui sont plus fluides que les PC. Les proportions relatives des deux bisphénols déterminent le niveau des propriétés thermiques. Le principe de la synthèse est décrit à la figure 6.4.

Les polycarbonates sont utilisés en alliage avec d'autres thermoplastiques (voir alliages, § 6.6.4 et 6.6.5).

6.3.2 Propriétés

Les polycarbonates sont des polymères amorphes. Le PC a une température de transition vitreuse de 148 °C (à 10 K.min⁻¹), il devient assez fluide pour être transformé au-delà de 220 °C.

La reprise d'humidité est faible.

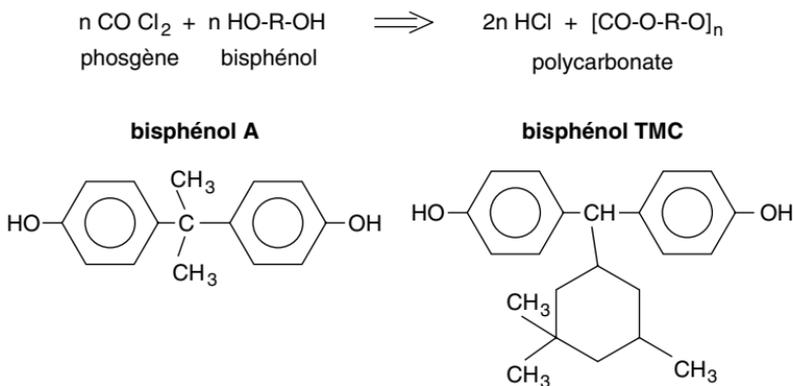


Figure 6.4 – Principe de la synthèse des polycarbonates.

La transparence dans le visible est de 86 à 90 % sous 1 mm d'épaisseur. Certains grades, clairs comme le verre, présentent une transmission de 90 % sous 4 mm d'épaisseur. L'absorption est importante dans l'ultraviolet, la coupure est à 400 nm, d'où une tendance à jaunir.

Les propriétés mécaniques dépendent de la masse molaire des résines, de la présence de fibres de verre et éventuellement de la formule d'ignifugation. Au choc Charpy non entaillé les éprouvettes non renforcées de fibres de verre ne cassent ni à 23 ni à -30 °C.

La nature chimique des polycarbonates les rend a priori sensibles à l'hydrolyse ; les acides sont de faibles catalyseurs, mais les alcalis sont beaucoup plus actifs. Les amines légères primaires et secondaires et l'ammoniac humide sont très nocifs. Les polycarbonates résistent à l'eau chaude jusqu'à 60 °C pour de longues durées. Ils sont stables vis-à-vis des réducteurs et des oxydants : ils résistent donc à l'eau oxygénée et à l'acide nitrique à 10 %.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés, les graisses, sont sans action, mais les hydrocarbures aromatiques, les solvants halogénés ou polaires gonflent ou dissolvent les polycarbonates. Le PC résiste aux alcools froids sauf au méthanol, et au vernis à ongles. Les produits qui pénètrent dans les polycarbonates provoquent de la fissuration sous tension.

Il faut donc être attentif au contenu des matériaux au contact des polycarbonates : les catalyseurs aminés des caoutchoucs ou des mastics silicones

peuvent être absorbés et produire des effets regrettables ; les plastifiants du PVC souple pénètrent par contact prolongé ; l'emballage de produits d'entretien, de produits cosmétiques ou pharmaceutiques, y compris des tisanes, à cause de la présence d'essences naturelles, peut être inadéquat. Il est donc recommandé de pratiquer des essais sur les objets dans les conditions de leur emploi.

L'action des ultraviolets absorbés par les polycarbonates est faible, cependant pour les objets soumis à un rayonnement intense dans des usages optiques il est judicieux de les protéger par une couche de vernis anti-UV.

Les propriétés électriques sont bonnes à l'exception de la résistance au cheminement, comme pour la plupart des produits dont la formule contient des noyaux aromatiques.

Les polycarbonates standard sont combustibles et classés HB au test UL 94. Par addition d'ignifugeants on peut atteindre le niveau V-0.

6.3.3 Applications

La transformation des polycarbonates se fait majoritairement par injection, mais l'extrusion de feuilles et plaques, ainsi que l'injection soufflage, l'extrusion soufflage et le rotomoulage de corps creux sont des applications techniquement très importantes à cause de la résistance à l'impact de ces polymères. Des mousses structurales chargées de verre peuvent être préparées à l'aide d'agents d'expansion.

Le thermoformage sous vide et le formage par la pression de feuilles est possible. Le surmoulage de feuilles de polycarbonate s'effectue en plaçant une feuille mince sur la face de fermeture d'un moule dans lequel sera injecté un thermoplastique tel que ABS, alliages ABS/PC et PC. Cette méthode permet d'améliorer ou de modifier l'aspect et le toucher des objets injectés.

Le recuit est une opération importante pour la production de plaques et de corps creux réutilisables, des bouteilles de lait par exemple. Il est nécessaire d'éliminer toutes les contraintes internes avant de nettoyer les conteneurs par les solutions alcalines industrielles. Le recuit à 130 °C est effectué à l'air chaud ou par exposition à un rayonnement infrarouge ; dans ce cas la longueur d'onde optimale est de 2,5 μm .

Toutes les méthodes classiques d'usinage sont employées : sciage, perçage, tournage, rabotage, filetage, taraudage, estampage. Les pâtes à polir doivent être exemptes de produits alcalins pour éviter une attaque chimique.

Pour l'assemblage, l'encliquetage est préférable au vissage car ce dernier peut provoquer des tensions locales qui fragilisent le montage en présence de substances agressives (fissuration sous tension). Les vis auto-taraudeuses, à angle de filet faible, doivent être bien dégraissées ; le nickel est plus facile à nettoyer que le laiton.

On peut souder les polycarbonates aux ultrasons, mais aussi par vibration, par friction, aux gaz chauds et avec des soles chauffantes.

On pratique le collage par adhésifs et l'autocollage par dissolution superficielle avec du dichloréthane ou du chlorure de méthylène.

Les applications des polycarbonates sont la conséquence de ses propriétés particulières :

- résistance mécanique et résilience élevées ;
- résistance à la déformation à chaud ;
- faible reprise d'humidité et maintien des dimensions ;
- faible retrait homogène au moulage et bonne résistance au fluage ;
- excellentes propriétés électriques et diélectriques, à l'exception du cheminement de l'arc, mais la perte diélectrique dépend beaucoup de la fréquence ;
- transparence et dureté compatibles avec les usages de l'optique ;
- tenue aux produits chimiques contrastée, qui demande une bonne compréhension des substances présentes ;
- bonne stabilité aux agents atmosphériques, et même très bonne s'il est pris soin de protéger le PC des ultraviolets dans les cas difficiles.

Le polycarbonate est la matière plastique support des disques compacts audio et vidéo, mais aussi celle des disques optiques supports de données gravables une seule fois ou effaçables.

6.4 Polyacétals

6.4.1 Généralités

Les polyacétals sont des polymères cristallins dérivés du formaldéhyde (HCHO). Il existe deux produits :

- l'homopolymère polyformol ou polyoxyméthylène constitué de la chaîne $a(OCH_2)_n a$ dont chaque extrémité est bloquée par le groupe acétyle $a O a CO a CH_3$;

– le copolymère qui contient quelques chaînons $a Oa CH_2a CH_2a$ et se termine aux deux extrémités par le groupe $a Oa CH_2a CH_2a OH$.

Les groupes terminaux ont pour rôle d'empêcher la dépolymérisation en « fermeture éclair » qui libère le formaldéhyde.

Les polyacétals sont livrés en granulés ; fondus ils sont de fluidités variées qui autorisent non seulement l'injection mais aussi l'extrusion. Il existe des grades non chargés qui peuvent être livrés colorés, lubrifiés, et toujours plus ou moins stabilisés contre l'oxydation et contre l'action des ultraviolets. Par ailleurs il existe des grades chargés de bisulfure de molybdène, de PTFE (poudre ou fibres) ou d'huile de silicone, dont le coefficient de frottement est abaissé. Les grades chargés de poudres minérales, de billes ou de fibres de verre ont une dureté plus élevée et une tendance moindre au gauchissement. Des grades renforcés au choc existent qui augmentent considérablement la ténacité sans trop abaisser le module de rigidité.

6.4.2 Propriétés

Les polyacétals sont des polymères très cristallins à intervalle de fusion assez étroit. Les homopolymères sont un peu plus cristallins et plus denses que les copolymères. Les grades renforcés choc par des élastomères (polyuréthanes par exemple) sont encore moins denses.

Les caractéristiques des polyacétals sont les suivantes : résistance à la traction et au fluage, bonne tenue à basse température, rigidité, stabilité dimensionnelle, résistance à la fatigue, caractère autolubrifiant, résistance à l'humidité, aux lubrifiants, aux solvants neutres. Les tenues au fluage et à la fatigue sont bonnes.

La résistance des polyacétals est très bonne entre pH 4 et 9. L'eau chaude est acceptée sous pression en service continu à 60 °C ; à 100 °C et dans la vapeur, le service ne peut être continu. Pour les grades renforcés de fibres de verre la dégradation de propriété est due à l'affaiblissement de l'interface verre/résine et non à une attaque chimique. La tenue aux carburants, même contenant du méthanol, et aux fluides hydrauliques est très bonne. Les composés organiques neutres sont sans effet. La décomposition thermique, principalement en milieu acide, des polyacétals donne du formaldéhyde (formol). En milieu anhydre, ce gaz, très irritant, est perceptible à très faible concentration. Pour cette raison il faut absolument éviter de fondre les polyacétals en présence de traces de PVC générateur d'acide chlorhydrique.

Les rayonnements ultraviolets et gamma sont mal supportés par les polyacétals.

Les substances organiques qui ne sont pas recommandées au contact des polyacétals sont par exemple les acétates de méthyle et d'éthyle, le trichloréthylène, le dioxane, le benzène, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane (THF), la méthyl-éthyl-cétone (MEK). Sont à proscrire : l'acide chlorhydrique, le phénol, l'anhydride sulfureux (SO_2), les vapeurs nitreuses, le perchloréthylène, le chlorure de méthylène, le chloroforme et les CFC semi-halogénés.

Les propriétés électriques sont bonnes, en particulier en isolation.

Les polyacétals brûlent facilement, ils gouttent, et sont classés HB (brûle en position horizontale) par les Underwriter Laboratories.

6.4.3 Applications

La mise en forme se fait par injection (procédé le plus utilisé), par extrusion ou par usinage de préformes extrudées (barres, tubes, profilés, plaques). Le recuit à 140 °C est utilisé pour les profilés extrudés pour en faire disparaître les tensions.

Le nettoyage des machines peut se faire par passage de polyéthylènes de fluidité suffisante. Pour passer des POM après du PVC un nettoyage mécanique est indispensable.

La coloration de granulés vierges par le transformateur est possible si la formule de coloration répond aux exigences de stabilité des POM.

L'assemblage se pratique par soudage à chaud, collage, rivetage et vissage.

La métallisation par galvanoplastie se pratique après une attaque chimique.

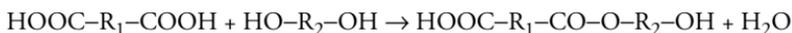
Les polyacétals trouvent une multitude d'applications industrielles en mécanique, souvent pour remplacer des métaux plus chers et moins adaptés. Les grands secteurs d'application sont les suivants :

- automobile : pièces sous capot, de frottement, de contact avec les carburants ;
- équipement ménager ;
- plomberie et irrigation : robinetterie, connecteurs, douches et chasses d'eau ;
- loisirs : fixations de ski, accessoires marins, composants audio-vidéo ;
- mécanique : engrenages, paliers et cames, filtres à huile, galets, cages de roulements.

6.5 Polyesters thermoplastiques

6.5.1 Généralités

Contrairement aux polyesters insaturés (UP), les polyesters thermoplastiques ne sont le fruit que d'une réaction, l'estérification réversible schématisée par :



La réaction inverse, dite d'hydrolyse, a lieu simultanément. Les concentrations des réactifs en présence gouvernent la position de l'équilibre et donc la masse molaire et la viscosité du thermoplastique fondu, et par voie de conséquence les propriétés mécaniques du solide. Les acides et surtout les bases catalysent estérification et hydrolyse, ce qui explique les sensibilités chimiques des polyesters.

Pour les matériaux qui nous intéressent ici, les radicaux R_1 sont les radicaux aromatiques qui correspondent aux diacides suivants : téréphtalique (TA), isophtalique (IA) et naphthoïque (NA) (figure 6.5).

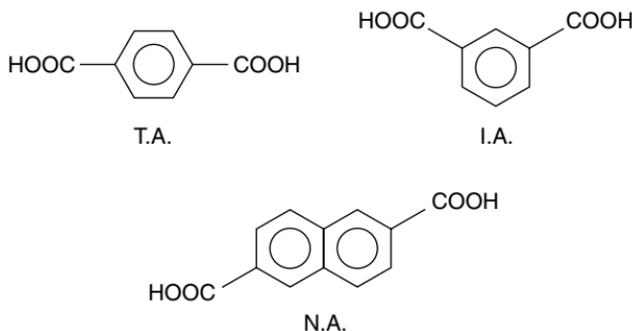
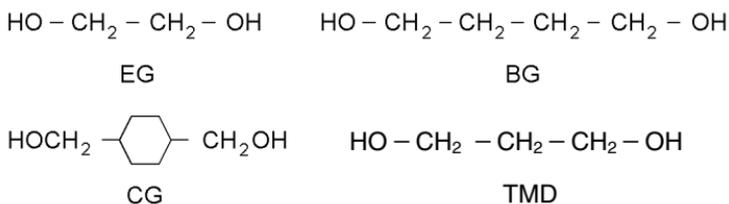


Figure 6.5 – Diacides utilisés dans les polyesters.

Les radicaux R_2 représentent les radicaux aliphatiques et alicycliques qui correspondent aux diols suivants : éthylglycol (EG), butylglycol (BG), diméthanol cyclohexane (CG) et triméthylène diol-1,3 (TMD) (figure 6.6).



EG : éthyl glycol

BG : butyl glycol (butane diol-1,4)

CG : diméthanol cyclohexane

TMD : triméthylène diol-1,3

Figure 6.6 – Radicaux aliphatiques et alicycliques aromatiques de quelques diols.

Les polyesters thermoplastiques les plus courants sont :

- le poly(éthylène téréphtalate) : PET ou PETP [TA/EG] ;
- le poly(butylène téréphtalate) : PBT ou PBTP [TA/BG] ;
- le poly(éthylène naphthoate) : PEN [NA/EG] ;
- le poly(diméthylène cyclohexyle téréphtalate) : PCT [TA/CG] ;
- le poly(triméthylène téréphtalate) : PTT ;
- des copolyesters du téréphtalique avec l'éthyl glycol et le diméthanol cyclohexane, dits PETG et PCTG selon que le diol majoritaire est le premier nommé ou le second.

Dans certains PET et dans certains copolyesters, l'isophtalique remplace une partie du téréphtalique.

6.5.2 Propriétés

Les PET, PTT, PBT, PEN et PCT forment des enchaînements géométriquement réguliers qui permettent la cristallisation donc une température de ramollissement et un module élevés. Quand de l'isophtalique remplace une partie du téréphtalique, la possibilité de cristalliser diminue beaucoup, ainsi prépare-t-on des polyesters « amorphes », transparents. La transition vitreuse est d'autant plus basse que la partie aliphatique est plus longue, 90 °C pour le

PCT, 73 °C pour le PET, 60 °C pour le PBT, 51 °C pour le PTT. Le PBT, dont la chaîne aliphatique plus longue est plus mobile, cristallise plus vite que le PET. Les points de fusion sont de 285 °C, 256 °C, 225 °C, 228 °C respectivement pour les polyesters précédents.

Les PET sont surtout employés dans la fabrication de fibres textiles, de films et de bouteilles. La masse molaire nécessaire à la fabrication de bouteilles et de tubes par extrusion est plus élevée. En revanche, l'enduction de papiers, de cartons et d'aluminium demande les PBT de masses les plus faibles. En plastique d'ingénierie, la part de marché du PET est moins importante que celle du PBT. Les PTT sont présents en ingénierie (compounds) mais le développement principal est pour la fabrication de fibres textiles. Ce développement est dû à la découverte de nouveaux procédés peu onéreux pour la synthèse du propane-diol, synthèse chimique (Shell) ou biochimique (DuPont). Les PEN peuvent avoir les mêmes applications que les PET mais ils sont plus chers et donc d'usage beaucoup plus limité malgré leurs propriétés thermiques supérieures.

Il est traité ici des PET et PBT pour plastiques d'ingénierie. Les PET, PBT, PCT sont livrés en granulés de différentes compositions : vierges ou colorés, additionnés d'accélérateurs de cristallisation, d'agents de démouillage, de protecteurs contre les ultraviolets et de charges minérales. Il existe des grades ignifugés, et beaucoup sont renforcés de fibres de verre courtes. Des grades sont renforcés au choc par alliage avec d'autres polymères. Cela peut être un simple alliage PBT/PET, mais également PBT/ASA (poly[acrylonitrile-*co*-styrène-*co*-acrylate]) ou même PBT/PC. Les polyesters sont présentés la plupart du temps chargés de fibres de verre, de billes de verre, de charges minérales comme le talc et le mica. Il existe des grades spécialement étudiés pour :

- la résistance à la chaleur ;
- la résistance à la flamme ;
- la résistance à l'arc électrique ;
- le brillant de surface ;
- l'absence de gauchissement ;
- la stabilité dimensionnelle ;
- la facilité de mise en œuvre ;
- le contact avec les denrées alimentaires et les applications médicales.

Toutes ses propriétés ne sont pas obtenues simultanément.

La vitesse de cristallisation du PBT et le niveau de cristallisation obtenu spontanément expliquent son usage plus fréquent pour la fabrication de pièces massives. Le PET développe plus facilement sa cristallinité par étirage, d'où son usage dans les fibres, films et bouteilles soufflées. On peut obtenir des feuilles de PET amorphe par trempe rapide, ce qui est plus difficile pour le PBT.

Seuls les PET amorphes sont transparents avec une transmission sous 2 mm qui approche 90 % en lumière naturelle. $n_D = 1,567$.

La reprise d'eau pour le PBT à 23 °C et 50 % d'humidité relative est de l'ordre de 0,2 % ; à saturation, elle est de 0,5-0,6 %. Elle peut être de 0,7 % pour des produits chargés minéral. Pour le PET elle se situe à 0,2-0,4 %. La reprise d'humidité des granulés est rapide, il ne faut qu'une heure à l'ambiante pour reprendre les 0,03 % d'eau à ne pas dépasser pour la mise en œuvre de polyesters par injection ou extrusion.

La résistance à la fatigue alternée est bonne. La contrainte qui provoque la rupture à 23 °C après un certain nombre de cycles (courbe de Wöhler) passe par exemple pour un PBT à 30 % de fibres de verre de 70 à 40 MPa en 10^7 cycles mais n'évolue plus guère au-delà.

Les indices thermiques en longue durée correspondent à la température qui provoque une baisse de 50 % d'une caractéristique après 20 000 h ; ils se situent selon les formulations entre 115 et 150 °C.

Il n'y a pas de solvant à froid pour les PET et PBT. Les acides dégradent les PET et PBT dès 60 °C ; à l'ambiante cela dépend des acides et de leur concentration. Les bases minérales à la concentration de 10 % dans l'eau hydrolysent dès l'ambiante ces polyesters. L'eau elle-même les hydrolyse à 80 °C.

Les solvants hydrochlorés sont agressifs mais pas le tétrachlorure de carbone. Les huiles minérales, végétales et silicone, et les graisses lubrifiantes, sont bien supportées, mais les huiles de moteur ont une action faible à 80 °C. Les essences sont sans action jusqu'à 60 °C, mais le méthanol et l'éthanol commencent à agir à cette température. Les PET et PBT ne sont pas sensibles à la fissuration sous tension en milieu actif.

Les intempéries ont une action superficielle de jaunissement ; l'allongement à la rupture des grades non protégés est cependant diminué après quelques années.

Les propriétés électriques des polyesters dépendent de leur formulation mais peu de l'humidité atmosphérique. Les additifs de choc, les ignifugeants, les charges minérales, les fibres de verre modifient les différentes valeurs caractéristiques. La résistance au cheminement de l'arc n'est en général pas très

élevée comme pour tous les polymères aromatiques. Il existe cependant des formulations particulières qui permettent d'atteindre les 600 V (CTI) avec le niveau d'ignifugation V-0 des normes UL 94 mais au détriment d'autres propriétés ; par exemple pour deux PBT Valox® :

- l'un est classé en thermique électrique (UL 746B) 75 °C et CTI > 600 V ;
- l'autre est classé 120 °C et CTI 175 V (100 V avec mouillage).

Les polyesters commencent à se décomposer au-dessus de 300 °C. Tous les produits non ignifugés sont classés HB (tests UL 94), l'éprouvette brûle en position horizontale. Les grades ignifugés sont classés V-0 sous 1,6 et 0,8 mm, voire même, pour certains, sous 0,35 mm.

6.5.3 Applications

Les polyesters sont des polycondensats ; dès qu'on approche la température de fusion, la réaction équilibrée d'estérification hydrolyse se produit à une vitesse notable ; pour conserver la masse molaire de la résine il ne faut donc pas introduire d'eau – l'humidité des granulés sera inférieure à 0,03 %, (0,02 % pour le PET) –, et ne pas en retirer ! – on évitera les machines déga-zeuses.

L'extrusion de feuilles et films en filière plate est suivie d'une reprise sur cylindre. Un refroidissement brutal par de l'air en sortie de filière permet de régler la transparence des films. Les films tubulaires sont obtenus à partir de filières annulaires avec poinçon, comme pour les tubes, et soufflage à travers le poinçon. Le refroidissement est obtenu classiquement par une couronne d'air froid extérieure.

L'assemblage par vis auto-taraudeuse ou par encliquetage est possible à cause de la ténacité des polyesters. On pratique le collage par les époxy, les polyuréthanes, les silicones, les cyanoacrylates.

Le marquage se pratique par flexographie, héliogravure, papier transfert, un post-traitement au four entre 80 et 100 °C en augmente la tenue. Le marquage au laser est facile.

Les grades de tenue thermique suffisante autorisent la peinture au four dans l'industrie automobile.

La métallisation sous vide est pratiquée sur les films.

Les PBT sont employés dans les pièces qui doivent être rigides avec des cotes précises, et ne doivent pas brûler même en présence de fils incandescents. On les utilise dans les boîtiers de coupe-circuit, les connecteurs, les éléments de moteurs, le surmoulage de bobines, les gaines de fibres optiques...

Les applications sont par exemple :

- ingénierie : pièces qui demandent rigidité et résistance aux fluides ;
- électroménager : boîtiers, fers à repasser, ustensiles de cuisine quand ce sont des grades alimentaires ;
- automobile : pièces électrotechniques, bras d'essuie-glaces, poignées de porte, structures de phares ;
- petite mécanique : pièces de précision devant résister à la chaleur.

On réalise des emballages rigides minces pour le beurre, les crèmes, les margarines. Les films tubulaires sont utilisés pour gainer les saucisses.

Les PET peuvent avoir les mêmes usages techniques que les PBT, mais ils sont utilisés quand la tenue thermique des PBT est insuffisante : usages électrotechniques et électroniques particuliers, portes de four classiques et pièces de four micro-onde. Rappelons que l'usage majeur du PET est l'emballage (bouteilles soufflées) avec des grades particuliers, et les films biétirés pour l'écriture, les supports magnétiques audio et vidéo et biens d'autres usages techniques.

6.5.4 Recyclage

Le recyclage des polyesters concerne surtout les PET car la matière est abondante et relativement facile à collecter : les bouteilles. Il y a un marché de balles de bouteilles de PET à recycler. Il s'agit soit d'un recyclage en résine qui sera utilisée pour d'autres emballages ou pour fabriquer des fibres de rembourrage qui ne nécessitent pas la pureté des fils textiles, soit d'un recyclage par hydrolyse. L'hydrolyse conduit à des polyols et à de l'acide téréphtalique (sel ou ester). Les polyols peuvent servir de matière première pour les polyuréthanes. La récupération de l'acide et du glycol pour produire du PET n'est pas toujours économiquement justifiée selon l'environnement industriel.

6.6 Alliages

6.6.1 Alliages polypropylène-polyamides

■ Propriétés

La polyoléfine éventuellement renforcée au choc par des copolymères élastomères apporte son insensibilité à l'eau, son imperméabilité aux solvants polaires, sa facilité de mise en œuvre et son prix peu élevé. Le polyamide (6 et

66) apporte sa rigidité et sa tenue thermique (supérieure pour le 66), et son imperméabilité aux solvants aromatiques. Cependant la résistance aux acides minéraux concentrés reste mauvaise (polyamide).

Les propriétés électriques et thermiques sont une moyenne des propriétés des composants. La température de service continu est de 160 °C, et admet des pointes à 175-180 °C. Les fibres de verre permettent d'éliminer la chute de rigidité observée vers 50 °C due au polyamide.

■ Applications

La mise en œuvre de ces alliages semi-cristallins se fait par injection, extrusion et extrusion soufflage. Les applications sont nombreuses dans l'automobile, l'ingénierie, le sport et l'emballage ; elles tirent partie du gain de coût par rapport aux polyamides et au comportement meilleur vis-à-vis de l'eau et des solvants.

6.6.2 Alliage polyéthylène-polyamide 66

■ Propriétés

Cet alliage permet d'obtenir des parois où la matrice de PEhd renferme des feuillets de polyamide, d'où une imperméabilité aux solvants hydrocarbonés que ne possède pas le polyéthylène.

■ Applications

L'extrusion soufflage d'un mélange de PEhd et de l'alliage permet de fabriquer par une technique brevetée des réservoirs de grande capacité pour l'automobile qui allient l'imperméabilité du PA à la facilité de mise en œuvre du PEhd.

6.6.3 Alliage PPO-polyamide

■ Propriétés

Elles allient la faible reprise d'eau du PPO et sa bonne tenue à la chaleur à la mise en œuvre aisée du polyamide (6 ou 66). Le renforcement par la fibre de verre diminue le fluage.

La résistance aux produits chimiques rencontrés dans l'automobile est un atout définitif dans ce secteur ainsi que la possibilité de réaliser la mise en peinture par électrophorèse.

L'indice limite d'oxygène est de 21, voire même 26 à 29 pour les qualités renforcées de fibres de verre.

■ Applications

L'application principale est la fabrication de grandes pièces de carrosserie par injection et éventuellement par extrusion dans des conditions voisines de celles du PPO. La température du fondu se situe entre 280 et 310 °C.

6.6.4 Alliages polycarbonate-polyesters

■ Propriétés

La plupart des alliages allient le polycarbonate et le PBT. Il existe aussi des alliages de polycarbonate et de PET, qui ont une tenue thermique plus élevée liée à la température de fusion plus élevée du PET. La teneur en polymère cristallin est cependant le facteur prépondérant.

Ils allient la tenue aux impacts, même à basse température, du polycarbonate amorphe, à la tenue thermique, la résistance aux carburants d'automobile et la stabilité dimensionnelle des polyesters aromatiques cristallins.

Les produits les plus cristallins ont une meilleure tenue thermique et chimique. Il existe des alliages semi-cristallins et des alliages amorphes, certains sont renforcés par des élastomères, d'autres contiennent des fibres de verre ou des charges minérales ou leur mélange. Toutes les méthodes de peinture de l'industrie automobile sont possibles.

La reprise d'eau est faible. La tenue aux carburants et au vieillissement extérieur est bonne.

L'indice limite d'oxygène est de 20.

■ Applications

L'usage premier de ces produits est la réalisation de pièces pour automobile à peindre ou colorées pour la carrosserie ou l'habitacle. D'autres usages sont les pièces pour l'électroménager et qui passent les normes alimentaires.

La mise en œuvre par injection se fait à 250-280 °C. Quelques grades permettent l'extrusion et l'extrusion soufflage comme pour les polyesters. Fortement chargées, certaines pièces demandent une température du moule de 140 °C pour obtenir une bonne cristallisation.

Le champ d'application est celui de l'automobile : pièces de carrosserie, pare-chocs, agencement d'habitacle.

6.6.5 Alliages ABS-polycarbonate

■ Propriétés

Les ABS sont des produits connus depuis très longtemps, copolymères de butadiène, de styrène et d'acrylonitrile. Les pionniers du polycarbonate les ont ensuite alliés pour en améliorer certaines propriétés comme la résistance au choc, la rigidité, la tenue mécanique en température. La stabilité à la lumière est bonne et la mise en œuvre par injection ou extrusion est aisée. Il existe des grades standard, des grades ignifugés et aussi quelques grades renforcés de fibres de verre. Des grades recyclés sont aussi proposés.

La résistance au choc et la température de ramollissement dépendent de la composition de l'alliage. Le PC est par nature résilient et sa température de transition vitreuse est de 148 °C. Les ABS sont moins résilients et leur température de ramollissement est plus basse. Ce sont des produits très ductiles.

On retrouve dans les alliages les comportements chimiques des composants. La reprise d'humidité est faible. À la température ambiante on note la résistance aux acides minéraux et à de nombreux acides organiques ainsi qu'aux solutions salines dans l'eau. Les bases minérales ou organiques (amines) dégradent les alliages de PC et ABS ; les solvants aromatiques, les cétones, les esters et les hydrocarbures chlorés les font gonfler, mais ils résistent aux alcools. Des grades spéciaux résistent au carburant d'automobile.

Le phénomène de fissuration sous contrainte existe comme pour le PC, aussi les colles employées et les vernis doivent-ils être bien choisis. Les plastifiants de faible poids moléculaire ont un effet néfaste, les plastifiants polymères sont inoffensifs. Les graisses et huiles aliphatiques sont inactives, ce qui n'est pas le cas des esters d'acides gras. Ces effets dépendent bien entendu de l'intensité des contraintes subies par l'objet essayé.

Les alliages d'ABS et le polycarbonate sont combustibles s'ils ne sont pas ignifugés, ils sont classés HB (brûle lentement en position horizontale) (tests UL 94). Les produits ignifugés sont V-0 sous 1,6 mm (s'éteint en moins de 10 secondes en position verticale et ne donne pas de gouttes enflammées). Certains de ces grades sont classés 5VB, essai où on rallume 5 fois l'échantillon, plus sévère que V-0.

L'indice limite d'oxygène pour un grade non ignifugé est inférieur à 21 (air normal) et peut s'élever jusqu'à 24, mais il est de 32 à 37 pour les grades ignifugés.

La tenue aux ultraviolets est bonne.

■ Applications

Injection et extrusion sont pratiquées vers 220 à 240 °C.

Ces alliages peuvent être peints, la métallisation électrolytique ou sous vide est possible.

Ils sont utilisés pour la fabrication de grandes pièces de carrosserie automobile ou d'électroménager, des capotages de machines de bureau et de télécommunication et dans l'éclairage.

6.6.6 Alliages de polysulfones

On distinguera trois types d'alliages de polysulfones (voir le chapitre 7) :

- polysulfone et ABS (PSU/A) ;
- polysulfone et polyester semi-cristallin (PSU/B) ;
- polysulfone et polycarbonate (PSU/S).

Il existe sur le marché européen un fournisseur principal, Solvay. Ce sont certains de ces produits qui serviront d'exemple.

Le PSU/A présente les propriétés des PSU pour la tenue à l'eau chaude et la tenue au four de peinture, tout en étant facile à métalliser en surface, propriété empruntée à l'ABS.

Le PSU/B améliore la tenue à la fissuration sous tension du PSU, et diminue la tendance au gauchissement des polyesters semi-cristallins. Les propriétés diélectriques sont meilleures que pour ces derniers. Les formules ignifugées sont utilisées dans l'industrie électrique.

Le PSU/S présente une bonne tenue à la vapeur et à la chaleur, et de bonnes propriétés électriques. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire et dans les applications médicales.

Tous ces produits ont une bonne résistance au feu, la mise en œuvre se fait à des températures plus basses que pour les polysulfones.

7 • POLYMÈRES TECHNIQUES HAUTE TEMPÉRATURE

7.1 Polysulfones

7.1.1 Généralités

Ce sont des polycondensats dont on distingue trois types de produits (figure 7.1) :

- les polysulfones (PSU) ;
- les poly(éthersulfones) (PES) ;
- les polyphénylsulfones (PPSU).

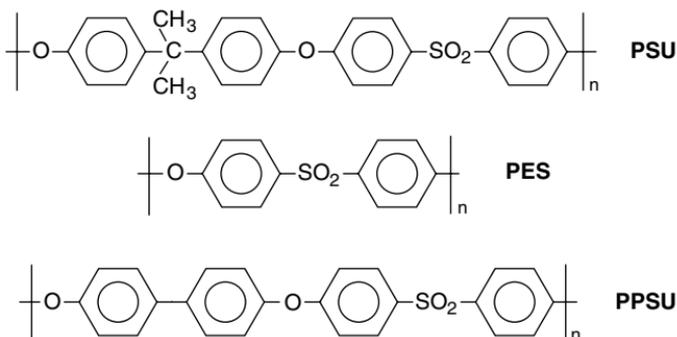


Figure 7.1 – Formules chimiques des polysulfones.

Ils sont livrés en granulés vierges ou colorés ; les masses moléculaires (viscosités fondues) les plus élevées sont adaptées à l'extrusion ; les grades renforcés contiennent 10 à 30 % de fibres de verre.

Le PES a de meilleures performances thermiques que le PSU et un meilleur comportement à la flamme et aux produits chimiques. Le PPSU a une résilience exceptionnelle et une tenue chimique supérieure grâce au chaînon biphénol.

7.1.2 Propriétés

Ce sont des produits amorphes ; non chargés ils sont transparents, de couleur ambrée dans l'épaisseur.

La reprise d'eau est faible.

Les polysulfones sont résilientes, rigides et ductiles dans un large domaine de températures (de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'au voisinage de la transition vitreuse). Elles sont sensibles à l'entaille, et il faut en tenir compte dans le dessin des pièces où on évitera les angles vifs. Les produits non renforcés ne cassent pas sans entaille.

Le fluage mesuré à 1 000 h en traction (45 MPa) sur des produits à 20 % de fibres de verre (norme DIN 53444) est inférieur à 3 % ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour le PSU et à 2 % ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour le PES.

En ce qui concerne le vieillissement à l'air (tests UL 746), la température à laquelle la résistance à la traction est divisée par 2 après 100 000 h est de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le PSU, et de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le PES. Pour une pièce soumise à des impacts il faut compter 10 K de moins.

La résistance à l'eau bouillante est bonne, et la résistance au fluage de PSU à 30 % de fibres de verre n'est diminuée que de moitié à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ après 1 000 h.

Les pièces supportent plus de 100 cycles de stérilisation à la vapeur surchauffée (> 1 000 cycles pour le PPSU) ; cependant il faut éviter la phase de mise sous vide pour le PES qui absorbe plus d'eau que le PSU.

Les fluides d'automobile (lubrifiants à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, liquide de refroidissement à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) affectent peu les polysulfones surtout renforcées de fibres de verre ; le PES est supérieur au PSU. Pour le supercarburant à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ il faut utiliser le PES ou le PPSU.

La résistance aux agents chimiques est bonne, même à température élevée, sauf pour les solvants aromatiques, les esters, les cétones et certains halogénés.

La résistance à la fissuration sous contrainte est améliorée par un préconditionnement thermique – relaxation de contraintes internes. Le PPSU est supérieur au PSU et au PES ; contrairement à ceux-ci il supporte assez bien

l'action des solvants aromatiques et de la méthyl-éthyl cétone (MEK), et seul le 2-éthoxyéthanol (éthylglycol) l'attaque fortement.

À l'extérieur les polysulfones résistent mal au rayonnement ultraviolet, il faut les charger au noir de carbone ou les métalliser.

La résistance aux rayonnements ionisants est excellente. Le PES est transparent aux rayons X, β , γ , et absorbe peu les micro-ondes.

Hormis la résistance au cheminement de l'arc comme pour tout polymère aromatique, les propriétés électriques sont bonnes. La permittivité relative ϵ et le coefficient de dissipation $\tan\delta$ sont constants dans un très large domaine de températures (de -50 à 180 °C) et de fréquences (de 50 à 10^9 Hz) (norme CEI 250).

La dégradation thermique commence au-dessus de 400 °C. Ce sont des produits peu inflammables, à vitesse de propagation faible de la flamme. Sans additifs particuliers ils sont auto-extinguibles.

7.1.3 Applications

Il est nécessaire de sécher les granulés en étuve sous vide ou sous air sec 4 heures à 150 °C. Les températures de transformation (injection, extrusion) se situent entre 320 et 380 °C. Les aciers de la machine et des moules doivent être traités en conséquence. La vitesse de rotation de la vis doit être telle que le temps de plastification du cycle soit complètement utilisé et que le fondu ne séjourne pas inutilement à l'avant de la vis. Le démoulage ne présente pas de difficulté particulière avec une dépouille de 1 à 2° , à ceci près que la pièce est à plus de 100 °C.

Les polysulfones de viscosité la plus élevée s'extrudent en feuilles à calandrer ($> 0,8$ mm), films pour *chill roll*, tubes, profilés et paraisons pour le soufflage. Le refroidissement doit être progressif jusqu'à $130-140$ °C (l'eau est exclue) et $80-100$ °C pour les moules de soufflage. Le thermoformage à $270-280$ °C par succion sur moule femelle chauffé à 150 °C est possible.

Pour diminuer les contraintes internes on peut recuire progressivement (2 à 8 heures selon les épaisseurs) à $160-170$ °C le PSU, à $200-210$ °C le PES. Ces traitements améliorent la stabilité dimensionnelle mais diminuent la ductilité.

Les liaisons permanentes se font par soudage, collage ou rivetage avec des matériaux différents. Dans le cas des liaisons par encliquetage ou par vissage, les filets sont soit produits au moulage, soit amenés par un insert métallique soudé aux ultrasons dans une cavité préformée. Le soudage diélectrique à haute fréquence est inutilisable à cause de la faible valeur de la dissipation,

mais on peut utiliser les soudages aux ultrasons, à l'outil chaud, par vibration, par rotation et à l'air chaud pour les grandes pièces de forme complexe. Le collage est possible (époxy, polyuréthanes, phénoliques, silicones). On peut aussi dissoudre 3 à 15 % de polysulfone dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou la diméthylformamide (DMF) ; ces dernières formulations peuvent provoquer de la fissuration sous contrainte.

Les polysulfones peuvent être recouvertes de métal par électrodéposition ou soudage de feuilles par ultrasons. La métallisation sous vide est aisée, et la couche de base et la protection supérieure peuvent être cuites à 160 °C, que supportent les polysulfones. La peinture peut protéger efficacement les polysulfones contre des solvants agressifs ; des primaires sont nécessaires et on utilisera des formulations de l'industrie automobile. Les impressions se font au laser ou par des encres flexographiques.

On peut citer quelques domaines d'application qui sont justifiés par la tenue thermomécanique de ces polymères :

- électrotechnique : noyaux de bobinage, circuits imprimés moulés transparents, supports de lampes, appareils micro-onde ;
- ingénierie : niveaux, pompes, échangeurs, compteurs d'eau chaude, trayeuses stérilisables, conduites d'eau chaude (PPSU) ;
- chirurgie : dialyseurs, instruments, luminaires de bloc opératoire, boîtes de stérilisation, équipement d'infusion et d'injection, bouteilles ;
- automobile.

7.2 Poly(sulfure de phénylène) (PPS)

7.2.1 Généralités

La formule chimique de ce thermoplastique est donnée figure 7.2. Les PPS sont livrés en granulés chargés de minéraux (CM) ou de fibres de verre (FV). Ce sont des produits pour des usages mécaniques et électriques à température élevée. Le PPS est auto-extinguible sans additif antifeu.

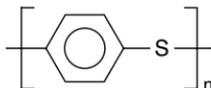


Figure 7.2 – Formule chimique du PPS.

7.2.2 Propriétés

Les PPS sont semi-cristallins et fondent entre 280 et 288 °C. La température de transition vitreuse T_g se situe autour de 90 °C, 88 °C pour le PPS pur amorphe et 95 °C après cristallisation. Le taux de cristallinité est très dépendant de l'histoire thermique du matériau. La cristallisation au refroidissement se produit autour de 240 °C.

Les PPS sont peu hygroscopiques ; après immersion 24 heures dans l'eau à 23 °C (norme ISO 62), la prise d'eau est de 0,01 à 0,1 %, selon la nature de la charge renforçante.

La résistance à la fatigue est du même ordre que pour le cuivre étiré et recuit ; après 2×10^6 cycles la contrainte de rupture est divisée par 2 et 3 pour des compounds à 40 % de fibres de verre et 70 % (FV + CM) respectivement.

L'indice de température est au moins de 200 °C (tests UL-RTI), jusqu'à 240 °C sans choc ou pour des applications électriques.

Le PPS présente une excellente résistance aux agents chimiques, sauf au chlorure de méthylène (dichlorométhane) ; on ne lui connaît pas de solvant au-dessous de 200 °C, et seules les solutions aqueuses chlorhydriques ou nitriques à 80 °C dégradent les caractéristiques mécaniques. Les grades qui contiennent des charges minérales sont plus sensibles aux acides. La résistance aux fluides de l'automobile et de l'aéronautique est très bonne. La tenue à l'eau bouillante est très bonne, le module ne varie pas sur 3 000 h mais la contrainte à la rupture perd 30 % dans les compounds chargés de fibres de verre, un peu plus avec des charges minérales. Ce phénomène traduit une action sur l'adhésion charge/matrice et non une dégradation du polymère.

La dégradation thermique dans l'air commence à 475 °C. Mais la contrainte à la rupture d'un échantillon vieilli à 250 °C n'est divisée par 2 qu'au bout de 100 jours.

La tenue aux ultraviolets est bonne. La résistance aux radiations ionisantes est très bonne.

Hormis la résistance au cheminement, faible à cause de la structure aromatique des carbones de la molécule, les propriétés électriques sont bonnes dans une large gamme de températures.

Le PPS est intrinsèquement peu inflammable. L'indice limite d'oxygène (norme ISO 4589) est déjà de 44 % à 23 °C pour le PPS pur, mais varie de 47 % à 53 % pour les compounds et atteint même 70 %. Les PPS sont intrinsèquement auto-extinguibles et sont classés V-0 (tests UL 94) sous 0,8 mm, voire même 5V pour certains grades.

Les grades convenables sont conformes aux exigences aéronautiques FAR 25.853a et b pour l'inflammabilité ainsi que pour l'opacité des fumées à la chambre NBS.

7.2.3 Applications

La transformation se fait par injection et par extrusion à 340 °C. Le PPS est disponible en grades très fluides à l'état fondu pour l'injection et plus visqueux pour l'extrusion de tubes. On opère vers 330 °C. La surface du moule doit pouvoir résister à l'usure mécanique et à la corrosion chimique, la nitruration par exemple ne convient pas.

Avec un moule froid pour des pièces minces, le produit reste amorphe mais il ne doit pas être réchauffé au-delà de 90 °C (transition vitreuse), car il recristallise. Néanmoins la pièce, si elle est maintenue au-dessous de cette température, présentera un plus grand allongement à la rupture et une meilleure résistance au choc. En revanche un recuit de quelques heures à 250 °C augmente la cristallinité et la stabilité dimensionnelle en service chaud.

Les applications peuvent être les suivantes :

- électriques : connecteurs, supports et encapsulation de puces, contacteurs, boîtiers, supports de bobine ;
- ingénierie : pompes, vannes, tuyauteries pour l'industrie chimique ;
- automobile : senseurs, carters, boîtiers de circuits, éléments de turbocompresseur, phares.

7.3 Polymères cristaux liquides commerciaux (LCP)

7.3.1 Généralités

On distingue deux types de produits : les copolyesters et les copolyestera-mides, polycondensats où sont réunis les éléments suivants (figure 7.3) :

- hydroxynaphtoïque (HNA), hydroquinone (HQ), téréphtalique (TA) pour les copolyesters de type Vectra® ;
- biphénol (BP), hydroxybenzoïque (HBA), TA pour les copolyesters de type Xydar®.

Les Zenite® sont aussi des copolyesters aromatiques.

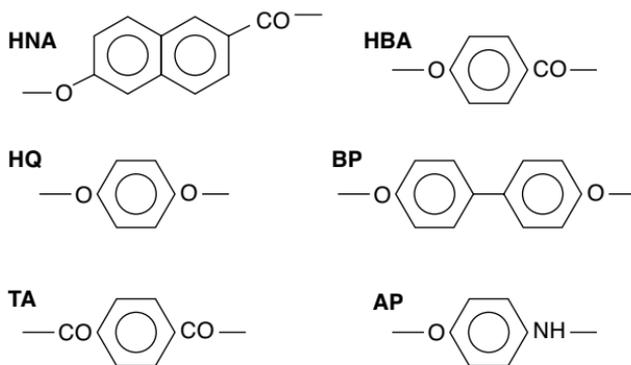


Figure 7.3 – Formules chimiques des LCP.

Tous ces copolyesters fournissent donc des enchaînements $a COa Oa$ séparés par des cycles aromatiques.

Les copolyesteramides Vectra comportent des éléments monomères aminophénols (AP) qui, associés aux groupes acides, donneront des enchaînements amides $a COa NHa$ séparés par des cycles aromatiques.

Ils sont livrés en granulés vierges ou colorés, chargés jusqu'à 45 % de minéraux ou d'autres charges, renforcés jusqu'à 50 % par des fibres de verre ou à 30 % par des fibres de carbone.

7.3.2 Propriétés

Non chargés, ce sont des produits opaques de couleur beige. Selon le type les points de fusion vont de 280 à 385 °C.

Ils sont très peu hygroscopiques. Après immersion 24 heures à 23 °C, la prise d'eau est inférieure à 0,003 % (norme ASTM D 570). La reprise d'eau par les granulés est extrêmement lente. En revanche le séchage de résine laissée à l'air libre ne demande que quelques heures à 120 °C.

La perméabilité à la vapeur d'eau est particulièrement basse, au voisinage de la température ambiante 3 et 20 fois plus basse respectivement que pour le HDPE et le PET.

Le coefficient de dilatation linéaire est très faible : dans le sens du flux inférieur à $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ et même négatif avec 30 % de fibres de carbone, et

dans le sens transversal de 40 à 70×10^{-6} (norme ASTM D 696). Pour des parois minces, l'orientation étant plus marquée, l'effet est maximal.

Les propriétés mécaniques découlent directement de la nature de cristaux liquides, c'est-à-dire une grande anisotropie. La rigidité transversale peut être 30 % seulement de la rigidité longitudinale. L'adjonction de fibres ou de certains minéraux ramène l'anisotropie à ce qui est observé pour les thermoplastiques renforcés classiques mais par remontée des propriétés transversales ; les propriétés longitudinales restent intrinsèquement très élevées.

En sollicitations de courte durée le renfort diminue très peu l'allongement, mais en fluage le renfort (30 % de fibres de verre) améliore les performances. La structure lamellaire superficielle assure une bonne insensibilité à l'entaille, ce qui n'est plus le cas si par usinage cette structure est détruite.

Les très basses températures (azote liquide) ne fragilisent guère les LCP.

La température maximale de service continu se situe entre 220 et 260 °C selon les types (indice de température UL).

La résistance à l'eau est bonne ; à 121 °C après 1 000 h le produit vierge perd 25 % de sa résistance à la traction, 40 % pour un produit renforcé de fibres de verre, mais seulement 5 % pour un produit à 25 % de graphite.

La tenue aux solvants organiques, même chauds, est bonne, et moins bonne vis-à-vis des bases et acides minéraux concentrés et chauds ; les grades chargés au graphite se distinguent ici encore. Il ne faut pas dépasser 70 °C pour les carburants contenant du méthanol.

La résistance aux fluides de l'automobile à 104 °C est très bonne.

Certaines propriétés mécaniques baissent au plus de 10 % lors d'un vieillissement accéléré aux intempéries. En extérieur on observe seulement un « fari-nage » de surface.

La résistance aux rayonnements ionisants (500 Mrad) est excellente.

Hormis la résistance au cheminement de l'arc (150-200 V), les propriétés électriques sont bonnes.

La rigidité électrique est très élevée : de 20 à 50 kV.mm⁻¹.

La classe de corrosion électrolytique est A1 (excellent) pour les Zenite.

La dégradation thermique commence au-dessus de 350 °C pour les grades les plus fusibles, et la température d'auto-inflammation est de 540 °C.

Ce sont des produits difficilement inflammables, à faible vitesse de propagation de la flamme. L'indice limite d'oxygène est de 35 à 37 pour le type Vectra, de 41 à 46 pour le type Xydar, de 50 pour les copolyesteramides (norme ASTM D 2863). Sans additifs particuliers ils sont tous auto-extinguibles, classés V-0 (tests UL 94) sous 0,4 mm et même au-dessous, ce qui est intéressant pour les parois minces.

La densité maximale des fumées est inférieure à 95 à la chambre NBS. Les copolyesters vierges passent le test OSU pour l'application en cabine d'avion.

7.3.3 Applications

Les températures ne doivent pas dépasser 350 à 370 °C. Les LCP sont peu visqueux ; la pression d'injection sera de 30 à 100 MPa selon le grade, la pression de maintien sera la même. Le temps de maintien peut être plus court que pour d'autres thermoplastiques car la solidification est plus rapide. Le moule a relativement peu de calories à évacuer, et le démoulage chaud est possible. Un moule chaud est favorable à un aspect lisse.

Une injection rapide est recommandée, surtout pour les pièces minces, ce qui favorise l'orientation. La conséquence de l'orientation est un retrait au moulage anisotrope, et très faible dans le sens longitudinal.

Le dessin du moule doit tenir compte des particularités rhéologiques des LCP : éviter les recollements de flux, lents en écoulement parallèle et très mauvais en recollage bout à bout. On emploie donc l'injection par paliers en plusieurs points et l'injection en va-et-vient.

Le démoulage de pièces très rigides et à faible retrait nécessite un bon poli et une dépouille suffisante (0,5°) ; on doit éviter les contre-dépouilles.

Le recuit au-dessus de la température du moule produit un post-retrait de quelques dixièmes de pour-cent, celui-ci étant anisotrope.

On assemble les LCP par soudage aux ultrasons sur machine classique (40 kHz) à champ proche bien adapté ; on retiendra le joint emboîté avec épaulement. Il faut tenir compte, à l'encliquetage, de la faible élasticité du matériau et limiter la déformation à la moitié de l'allongement maximal.

Le collage peut demander un traitement préliminaire au sulfochromique ou au plasma basse pression.

L'usinage est à éviter car il détruit la structure fibreuse et donc le caractère auto-renforcé du LCP.

Des qualités spéciales de LCP peuvent être métallisées par voie humide. La vaporisation sous vide et le *sputtering* sont possibles.

Les applications peuvent être les suivantes :

- électriques : toutes celles où on exige la tenue thermomécanique et la résistance au feu, en particulier pour des pièces à paroi mince : corps de bobines, connecteurs électriques et de fibres optiques, substrats de circuits imprimés, composants électroniques pour le montage en surface (technique

SMT), substituts de céramiques, pièces de lecteurs de CD et de disques durs ;

- mécaniques : pièces d'horlogerie, boîtiers, robinets de gaz ;
- automobile : capteurs, douilles de lampes, connecteurs sous capot, pièces au contact des hydrocarbures ;
- aérospatiale : tous les composants électriques, imagerie et optoélectronique ;
- électroménager : Tupperware™, composants et ustensiles de four à micro-ondes ;
- médical : instruments de chirurgie et d'art dentaire (en remplacement des métaux), prothèses auditives.

7.4 Poly(éther-cétones)

7.4.1 Généralités

Des copolymères réguliers d'éthers et de cétones aromatiques, où les enchaînements sont exclusivement en position para des cycles benzéniques, forment une famille de polymères semi-cristallins à point de fusion élevé, de bonne stabilité thermique et chimique. La clef de la réussite pour ces produits est une voie de synthèse qui donne une grande pureté structurale pour assurer la stabilité thermique nécessaire à leur mise en œuvre à haute température.

La nomenclature non normalisée désigne par les lettres E et K la séquence des fonctions éther aromatique et cétone aromatique dans la chaîne macromoléculaire. Le produit le plus courant est le PEEK. Il existe des qualités de viscosités croissantes convenant dans l'ordre au filage, à l'injection, à l'extrusion. Elles sont livrées en granulés vierges ou colorés en noir ; les grades renforcés contiennent 10 à 30 % de fibres de verre ou de carbone.

7.4.2 Propriétés

Le point de fusion du PEEK est voisin de 335 °C.

Après immersion dans l'eau à 23 °C, la reprise d'eau n'est que de 0,5 %.

Le PEEK présente une combinaison remarquable de propriétés dans un large domaine de températures (de -50 °C jusqu'au voisinage de la transition vitreuse, 143 °C) : bonne ductilité, excellent comportement au frottement, l'une des meilleures résilience et rigidité. Cette dernière peut être relevée par l'ajout de fibres de verre ou de carbone.

La ductilité à l'ambiante atteint 42 MN.m.m⁻³, 3 seulement avec 30 % de fibres de verre.

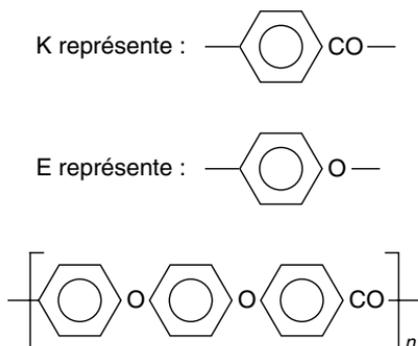


Figure 7.4 – Polyéther-cétone et PEEK.

La résistance au choc non entaillé est très élevée avant 150 °C mais moins significative qu'avec entaille ; dès 100 °C le produit non chargé ne casse plus, et aucun grade ne casse à 250 °C.

Le fluage reste faible jusqu'à 150 °C.

La température maximale de service – rétention de 50 % des propriétés après 40 000 h –, sans choc, est de 250 °C (tests UL 746B). Pour les excursions rapides en température on retiendra 150-170 °C sans renfort, jusqu'à 350 °C avec des fibres de carbone ou de verre (norme ISO 75).

La vitesse d'usure du PEEK sur acier est très faible, en particulier pour les grades spéciaux (charges : graphite, PTFE). C'est le seul plastique avec lequel une mesure à 260 °C est possible. Le tableau 7.1 compare différents produits.

La résistance à l'érosion par les gouttes d'eau à grande vitesse est particulièrement élevée, supérieure à celle des autres plastiques et des alliages légers (intérêt en aéronautique).

La résistance aux agents chimiques à l'ambiante est excellente ; les exceptions sont les acides anhydres et très oxydants (le sulfurique 96 % est un solvant), les halogènes liquides et les hydracides correspondants. À haute température (100-200 °C), la résistance reste bonne, sauf pour quelques solvants (MEK [méthyl-éthyl cétone], nitrobenzène, chlorure de méthylène), l'acétique pur, l'acide sulfurique à 50 %.

La résistance à l'hydrolyse est excellente : le produit reste inchangé après 5 000 h à 140 °C et perd moins de 15 % de ses propriétés mécaniques à 200 °C.

Tableau 7.1 – Propriétés comparées d'un PEEK avec d'autres matériaux.

Matériau	Température maximale d'ambiance en continu	Facilité de moulage	Capacité de fonctionner à sec	PV maxi	Résistance mécanique
Victrex®	bon	bon	bon	bon	bon
PA lubrifiés	moyen	bon	bon	moyen	bon
Polyimide	bon	faible	bon	bon	bon
Polycacétal	moyen	bon	bon	moyen	bon
PTFE chargé	bon	faible	bon	moyen	moyen
Carbone + résine	bon	faible	bon	bon	faible
Bronze poreux lubrifié	moyen	faible	faible	moyen	bon
Régule	moyen	faible	faible	moyen	bon

Victrex PEEK, grade pour frottement.

À l'extérieur, le PEEK résiste au rayonnement ultraviolet, il est mécaniquement inchangé même si les objets non colorés subissent un jaunissement superficiel.

La résistance aux rayonnements ionisants est exceptionnelle : pas de modifications sous 1 000 Mrad (γ) à 200 °C.

La résistance au cheminement de l'arc CTI 150V est peu élevée comme pour les autres molécules aromatiques (norme CEI 112).

Les propriétés diélectriques sont excellentes (norme CEI 250) dans un très large domaine de températures (de -50 à 170 °C) et de fréquences (de 50 à 10⁶ Hz) ; la constante diélectrique entre 0 et 150 °C ne varie pas. Par l'ensemble de ses propriétés électriques et mécaniques, le PEEK permet les épaisseurs d'isolement les plus faibles en câblerie aéronautique.

La dégradation thermique commence au-dessus de 520 °C sans émission de produits corrosifs. Ce sont des produits très peu inflammables, classés V-0 sous 0,5 mm (tests UL 94). L'indice limite d'oxygène est de 35/3,2 et 24/0,4 mm (ISO 4589A). Ce sont les thermoplastiques connus qui possèdent le plus faible indice d'opacité des fumées, inférieur à 3 à la chambre NBS. Ce sont les meilleurs produits pour les usages en cabine d'avion selon les normes aéronautiques Federal Aviation Regulation et Airbus Specifications.

7.4.3 Mise en œuvre et applications

■ Mise en œuvre

Pour la mise en œuvre, les parties en contact avec le polymère fondu seront polies et résisteront à 420 °C. Les alliages contenant du cuivre seront évités ainsi que les aciers nitrurés en surface. En injection le moule sera à 180-200 °C. Cependant, si la pièce en service est exposée à des températures supérieures à 200 °C, il est préférable de la recuire plusieurs heures à 250 °C.

Le PEEK de viscosité la plus élevée s'extrude en feuilles à calandrer, films pour *chill-roll*, tubes, profilés et parois pour le soufflage. L'appareillage doit pouvoir atteindre 450 °C. Mêmes conditions de recuit que pour l'injection. Les films jusqu'à 500 µm peuvent être coulés sur tambour froid dont la température détermine la cristallinité : à 50 °C le film reste amorphe et transparent. Au-dessus de 500 µm, on utilise une calandre verticale à trois rouleaux.

Pour produire des tubes de grand diamètre on opère par coulée centrifuge. Le moule chargé de poudre (ou de granulés) est chauffé vers 380-440 °C à la flamme et tourne à 5 000-8 000 tr.min⁻¹. Le moulage demande de quelques minutes à une heure selon l'épaisseur. Refroidi au-dessous de la fusion et arrêté, le moule est placé dans une étuve, refroidi à -20 K.h⁻¹, par exemple jusqu'à la transition vitreuse. Un agent de démoulage est nécessaire (graphite, PTFE).

Le moulage par compression demande après compaction sous 1 MPa de chauffer le moule à 400 °C, de fondre le polymère en étuve, de consolider la masse sous des pressions croissantes jusqu'à 14 MPa avec relâchements intermédiaires pour évacuer l'air. Solidifiée sous pression la pièce est extraite du moule après refroidissement à la température de transition vitreuse.

Le pistolage électrostatique à la poudre de PEEK de pièces métalliques dégraissées, grenillées et chauffées à 400-440 °C, s'effectue en atmosphère inerte. Un refroidissement rapide donne un revêtement amorphe que l'on peut cristalliser à 200 °C.

Le PEEK peut être métallisé de différentes manières ; le cuivrage galvanique est possible. L'écriture au laser convient.

■ Applications

Des nappes de fibres de verre ou de carbone imprégnées de PEEK sont disponibles pour la réalisation de composites à fibres longues, la mise en œuvre se faisant nécessairement à haute température.

Le PEEK est utilisé en électrotechnique comme couche d'isolation chaque fois que l'on demande la tenue thermique et un bon comportement pour la sécurité au feu.

Il est utilisé en ingénierie. Il est particulièrement adapté au service en contact avec l'eau très chaude et la vapeur.

En chirurgie, on utilise le PEEK pour réaliser des prothèses de hanche, et en aéronautique, pour des pièces fonctionnelles, des revêtements de cabines (films) et anti-érosion contre la pluie.

L'industrie présente des multifilaments et fibres de PEEK à faible retrait pour le tissage, des fils à retrait important pour l'enroulement filamentaire, des fils à haute ténacité et à haut module, des fibres spéciales pour les composites.

La résistance à la rupture se maintient totalement après 28 jours de vieillissement dans l'air jusqu'à 200 °C, ce qui est une performance supérieure à celle des PET, PPS et méta-aramides. À 300 °C la ténacité est encore maintenue à 90 %.

Un monofilament conserve en instantané 50 % de sa ténacité jusqu'à 300 °C, le module chute régulièrement entre 100 et 250 °C.

La tenue chimique est celle du PEEK. Après 7 jours dans la vapeur d'eau, la ténacité est totalement conservée jusqu'à 200 °C et ne perd que 20 % à 300 °C. Cela confirme l'excellence de la tenue à la vapeur et à l'eau chaude du PEEK. On utilise des fibres de PEEK dans des filtres dépoussiéreurs de fumées de chaufferies.

7.5 Polyétherimide

7.5.1 Généralités

Le polyétherimide (PEI) est un thermoplastique dont la structure moléculaire de base est représentée figure 7.5. C'est donc un polyimide éther aromatique. La position des fonctions imide le distingue nettement des

autres polyimides aromatiques. Ce produit peu combustible résiste à des températures élevées, et présente un module élevé ainsi qu'une bonne tenue chimique générale.

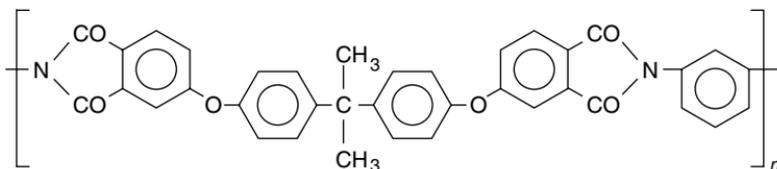


Figure 7.5 – Formule chimique du polyétherimide.

On trouve des grades de plusieurs fluidités, colorés ou non, livrés en granulés, adaptés à l'injection et pour certains à l'extrusion :

- dans chaque série, il existe des grades chargés de fibres de verre, et un grade est renforcé de fibres de carbone ;
- une série est peu sensible à l'usure ;
- une série présente une tenue chimique supérieure ;
- une série présente une tenue thermique particulièrement élevée ;
- une série est particulièrement adaptée aux usages en cabine d'avion ;
- il existe un copolymère flexible avec des silicones, des produits renforcés au choc, des mélanges avec des poly(carbonates-esters) de coût moindre et de résistance améliorée aux impacts.

7.5.2 Propriétés

Les PEI sont des produits amorphes. La température de transition vitreuse est de 217 °C ; celles des produits renforcés au choc, des copolymères et des mélanges sont plus basses. Non chargés, ils sont transparents, de couleur ambrée.

Après immersion à 23 °C, la prise d'eau est de 0,8 à 1,25 % selon les grades. Les PEI sont des produits ductiles même à 10 % de fibres de verre, depuis des températures inférieures à l'ambiante jusqu'à 200 °C. Seul le copolymère flexible présente une contrainte au seuil nettement inférieure (20 MPa).

Le module en flexion ne varie pratiquement pas entre la température ambiante et 190 °C pour un PEI à 40 % de fibres de verre.

La résistance au fluage est très bonne. Elle se maintient même à température relativement élevée à cause du niveau de la température de transition vitreuse. La résistance à la fatigue est élevée.

La température de service continu électrique et mécanique avec et sans impact (RTI selon tests UL) est de 170 °C pour les PEI vierges ou renforcés de fibres de verre.

Le PEI, bien qu'amorphe, résiste très bien aux fluides automobiles et aéronautiques, aux solvants totalement halogénés, aux alcools, aux solutions aqueuses. Les alcalis et les solvants moins halogénés comme le chlorure de méthylène sont à éviter.

Il existe des grades à résistance améliorée aux aromatiques, acides et bases fortes.

La résistance mécanique aux rayons ultraviolets des grades non protégés est bonne, même si la couleur se modifie.

Le PEI ne perd que 6 % de sa résistance à l'élongation après avoir reçu une dose de rayonnement du Co^{60} cumulée de 500 Mrad, au débit de 1 Mrad.h⁻¹.

Comme pour tous les thermoplastiques à structure aromatique, la résistance au cheminement d'arc est peu élevée : 150 à 170 V, et 100 V avec un mouillant (norme CEI 112).

Le PEI est très peu combustible ; l'indice limite d'oxygène est de 47 à 50 (norme ISO 4589). Tous les grades sont V-0 sous 0,4 à 1,6 mm (tests UL 94). Les fumées émises sont peu denses et passent les essais de toxicité (FAR 25853 et ABD 031 [Airbus]). Les PEI passent la norme OSU 100/100 et les grades aéronautiques, la norme OSU 65/65.

7.5.3 Applications

Les PEI se mettent en œuvre par injection et, pour quelques grades, par extrusion.

La température de la masse fondue, selon les grades, se situera entre 370 et 400 °C, pour des températures de moule de 150 à 160 °C.

La résistance à la température jusqu'à 200 °C, la stabilité dimensionnelle, la légèreté, la stabilité à l'hydrolyse, la résistance aux huiles, à la stérilisation, les faibles émissions toxiques en cas d'incendie, et la tenue aux fluides hydrauliques sont les raisons des applications dans les domaines suivants :

- électrotechnique : connecteurs moulés pour les connexions en trois dimensions, réflecteurs, circuits imprimés, coupe-circuit, interrupteurs, films isolants ;

- ingénierie : pompes haute pression, paliers mécaniques (photocopieurs), industrie alimentaire et restauration (stérilisation), traitement de l'eau (eau potable chaude) ;
- chirurgie : plateaux et récipients stérilisables ;
- automobile : pièces d'allumage, corps d'admission, pièces de transmission ;
- aéronautique : plateaux de siège, accoudoirs, revêtements de cabine, vannes à fuel, vannes de circulation d'air.

7.6 Poly(amide-imide)

7.6.1 Généralités

Le poly(amide-imide) aromatique (PAI) proposé sur le marché a la formule suivante (figure 7.6), où R désigne un groupement aromatique non précisé par le fabricant.

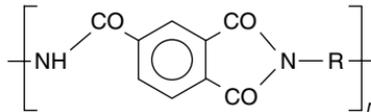


Figure 7.6 – Formule chimique du PAI.

Les produits sont livrés en granulés qui se mettent en forme à haute température (injection, extrusion, compression). Ce sont des compounds de PAI et d'une quantité de l'ordre du pour-cent de polymère fluoré, auxquels s'ajoutent des fibres de verre ou de carbone, ou de la poudre de graphite. Il existe donc des grades formulés pour une résistance mécanique supérieure ou pour une meilleure résistance à l'abrasion. Ce sont des produits qui allient les propriétés des métaux et des plastiques avec des possibilités de service continu à 260 °C.

7.6.2 Propriétés

Ce sont des produits amorphes de couleur brune, noire ou métallique (si chargé de graphite) dont la température de transition vitreuse est de 275 °C.

La dilatation thermique est de $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, descendant jusqu'à $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un compound à 30 % de fibres de carbone (norme ASTM D 696).

La résistance élevée en flexion comme en tension est maintenue jusqu'à des températures de service continu de 230 °C ; il n'y a pas de fragilisation à la température de l'azote liquide. L'énergie de rupture G_{1c} à l'ambiante est de $3,4 \text{ kJ.m}^{-2}$, soit le niveau d'un thermoplastique semi-cristallin.

En ce qui concerne le fluage, les grades non renforcés de fibres fluent en 100 heures de moins de 1 % en traction à 23 °C sous 35 MPa ; les grades renforcés supportent 104 MPa (norme ASTM D2990). À 200 °C les grades renforcés supportent 69 MPa.

Le PAI ne perd que 50 % de ses propriétés après 10^7 cycles de fatigue, même à 180 °C.

La résistance à l'usure des grades spécialisés est excellente, car ils présentent un bas coefficient de frottement, comme les résines fluorées, tout en conservant un faible fluage. Les facteurs d'usure sont similaires à ceux des polyimides avec la possibilité d'une mise en œuvre par injection. Les meilleurs résultats sont obtenus après un post-traitement thermique de 16 à 22 jours suivant l'épaisseur des pièces. Le comportement en milieu lubrifié (eau, fluide hydraulique) est encore meilleur.

L'indice de vieillissement thermique UL électrique est de 220 °C, l'indice mécanique varie de 200 °C avec impacts, jusqu'à 220 °C sans impact.

La résistance aux produits chimiques à 100 °C est excellente sauf pour la soude à 15 %, les acides benzène sulfonique et formique, le 2-aminoéthanol (éthanolamine), l'éthylènediamine et la pyridine. La résistance aux fluides automobiles et aéronautiques est très bonne.

Le PAI est un polymère polaire, il reprend de l'eau en atmosphère humide, la quantité à l'équilibre est croissante linéaire avec le taux d'humidité relative à une température donnée ; maximum sans charges, pour PAI : 5 % à 23 °C et 100 % d'humidité relative. Les modifications (réversibles) de dimension sont de quelques pour-mille.

L'eau plastifie les PAI ; pour 2 % d'eau absorbée on modifie d'une dizaine de pour-cent les propriétés mécaniques en tension, de +20 % pour le choc.

Un réchauffement trop brutal produit une déformation des pièces humides, la température où le phénomène est observable reste supérieure à 200 °C.

La résistance aux ultraviolets est excellente ; il n'y a pas de dégradation après 6 000 h au Weather-O-Meter®.

La résistance au rayonnement gamma est excellente : moins de 5 % de rétraction pour 1 000 Mrad.

Le PAI est un bon isolant, les grades qui contiennent du graphite ou des fibres de carbone sont de faibles conducteurs utilisables pour la suppression des interférences électromagnétiques (1 à 1 000 MHz).

L'indice d'oxygène est de 45, et jusqu'à 52 avec 30 % de fibres de carbone (norme ASTM D 2863). La température d'auto-ignition est de 620 °C pour le PAI (norme ASTM D 1929). Le classement d'inflammabilité est V-0 sous 0,2 mm pour les PAI, sous 1,7 mm pour les grades chargés (tests UL 94).

L'ensemble des essais de dégagement de fumée (chambre NBS) et de combustion rend acceptable les produits renforcés de fibres de verre et de carbone pour les usages en cabines d'avions (normes FAA 25853 [b-3] et 25855 [1-a]).

7.6.3 Applications

Le PAI est fortement viscoélastique. A 340 °C, la viscosité apparente passe de 10^7 Poises sous une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} à 10^4 Poise sous 10^4 s^{-1} . Le dessin des équipements doit en tenir compte.

Il faut éviter un long séjour dans la machine qui provoque l'augmentation de la masse moléculaire du PAI qui est un polycondensat. Le moule doit permettre un remplissage équilibré par l'équilibre des vitesses de cisaillement. Les retraits sont faibles (0,006 sans charges, 0,000 1 très chargé), d'où la nécessité de plus de 1° de dépouille. Le moule doit être chauffé uniformément à 200 °C, 260 °C en surface pour de longs cheminements de la matière.

On a extrudé des cylindres jusqu'à 8 cm de diamètre et des plaques de $2,5 \times 28$. Pour des épaisseurs de plus de 16 cm, il est plus économique d'opérer par compression, mais la résistance mécanique est inférieure à celle des pièces injectées ou extrudées.

Le post-traitement de recuisson en étuve ventilée des pièces injectées ou extrudées est nécessaire pour développer les propriétés optimales. Il faut atteindre 260 °C par longs paliers et recuire 24 heures.

On effectue des liaisons permanentes par soudage et par collage, et des liaisons non permanentes par encliquetage ou par vissage. Le matériau est trop résistant pour les vis auto-taraudeuses, le trou doit être taraudé au préalable. On peut mouler des inserts et des écrous en PAI. Le soudage ultrasonique d'inserts est possible.

La dilatation thermique du PAI est voisine de celle des métaux.

Le collage est possible avec des amide-imides.

On peut métalliser les PAI par galvanoplastie sur précouche de nickel, par projection à la flamme ou à l'arc et par plasma ; il ne faut pas métalliser sous vide.

La peinture suivie de cuisson est possible.

On utilise les PAI en remplacement des métaux plus lourds. Ils sont utilisables pour toutes les pièces qui travaillent dans des milieux corrosifs, abrasifs, sans lubrifiant, par exemple :

- connecteurs électriques pour puits de forage, supports de composants électroniques, isolateurs, boîtiers, réglettes de bornes ;
- pièces de vannes pour la chimie, joints hydrauliques, plaquettes de valve de compresseur, brides de tubes ;
- tiges de soupapes, pistons ultralégers, segments, bielles, pignons d'engrenage, garnitures d'arbre cannelé en automobile ;
- connecteurs, bagues, roulements à bille, joints de labyrinthe, turbines en aéronautique.

7.7 Polyimides

Il existe deux types de polyimides :

- le plus ancien (PI-1), le Vespel[®], mis au point par DuPont de Nemours, a des propriétés thermomécaniques exceptionnelles, mais il ne se met en forme que par frittage d'une poudre sous pression et à température élevée. Mis en forme, il n'est plus possible de le modifier ultérieurement, sa température de ramollissement est proche de la température de décomposition. Sa nature chimique est proche de celle du film Kapton[™]. Ce dernier est préparé par étirage d'un collodion d'acide amique filmogène ; le solvant est évaporé à chaud en même temps que se poursuit la réaction d'imidisation. Dans ce type de réaction de condensation il est fréquent que le produit réticule, ce qui lui fait perdre de sa thermoplasticité. Dans le cas du film une certaine cristallinité se développe au cours de l'étirage ;
- le plus récent (PI-2), inventé par la NASA dans les années 1970 (LARC TPI), est un réel thermoplastique qui se transforme par injection et extrusion. La licence de ce produit désigné New TPI (*new thermoplastic polyimide*) a été cédée dans les années 1980 à une société japonaise qui en assure le développement industriel.

7.7.1 Polyimide PI-1

■ Généralités

Le polyimide PI-1 n'est disponible qu'à l'état de semi-produit à usiner ou de pièces élaborées à la demande. Le formage direct est plus économique à partir de 500 à 1 000 pièces par an.

On dispose, outre la résine non chargée, de résines à 15 et 40 % de graphite, à 15 % de bisulfure de molybdène, à 15 % de graphite plus 10 % de PTFE.

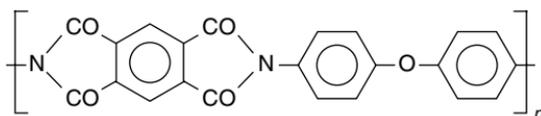


Figure 7.7 – Formule chimique du polyimide PI-1.

■ Propriétés

Ce polyimide est un produit amorphe. Le PI-1 mis en forme ne se ramollit pas à 480 °C. Il est formé par frittage.

Après immersion à 23 °C, la prise d'eau est de l'ordre de 0,2 %.

Le taux de dégazage est faible : $< 10^{-10}$ g/cm².s⁻¹ au-dessous de 260 °C pour un produit préséché à 93 °C.

Ce PI comporte des propriétés que l'on trouve dans les métaux, les céramiques et les plastiques :

- stabilité dimensionnelle, résistance au fluage ;
- résistance thermique, de la cryogénie à 480 °C, 290 °C en service continu ;
- résilience : choc Izod entaillé 43 J.m⁻¹ (ASTM D 256) ;
- conformabilité qui assure l'étanchéité sans déformation permanente ;
- résistance à l'usure.

La température de fléchissement sous 1,8 MPa est d'environ 360 °C (norme ASTM D 648).

La résistance à l'oxydation est supérieure à celle de la plupart des thermodurcissables. L'indice limite d'oxygène est de 50.

Il offre une bonne résistance chimique à la plupart des carburants, solvants, fluides hydrauliques.

La perte de poids est inférieure à 1 % pour une dose de 100 Mrad de rayonnement γ , et inférieure à 2 % pour la même dose d'électrons.

Il présente de bonnes propriétés diélectriques.

■ Applications

L'usinage est la méthode normale de fabrication des prototypes et des petites séries. Les préformes se travaillent comme les alliages légers.

La conformabilité, supérieure à celle des métaux, facilite l'assemblage.

Les applications sont par exemple les suivantes :

- ingénierie mécanique : paliers auto-lubrifiés, coussinets, disques de clapet, joints, bagues d'étanchéité, sièges de vanne, segments de piston, engrenages ;
- automobile et aéronautique : petites pièces de moteur de transmission et de circuit hydraulique.

Les déflecteurs de torches à plasma constituent d'autres applications des PI-1.

7.7.2 Films polyimides

■ Généralités

Il existe une famille de films polyimides obtenus par polycondensation et biétirage simultanés. Ces produits ont leur origine chez DuPont de Nemours (Kapton™), qu'ils soient produits aux États-Unis ou au Japon. Notons qu'il existe au Japon un autre film polyimide chimiquement un peu différent, d'origine Ubé. Seule la première famille est décrite ici. La base chimique est la même que pour les polyimides PI-1. Les films existent en plusieurs épaisseurs de 25 à 125 μm . À côté de polyimides purs, il existe des sandwichs avec des résines fluorées FEP/PI/FEP.

■ Propriétés

Ce sont des produits amorphes dont la température de transition vitreuse est mal définie (entre 360 et 410 °C) et qui ne fondent pas.

Ils sont transparents, de couleur ambrée, d'indice de réfraction 1,78.

La gamme des températures d'utilisation s'étend de 4 K (hélium liquide) à 400 °C.

L'absorption d'eau à 23 °C est de 1,3 à 50 % d'humidité relative, elle monte à 2,9 % après immersion de 24 heures.

L'endurance au pliage est de 10 000 cycles (norme ASTM D 2176-63-T).

La résistance à la propagation de la déchirure (Elmendorf) est de 8 g (norme ASTM D 1922-61-T).

La résistance à l'amorce de déchirure (Graves) est de 510 g (norme ASTM D 1004-61).

Le retrait résiduel est de 0,3 % à 250 °C, de 1,5 à 3,5 % à 400 °C selon l'épaisseur. Après ce « recuit », le coefficient de dilatation linéique à la température ambiante est $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (norme ASTM D 696-44) et $45,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en moyenne entre 23 et 400 °C.

La qualité film équilibré présente une résistance à la traction indépendante de l'épaisseur et du sens, soit 165 MPa à 23 °C, un allongement de 70 % et un retrait maximal de 0,05 % à 200 °C après 60 minutes.

Les sandwichs à 20 à 40 % de FEP ont des propriétés de rupture 10 % inférieures et des propriétés de déchirures supérieures.

L'absorption d'eau (100 °C) fait passer la résistance à la traction de 175 à 125 MPa et l'allongement de 70 à 20 %, avec saturation de l'effet à partir de 500 h d'ébullition pour le film de 25 μm .

Les PI sont des polycondensats sensibles à l'hydrolyse alcaline.

Pour les films de PI pur, l'immersion une année à l'ambiante dans le benzène, le toluène, le méthanol, l'acétone, diminue l'allongement et augmente le module.

L'acétique glacial, le p-crésol au-dessus de 100 °C ont un peu d'effet.

L'huile de transformateur à 150 °C est sans effet.

L'eau à 100 °C divise par 3 à 10 l'allongement selon le pH ; les bases ont un effet hydrolytique. La soude à 10 % dissout le film à l'ambiante.

La résistance aux radiations ionisantes est très bonne.

La perte de poids en thermogravimétrie ($3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) commence à 500 °C dans l'air sec, elle est totale avant 700 °C. Perte limitée à 40 % dans l'hélium. En 1 000 h à 300 °C la résistance à la traction passe de 175 à 125 MPa, l'allongement de 70 à 20 %. Dans l'hélium les caractéristiques restent constantes.

Les caractéristiques électriques dépendent de l'épaisseur du film et de l'humidité relative.

Pour les sandwichs FEP-PI-FEP, la permittivité et le facteur de perte sont inférieurs (effet du FEP), les résistivités égales ou inférieures.

■ Applications

Les films de polyimide peuvent être collés avec des adhésifs adaptés au substrat pour les PI et par thermoscellage pour les sandwichs.

Les applications électriques sont les isolants dans une vaste zone de températures :

- rubans pour fils et câbles, isolants de bobinage ;
- supports de circuits imprimés souples ;
- isolants d'encoches des moteurs électriques ;
- isolants de fils d'électro-aimants ;
- isolants de transformateurs et de condensateurs ;
- rubans magnétiques autocollants.

Les films dorés pour l'espace constituent d'autres applications des films polyimides.

7.7.3 Polyimide PI-2

■ Généralités

On dispose de qualités non chargées et chargées de fluidités différentes livrées en granulés. Les qualités chargées le sont par :

- des fibres de verre (30 %) pour les usages électriques et un module élevé ;
- des fibres de carbone (30 %) pour un module et une résistance mécanique élevés, un caractère peu abrasif ;
- des polymères fluorés (10 à 25 %) pour un faible coefficient de friction ;
- du graphite (15 à 25 %) ou des fibres aramide (40 %) pour un faible coefficient de friction et un caractère peu abrasif.

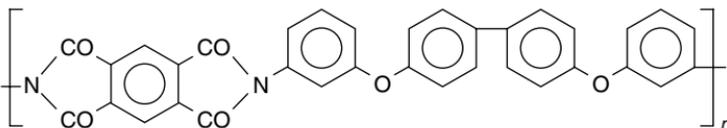


Figure 7.8 – Formule chimique du polyimide PI-2 (new TPI).

■ Propriétés

Ce polyimide est semi-cristallin, mais les pièces moulées sont naturellement amorphes et doivent être recuites pour développer une cristallinité qui peut atteindre 45 % (mesurée aux rayons X). L'avantage est une meilleure résistance chimique, un module et une tenue thermique supérieurs.

La température de transition vitreuse T_g est de 250 °C, la température de fusion T_f de 388 °C.

La reprise d'humidité en 24 heures à 23 °C et 60 % d'humidité relative est de 0,24 % pour les PI non chargés, et de 0,10 et 0,07 % pour les PI chargés précédents, respectivement amorphe et cristallisé. Les valeurs correspondantes pour la reprise dans l'eau liquide sont 0,24, 0,23 et 0,13 % (norme ASTM D 570).

La résistance aux agents atmosphériques et chimiques est bonne et excellente vis-à-vis des radiations γ (12 000 Mrad) et des faisceaux d'électrons. Les propriétés mécaniques sont modifiées de moins de 10 % par un contact de 7 jours à 200 °C dans les huiles de moteurs.

Le dégazage dans le vide est inférieur aux standards spatiaux de la NASA.

À l'ambiante, ces PI sont inchangés après 10 jours dans les acides et les bases minérales concentrés ou dilués, les solvants chlorés.

La constante diélectrique se maintient entre 3,2 et 3,1, entre le kHz et le MHz pour du PI non chargé. Les propriétés électriques varient peu dans un large domaine de températures.

L'indice limite d'oxygène du PI non chargé est très élevé : 47 sous 3,2 mm d'épaisseur. Le PI-2 brûle très difficilement puisqu'il est classé (tests UL 94) V-0 (0,4 mm) et 5VA (2,0 mm) pour tous les coloris, V-0 (0,4 mm) pour les qualités chargées à 30 % de fibres de verre ou de carbone.

■ Applications

Il s'agit d'un vrai thermoplastique qui est fourni en trois qualités : haute et basse fluidité, et standard. À 400 °C le domaine des fluidités est voisin de celui du PEEK. Dans un moule spiral le comportement du PI est voisin de celui du PES 40 K plus bas. La température de moule a beaucoup moins d'influence que la température de travail et que la pression.

L'extrusion est possible, on peut gagner du câble.

Pour cristalliser les objets toujours obtenus à l'état amorphe, un long recuit est nécessaire. Le maximum de vitesse est obtenu, suivant les qualités, entre 300 et 330 °C. Un cycle type sera le suivant : 5 h à 180 °C, 10 h à 260 °C, 2 h à 300 °C, suivi d'un refroidissement lent (moins de 10 K.h⁻¹).

Les applications sont celles qui nécessitent le travail en ambiance de température élevée (230 °C), en milieu corrosif, en présence d'huiles et de graisses, où la résistance mécanique et la résilience sont nécessaires, où l'incombustibilité est requise.

8 • POLYMÈRES FLUORÉS

8.1 Polymères fluorés haute température

8.1.1 Généralités

Nous n'envisageons ici que les produits qui autorisent une température de service continu supérieure ou égale à 150 °C. Ce sont toujours des compositions dont le polymère constitutif de base ne contient que des chaînes carbonées aliphatiques obtenues par polymérisation des monomères suivants :

- tétrafluoréthylène (C_2F_4) ;
- hexafluoropropène C_3F_6 ;
- éthylène (C_2H_4) ;
- perfluoropropylvinyléther ($C_2F_3OC_3F_7$).

Les polymères se regroupent en une famille de deux générations d'homopolymères du tétrafluoréthylène (PTFE) et de trois familles de copolymères. Ce sont des produits semi-cristallins pour lesquels le tableau 8.1 indique les composants, les masses volumiques, les points de fusion, les températures maximales de service continu. Les températures minimales sont celle de l'azote liquide (-190 °C), sauf pour le PTFE qui garde encore de la souplesse à -260 °C et n'est pas fragile dans l'hélium liquide à 4 K (-269 °C).

Il existe aussi des terpolymères entre les trois monomères fluorés qui ont des températures de service inférieures à 150 °C à cause de leurs points de fusion situés entre 160 et 170 °C.

Au point de fusion, à 327 °C, le PTFE de 10⁸ daltons de masse molaire reste extrêmement visqueux ; comme il ne peut être mis en œuvre comme un thermoplastique classique, il sera traité à part. Les trois autres familles y compris ETFE (un copolymère qui par sa formule chimique est un mixte d'éléments

du polyéthylène linéaire et du PTFE) seront traitées ensemble en tant que thermoplastiques fluorés haute température.

Tableau 8.1 – Propriétés des polymères fluorés.

Familles	PTFE	FEP	PFA	ETFE
Monomères	C_2F_4	C_2F_4, C_3F_6	$C_2F_4, C_2F_3OC_3F_7$	C_2H_4, C_2F_4
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	2,16	2,12 à 2,17	2,12 à 2,17	1,7 à 1,75
Point de fusion ($^{\circ}C$)	327	260	305	260 à 270
Température maximale de service continu ($^{\circ}C$)	260	205	260	155

Il existe également une nouvelle classe de produits amorphes, transparents, thermoplastiques, qui, d'après la littérature, sont des molécules perfluorées contenant des éthers cycliques. Pour deux représentants offerts par la firme DuPont les points de transition vitreuse sont respectivement de 160 et 240 $^{\circ}C$. Ils se caractérisent par un indice de réfraction très bas et une transmission de la lumière remarquable dans un domaine étendu de longueurs d'onde. Ils possèdent la constante diélectrique la plus basse de tous les plastiques. Les propriétés mécaniques permettent des températures de service aussi élevées que celles du PTFE. Solubles dans des solvants perfluorés ces poudres blanches peuvent être mises en œuvre par compression, injection ou extrusion aux fins de revêtements.

8.1.2 Polytétrafluoréthylènes de première génération

■ Généralités

Le poly(tétrafluoréthylène) (PTFE) est le plus ancien polymère perfluoré. Ses propriétés physiques exceptionnelles sont dues à la gaine d'atomes de fluor qui entoure la chaîne linéaire carbonée ($(a CF_2a CF_2a)_n$) et à sa masse molaire de 100 millions de daltons.

Bien que semi-cristallin et fusible au-dessous de sa température de décomposition, il ne peut être mis en forme que par des méthodes de la métallurgie des poudres, et se distingue en cela des autres polymères fluorés. Il est livré en poudres plus ou moins frittées obtenues par polymérisation en suspension et post-traitement, ou en dispersions obtenues par polymérisation en émulsion qui, concentrées, sont soit émulsionnées dans l'eau, soit coagulées et empâtées avec des solvants hydrocarbonés pour l'extrusion lubrifiée.

Des compounds avec des charges (fibres de verre courtes, coke, graphite, acier, bronze, MoS₂) sont aussi disponibles.

■ Propriétés

La masse volumique (2,14 à 2,20 g.cm⁻³) décroît quand augmente la masse moléculaire car la cristallinité diminue simultanément (loi générale pour les polymères semi-cristallins). Il existe trois phases cristallines dans un diagramme pression/température : à pression normale une transition cristalline, triclinique → hexagonale, se produit à 19 °C avec une forte expansion. Entre l'ambiante et 325 °C, le volume augmente réversiblement de 30 %.

Coefficient d'expansion linéaire :

- entre 30 et 100 °C : $12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- entre 30 et 200 °C : $14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- entre 30 et 260 °C : $17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Pour les compounds, les valeurs peuvent être 25 % plus basses.

L'indice de réfraction est de 1,35. Au-dessous de 325 °C, le PTFE est blanc et opaque, au-dessus, il devient transparent ; fondu et refroidi brutalement sous faible épaisseur, le PTFE est amorphe et transparent.

La viscosité est encore de 10¹⁰ Pa.s à la fusion, aussi faut-il combiner pression sur la poudre et chauffage au-dessus de la fusion pour obtenir une forme solide correctement frittée.

Les PTFE n'absorbent pas l'eau.

La perméabilité aux gaz n'a de sens que pour des échantillons non poreux, aussi des enductions à partir de dispersions suivies d'un frittage thermique ne procurent pas de protection durable contre la corrosion.

Les propriétés mécaniques sont mesurées sur des éprouvettes moulées frittées ; la poudre utilisée (plus ou moins préfrittée) et son origine (suspension, émulsion) influencent les caractéristiques. Les charges diminuent l'allongement et la résistance à la rupture.

La résistance à la lumière et aux intempéries est totale.

La résistance aux solvants et aux attaques chimiques, même à chaud, est exceptionnelle, la plus élevée pour un polymère organique ; cependant il faut noter les limitations suivantes :

- les métaux alcalins fondus ou dissous attaquent le PTFE ;
- au-dessus de 350 °C, il y a une réaction vive avec les oxydes et carbonates alcalins et alcalino-terreux ;
- il n'y a pas de réaction avec le fluor élément et le trifluorure de chlore à l'ambiante et à la pression atmosphérique, la réaction est possible au-delà.

La résistance aux radiations ionisantes n'est pas bonne (inférieure à celle de la cellulose et des polyamides).

Les fluides hydrochlorofluorés (types 21,11, 22,12,114) à 23 °C gonflent le PTFE de 3,7 à 9,6 % (dans l'ordre). Des huiles de nature chimique voisine comme le perfluorokérosène peuvent dissoudre le PTFE au voisinage de son point de fusion.

L'ensemble des propriétés électriques et diélectriques est remarquable :

- la permittivité relative de 2,1 ne varie pratiquement pas de 50 Hz à 10 GHz et de -50 à 250 °C. Le facteur de perte reste inférieur à 1×10^{-4} ;
- la résistivité transversale est constante jusqu'à 150 °C : $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité superficielle atteint $10^{17} \Omega$ mais reste supérieure à $10^{12} \Omega$ en atmosphère 100 % humide (norme ASTM D 257-52-T) ;
- la rigidité diélectrique sur éprouvette non poreuse décroît légèrement jusqu'à 50 °C et reste constante jusqu'à 250 °C : 50 à 80 kV.mm⁻¹ (norme VDE 0303/partie 2, film de 0,2 mm) ;
- la résistance au cheminement d'arc est élevée : KC > 600. L'effluve électrique n'a qu'un effet d'érosion ; le vide, l'azote, un bain d'huile diminuent cet inconvénient.

Dans les conditions normales, le PTFE est ininflammable et incombustible.

■ Applications

L'énorme viscosité du PTFE fondu fait toute la particularité de la mise en œuvre (10^{10} Pa.s à 380 °C). Amorphe, il est très sensible au cisaillement et présente de la rupture d'extrudat. Il ne peut être moulé ou extrudé sur les machines classiques. Il faut réaliser trois opérations :

- moulage sous pression de la poudre ;
- frittage vers 380 °C ;

– refroidissement contrôlé.

Pour réaliser le cycle d'opérations ci-dessus on opère à partir de poudres selon plusieurs techniques :

- par compression axiale dans un moule suivie d'un frittage avec ou sans pression et refroidissement ;
- par chauffage puis compression et refroidissement sous pression dans le moule ;
- par compression isostatique de la poudre placée dans une forme en caoutchouc puis frittage de la préforme ;
- par extrusion de poudre qui produit des profilés continus ;
- par extrusion lubrifiée de préformes obtenues à partir d'empatages avec des solvants (essences, huiles légères) qui mouillent les poudres polymérisées en émulsion.

L'augmentation de volume à 19 °C impose de stocker les poudres à 23 °C, par exemple pour éviter des variations importantes de dosage.

À partir de dispersions on opère :

- par imprégnation de fibres ou de tissus minéraux ;
- par enduction de surfaces métalliques ou céramiques.

Le type de transformation détermine les propriétés physiques et mécaniques de l'objet fini. Pour réaliser des formes complexes il faut avoir aussi recours à l'usinage, surtout pour les grandes pièces épaisses. On obtient des films très compacts uniquement par déroulage de préformes cylindriques comme cela se pratique dans l'industrie du bois.

La mise en œuvre par compression est très particulière. La poudre aura une masse volumique, une coulabilité et une taille de grains adaptées à l'application finale comme au mode de transformation.

Le frittage sous pression, plus onéreux pour le moule, doit être suivi d'un recuit de plusieurs heures à 280 °C suivi d'un refroidissement lent.

Un autre procédé consiste à placer rapidement dans le moule une ébauche « fondue » et à refroidir sous pression.

Le moulage isostatique utilise des moules membranes de caoutchouc très peu chers qui, remplis d'une poudre appropriée, sont soumis à la pression d'un fluide extérieur. La préforme diminue de volume de façon homothétique. Cela permet de réaliser des pièces de forme complexe à l'unité avec un pot isostatique unique dont le coût dépend beaucoup de la taille.

La ramextrusion consiste à comprimer une charge de poudre dans un cylindre dont la section est celle du profilé recherché. Un piston comprime la charge qui progresse chauffée par les parois ; la contre-pression est générée par le frottement. Les charges successives de poudre génèrent des longueurs de profilé qui se soudent les unes aux autres.

L'extrusion lubrifiée permet de fabriquer des gaines (spaghettis, isolants de câble) et des rubans.

Une préforme est préparée par compression et transférée dans une presse à piston qui l'extrude à froid (30 à 80 °C) à travers une filière tronconique. Au-delà d'une zone de séchage, l'extrudat est fritté puis refroidi. Il s'agit d'un procédé discontinu, mais il est possible de traiter jusqu'à 30 kg de PTFE à la fois.

Les profilés creux nécessitent l'installation d'un noyau qui pend à travers le piston d'extrusion : le système de torpille et d'ailettes de maintien des extrudeuses de thermoplastiques nécessite un ressoudage de la matière en aval qui n'est pas possible avec le PTFE.

Les rubans sont obtenus à partir d'un jonc ensuite calandré.

Il est possible de thermoformer un semi-produit fritté, soit à 325-340 °C, soit au-dessus c'est-à-dire à l'état de gel. Aux températures les plus basses, le matériau présente un effet de mémoire si on le réchauffe dans la zone de température de formage.

On imprègne les matériaux fibreux ou poreux : fibres et tissus de verre et d'aramide. On leur confère ainsi glissant, anti-adhérence, hydrophobie, résistance chimique. Le PTFE y gagne le renforcement mécanique.

Le détail de ces procédés est bien étudié par les fournisseurs de PTFE.

On peut enduire l'aluminium et ses alliages (Al-Mg) de dispersions de PTFE pur ancré mécaniquement.

Le PTFE se fraise, se perce, se scie comme d'autres matières plastiques.

Le soudage n'est possible que pour des feuilles de moins de 0,2 mm à 380-390 °C sous 0,2-0,3 MPa avec un coefficient de qualité de 0,8-0,9.

Le collage par colle thermofusible de PTFE sur lui-même ou sur les métaux se réalise avec des feuilles minces de 50-100 µm d'un polymère PFA. Le collage ne peut se réaliser avec des produits classiques que par activation de la surface du PTFE. On peut l'attaquer par du sodium dissous dans de l'ammoniac et rinçage à l'alcool puis à l'eau, ou du naphtylsodium dans le tétrahydrofurane et rinçage à l'acétone puis à l'eau.

8.1.3 Polytétrafluoréthylènes de deuxième génération

■ Généralités

En copolymérisant une très faible quantité de perfluoropropylvinyléther avec le tétrafluoréthylène on obtient un produit de masse molaire plus faible mais qui reste très visqueux à la température de fusion du PTFE. On peut considérer que le matériau a les mêmes propriétés que le PTFE classique. Il doit d'ailleurs être mis en forme par les méthodes du frittage des poudres, mais plus facilement que le PTFE classique.

■ Propriétés

Ces PTFE plus faciles à fritter sont un peu plus denses, un peu moins perméables, et plus transparents que ceux de première génération. La teneur en vide n'est que de 2,6 % au lieu de 7,5 %. La présence du comonomère en diminuant la masse volumique joue en sens inverse de la cristallinité plus élevée, et la masse volumique reste de $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$. Un peu plus cristallins, ils ont la rigidité des PTFE classiques chargés, ce qui est un avantage pour supprimer des charges qui n'ont pas une tenue chimique aussi bonne que celle du PTFE.

Les propriétés thermiques sont les mêmes mais les propriétés mécaniques sont meilleures, plus de dureté, des modules plus élevés, une plus forte élongation à la rupture. Les pièces soudées de la deuxième génération ont des propriétés mécaniques voisines de celles des pièces sans soudure.

La stabilité thermique et la tenue chimique, les propriétés électriques, sont les mêmes pour les deux générations de PTFE.

■ Applications pour tous les PTFE

Les principales applications dans les différents domaines sont les suivantes :

- électrotechnique : isolateurs, gaines, traversées de câble, générateurs haute fréquence, supports de câbles flexibles ;
- ingénierie : joints d'étanchéité, presse-étoupe, revêtements, tubes et chemises de tubes, vannes et remplissages de colonnes pour la chimie, soufflets flexibles, revêtement de machines de soudage ;
- électroménager : revêtements de tous ustensiles chauds pour la cuisine, revêtement de semelle de fer à repasser ;
- automobile : étanchéité de tiges de soupapes, revêtements de bagues, paliers composites.

8.2 Polymères fluorés thermoplastiques

8.2.1 FEP, PFA, ETFE

Nous traitons des trois familles suivantes de polymères perfluorés à température de service continu supérieure à 150 °C, qui se transforment, au contraire des PTFE, par les méthodes classiques pour les thermoplastiques :

- copolymères de tétrafluoréthylène et hexafluoropropène (FEP) ;
- copolymères de tétrafluoréthylène et perfluorovinyléther (PFA) ;
- copolymères de tétrafluoréthylène et d'éthylène (ETFE).

Ils sont livrés en granulés transparents pour compression, injection, extrusion. Le FEP et le PFA existent en mélanges maîtres expansibles pour l'isolation de câbles de télécommunication et en dispersions aqueuses pour le revêtement et l'imprégnation. L'ETFE et le PFA existent également en poudre pour le rotomoulage.

■ Propriétés

La reprise d'eau est nulle.

Tableau 8.2 – Propriétés des polymères fluorés thermoplastiques.

	FEP	PFA	ETFE
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,12 à 2,17	2,12 à 2,17	1,73 à 1,74
Indice de réfraction	1,34	1,34 à 1,345	1,4
Point de fusion (16 °C.min ⁻¹) (°C)	256 à 260	310	260 à 267
Température de service continu (°C)	-200 à 260	-200 à 205	-200 à 155

Propriétés chimiques (corrosion) :

- pour les PFA, ce sont les propriétés des PTFE conservées pour la plupart ;
- pour les FEP, ce sont les propriétés des PTFE conservées pour la plupart à l'exception de la tenue thermique ;

- pour les ETFE, ce sont les propriétés des PTFE conservées pour la plupart, mais la tenue thermique est nettement plus basse, et la tenue aux radiations est améliorée. La réticulation partielle par irradiation bêta améliore la tenue thermique de 10 à 15 K.

Les polymères fluorés thermoplastiques ont d'excellentes propriétés électriques.

Ces produits sont tous classés V-0 (tests UL 94). Les indices d'inflammabilité sont excellents :

- FEP : 90-95
- PFA : 96
- ETFE : > 30

■ Applications

La mise en œuvre est classique mais il faut tenir compte non seulement de la température de fusion des produits mais aussi de leur viscosité élevée par rapport à d'autres thermoplastiques.

Pour le FEP il faut pouvoir travailler dans des matériaux résistant à la corrosion entre 310 et 400 °C.

Les techniques d'usinage sont les mêmes que pour les PTFE.

La soudure aux ultrasons est possible.

Le PFA en film sert lui-même d'adhésif pour le PTFE (brevet Hoechst).

8.2.2 Poly(fluorure de vinylidène) et copolymères

■ Généralités

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) présente un compromis économique, quant à la résistance aux produits chimiques, entre les polymères perfluorés haute température et les polymères techniques. Il existe aussi une série de copolymères plus souples du fluorure de vinylidène (VF_2) et de l'hexafluoropropène (HFP) d'une part, et du chloro-trifluoro-éthylène (CTFE) d'autre part, qui élargissent la gamme des propriétés du PVDF. Ils sont livrés en poudre ou en granulés. La formule chimique du PVDF est décrite à la figure 8.1, où les copolymères intercalent des chaînons hexafluoropropyles ou chloro-trifluoro-éthyles. Les produits sont préparés par polymérisation en émulsion ou en suspension. Ils sont livrés en granulés ou en poudre.

Tableau 8.3 – Domaines d'applications.

Électrotechnique	FEP	PFA	ETFE
Isolation de fils et câbles haute fréquence et haute température, gainage et isolation de câbles coaxiaux	x	x	
Batteries solaires	x		
Isolation, composants, objets moulés			x
Ingénierie			
Chemisages résistant à la corrosion (tubes et vannes) Tubes extrudés Paliers, joints, garnitures d'étanchéité Courroies transporteuses	x	x	
Vannes			x
Chirurgie			
Tubes et films pour emballage médical	x		
Aéronautique			
Nombreux systèmes électriques et mécaniques pour lesquels on recherche tenue au froid, au chaud, au feu, aux fluides hydrauliques	x	x	x
Divers			
Auxiliaires de démoulage des composites	x		
Films collables une face ou deux faces		x	
Résine renforcée de fibres de verre			x
Poudre pour rotomoulage			x
Imprégnation de tissus	x		
Monofilaments			x

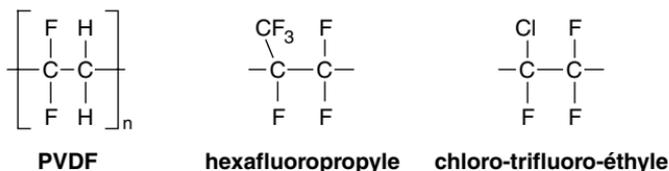


Figure 8.1 – PVDF et chaînons présents dans les copolymères.

■ Propriétés

Le PVDF est un polymère qui cristallise facilement et présente une polymorphie. On connaît trois phases cristallines α , β , γ . La forme β est obtenue par étirage ou par cristallisation sous pression.

La cristallinité du PVDF diminue le gonflement par les solvants et la perméabilité aux gaz et aux liquides. Bien que la pénétration soit plus importante, la fissuration sous contrainte par les liquides est diminuée dans le cas des copolymères car un module plus faible diminue l'intensité des tensions.

La résistance à la fatigue à l'ambiante (0,5 Hz entre 0 et une contrainte σ) est très bonne : pour 1 million de cycles on atteint 77 % de la contrainte au seuil d'écoulement. La rupture est toujours ductile.

Les résistances à l'abrasion et à l'érosion sont bonnes, ce qui, conjugué à la résistance au gonflement, est favorable aux applications de génie chimique où l'on transporte des suspensions.

Le PVDF résiste à la température ambiante aux agents atmosphériques et à la plupart des produits chimiques. On citera plutôt ceux auxquels il ne résiste pas : les milieux très basiques (pH > 11,5), les hypochlorites, les métaux alcalins fondus et les amalgames. L'acide sulfurique et l'acide nitrique à 98 % provoquent de la fissuration sous tension. Les copolymères plus souples résistent mieux. Le diméthyl-formamide (DMF), le diméthyl-acétamide et la N-méthyl pyrrolidone (NMP) sont des solvants. Les solvants fortement polaires comme l'acétone, les esters légers (acétate d'éthyle) provoquent un gonflement important. À 100 °C, le chloroforme, le trichloréthylène, le benzène, le toluène, la cyclohexanone sont mal supportés.

Le PVDF résiste au chlore et au brome à 80 °C pendant des années en l'absence de rayonnement ultraviolet. Le brome se dissout réversiblement sans attaque chimique.

Les propriétés électriques sont bonnes, avec une particularité, la valeur élevée de la permittivité. Des PVDF de pureté particulière sont la matière première

de films utilisés en électrotechnique dans des microphones et des haut-parleurs à électrets, des condensateurs. L'étirage conduit à la forme cristalline β . Les films orientés ont des propriétés piézo-électriques (proportionnalité entre les contraintes mécaniques et les charges électriques du film) et pyroélectriques (proportionnalité entre l'élévation de température et la densité de charge).

Les tenues au feu des PVDF et des copolymères sont très bonnes.

Le dégagement de fumées mesuré à la chambre NBS n'est pas très important, voisin de celui du PMMA, mais les gaz émis sont toxiques puisqu'ils contiennent du gaz fluorhydrique (HF).

■ Applications

Le PVDF et ses copolymères se mettent en œuvre par injection, par compression et par extrusion à des températures comprises entre 190 et 280 °C. Ils sont utilisés comme isolants dans le domaine électrique, en particulier pour le gainage. On a noté les propriétés des films spéciaux pour les électrets.

Les propriétés chimiques et mécaniques des PVDF sont largement utilisées en ingénierie chimique (vannes, tuyauteries, réacteurs, gaines en offshore, etc.). On utilise leurs propriétés d'imperméabilité et de résistance chimique pour des canalisations d'essence, des citernes routières, des films décoratifs antialissure.

La coextrusion de PVDF et d'autres matériaux permet de former des éléments de protection et de décoration d'une excellente tenue aux intempéries et au vandalisme.

Des PVDF « haute pureté » trouvent des applications dans l'industrie des semi-conducteurs, de l'alimentation et du médical.

9 • ÉLASTOMÈRES

9.1 Généralités

Les élastomères sont de deux types :

- caoutchoucs réticulables par des réactions chimiques de vulcanisation par des ponts soufre, par des liaisons carbone-carbone créées par l'action de peroxydes ou des rayonnements ionisants, par d'autres chaînes d'atomes spécifiques de la molécule de l'élastomère ;
- élastomères thermoplastiques (TPE) où les parties déformables élastiquement forment un réseau entre des régions « dures » peu déformables dont la cohésion est le fruit de liaisons physiques (cristallites ou régions amorphes au-dessous de leur température de transition vitreuse). La partie déformable constitue une phase continue.

Les groupes de caoutchoucs et leur nomenclature sont les suivants :

- le groupe M dont la chaîne de carbones est saturée donc en général réticulable par les peroxydes ; leur type est l'EPDM ;
- le groupe O dont la chaîne comporte de l'oxygène (à base d'épichlorhydrine, acrylates, acétate, éthers) ;
- le groupe Q des polysiloxanes ;
- le groupe R des caoutchoucs insaturés (à base de diènes) ;
- le groupe T des polysulfures ;
- le groupe U des polyuréthanes.

Les propriétés du produit avant sa formulation par mélangeage avec les charges, les plastifiants, les réticulants, dépendent de la structure de la chaîne, fonction du type et de la température de polymérisation.

La mise en œuvre des caoutchoucs réticulables nécessite un mélangeage dans des mélangeurs internes ou à cylindres ouverts. Cette opération peut entraîner une nécessaire dégradation des chaînes appelée *peptisation* qui facilite le mélange intime aux additifs. La mise en forme est effectuée par extrusion ou calandrage suivi d'une cuisson.

9.2 Caoutchouc naturel (NR)

C'est du polyisoprène *cis* 1,4 à 99 % provenant de l'*Hevea brasiliensis*. Le produit naturel (latex) est coagulé, purifié, mis en feuille, granulé, séché. Il est présenté dans différentes qualités crues. On doit plastifier le produit mécaniquement (peptisé) avant d'y introduire les charges. Une petite quantité de substances naturelles non-caoutchouc demeure.

Il cristallise au repos à froid (auto-renforcement) et par étirage à l'ambiante. Il a une bonne résistance à la traction et à la déchirure, un faible échauffement interne.

Il est sensible à l'oxydation et gonfle dans les huiles et les solvants.

Il est utilisé pour son élasticité et sa faible hystérésie pour les éléments de suspension mécanique, les bandes transporteuses résistant à l'abrasion, les formulations de pneumatiques. Il est aussi utilisé en latex pour l'enduction de tissus.

9.3 Polyisoprène (IR)

Les polyisoprènes de synthèse ont une moindre masse molaire que le caoutchouc naturel, une teneur de *cis* 1,4 de 92 % en catalyse anionique et de 98 % en catalyse par les métaux de transition. La pureté est plus grande que pour le caoutchouc naturel. La mise en œuvre est plus facile mais la tenue à crue est moindre. Les propriétés mécaniques sont un peu inférieures mais la tenue au vieillissement est un peu meilleure. La résilience à 100 °C est meilleure. Cet élastomère est utilisé à la place du caoutchouc naturel, plus cher.

9.4 Polybutadiène

La structure des polybutadiènes dépend du mode de synthèse : très majoritairement *cis* 1,4 pour la catalyse aux métaux de transition, majoritairement *cis*

1,4 et *trans* 1,4 avec 10 % de vinyl 1,2 pour la catalyse aux métaux alcalins, *trans* 1,4 à 70 % et vinyl 1,2 à 20 % en catalyse radicalaire (émulsion).

La tenue aux températures hautes et basses est très bonne, ainsi que la résistance à l'abrasion et la résilience. La tenue aux solvants et aux huiles est faible. Le polybutadiène est généralement utilisé en mélange avec du caoutchouc naturel ou du SBR, en particulier dans les pneumatiques. Il sert de renfort au polystyrène choc.

9.5 Copolymères styrène-butadiène (SBR)

Ces copolymères statistiques de butadiène et de styrène (16 à 40 %) sont préparés en émulsion à 5 °C (SBR froid) ou 50 °C (SBR chaud) ou en solution (catalyseurs organo-alcalins). Les SBR chauds, très branchés, ont un taux de gel important. La structure des SBR en solution peut être finement réglée. Ces produits présentent les avantages d'une absence de gel, d'une coloration faible, d'une meilleure résistance à l'abrasion et à la déchirure, et d'une meilleure tenue à basse température.

La mise en œuvre est voisine de celle du caoutchouc naturel. La tenue au vieillissement est un peu meilleure mais le collant de confection est un peu inférieur.

La tenue aux solvants et aux huiles est faible.

Les SBR sont utilisés dans les mélanges pour pneumatiques, les tuyaux, les courroies, les bandes transporteuses, les semelles de chaussures.

9.6 Caoutchouc butyle (IIR-XIIR)

Le butyle est un copolymère isobutène-isoprène à moins de 3 % d'isoprène. Les chaînons d'isoprène insaturés permettent la vulcanisation. Pour améliorer l'adhérence aux autres élastomères, on peut copolymériser des chaînons chlorés ou bromés (X). La vulcanisation est effectuée vers 165 °C.

La propriété principale des butyles est une excellente imperméabilité aux gaz, d'où leur emploi dans les chambres à air.

Ils résistent bien au vieillissement, aux acides, aux bases et aux solvants oxygénés.

On les utilise aussi dans les convoyeurs pour leur bonne résistance à chaud et leur adhérence aux fibres polyamides et polyesters.

Leur résilience est faible.

9.7 Polychloroprène (CR)

Le polychloroprène est obtenu par polymérisation en émulsion aqueuse du 2-chlorobutadiène 1-3, analogue chloré de l'isoprène qui est le 2-méthylbutadiène 1-3. Il existe une famille modifiée au soufre et une famille modifiée aux mercaptans. La réticulation est effectuée par l'oxyde de zinc ou de plomb. Les grades à cristallisation rapide, car de molécule stéréorégulière, sont présentés en solution (méthyl-éthyl-cétone) et ne sont pas réticulés ; l'adhésif obtenu résiste jusqu'à 50 °C. Pour aller au-delà, la réticulation par un isocyanate est nécessaire.

La mise en œuvre est effectuée avec les appareillages des thermoplastiques et thermodurcissables ainsi qu'en solution.

La résistance à l'abrasion et au déchirement est élevée. Sauf formulation spéciale, la tenue au froid est moyenne à cause de la tendance à la cristallisation. La présence de l'atome de chlore dans la molécule entraîne des tenues au vieillissement, à la chaleur (110 °C) et aux intempéries, élevées. Pour la même raison la tenue au feu est bonne. La tenue aux huiles et aux solvants est bonne.

Parmi les applications on peut citer : bandes transporteuses ignifuges, courroies de transmission d'automobile, revêtements de tuyaux industriels, gaines de câbles, enduits de bateaux gonflables.

9.8 Caoutchoucs nitriles (NBR)

Ce sont des copolymères statistiques de butadiène et d'acrylonitrile, ne cristallisant donc pas sous tension. Ils sont soit vulcanisés (meilleures propriétés mécaniques), soit réticulés par des peroxydes (meilleure tenue thermique). Ils ne peuvent être « peptisés », et doivent donc être adaptés de par la polymérisation à la viscosité nécessaire à leur mise en œuvre. Tous les procédés classiques de mise en forme leur conviennent.

Le principal avantage des NBR est leur résistance aux fluides non polaires (aromatiques en particulier). Cette propriété est croissante avec la proportion d'acrylonitrile, mais au détriment de la tenue aux basses températures favorisée par la présence du butadiène. En revanche la tenue à l'ozone est amoindrie par le butadiène. On résout ce problème de tenue aux intempéries en mélangeant au moins 30 % de PVC au NBR. L'imperméabilité aux gaz est bonne, surtout pour les teneurs élevées en acrylonitrile.

La tenue au froid est croissante avec la proportion de butadiène.

Les applications découlent des propriétés précédentes : tubes pétroliers, tuyaux pour essence et fuel, réservoirs de kérosène, joints toriques, bandes transporteuses, tissus enduits.

9.9 Caoutchoucs nitriles hydrogénés (HNBR)

Les NBR complètement ou partiellement hydrogénés (90 à 95 %) (HNBR) présentent une tenue aux intempéries supérieure. Ils doivent être réticulés par les peroxydes s'ils sont complètement hydrogénés.

Ils peuvent être utilisés en continu à 150 °C. Ils ont les mêmes tenues aux solvants que le NBR de départ, et des durances mécaniques un peu supérieures. Leur coût restreint leur usage aux joints pour forages pétroliers ou pour courroies striées synchrones en automobile, à la place du polychloroprène.

9.10 EPM et EPDM

Ce sont des copolymères d'éthylène et de propylène, ces deux monomères seulement pour les EPM, donc des molécules saturées, et un troisième comonomère diénique pour les EPDM. Ce comonomère peut être l'éthylidène norbornène, l'hexadiène 1-4, le dicyclopentadiène. La réticulation par les peroxydes est obligatoire pour les EPM, elle donne de meilleures propriétés de vieillissement thermique que le soufre pour les EPDM.

Ces caoutchoucs peuvent absorber une énorme quantité d'huile (jusqu'à 75 %) ; cela permet de leur incorporer beaucoup de charges. Le produit final pourra contenir deux parts d'huile et trois parts de charge pour une part de polymère.

La mise en œuvre par calandrage, moulage, extrusion ne pose pas de problèmes, mais le collant à cru est mauvais.

Les seuls solvants hydrocarbonés détériorent ces caoutchoucs dont la nature chimique est voisine ; en revanche ils résistent bien aux solvants polaires, aux acides et aux bases. La résistance à l'ozone est bonne et la tenue à la chaleur excellente (160 °C). La tenue au froid est bonne car la transition vitreuse est au-dessous de -50 °C.

Les caractéristiques mécaniques se maintiennent même pour des taux de polymère peu élevés dans le mélange, ce qui est un bon argument économique de leur emploi. L'industrie automobile fait un large usage de ces

caoutchoucs pour les tubulures et les joints divers, y compris cellulaires ; le bâtiment utilise des profilés d'étanchéité et des joints de canalisations. Dans différentes industries on trouve des tuyaux d'incendie, d'air comprimé, de transport de produits chimiques, etc.

9.11 Polyéthylènes chlorés (CM)

Ce sont des polyéthylènes de haute densité chlorés statistiquement présentés sous forme de poudres. Ils présentent un bon compromis économique entre les tenues à la chaleur, aux solvants et à l'ozone, qui les fait utiliser en particulier dans l'industrie automobile. La réticulation est obtenue par des peroxydes ou des thiadiazoles ; il est nécessaire d'ajouter à la formule des accepteurs d'acide chlorhydrique minéraux (magnésie).

Plusieurs niveaux de teneur en chlore sont utilisés, de 25 à 40 %. Les propriétés chimiques et thermiques découlent de cette teneur en chlore ; ces produits peuvent remplacer des mélanges à base de polychloroprène ou de polyéthylène chlorosulfonés plus onéreux.

9.12 Polyéthylènes chlorosulfonés (CSM)

Ces polymères sont obtenus par la réaction du polyéthylène en solution sur du chlore et du dioxyde de soufre. La teneur en chlore est de l'ordre de 40 %, et la teneur en soufre, de moins de 2 %. Sur la chaîne polyéthylène, des hydrogènes ont été substitués par des atomes de chlore ou des groupements SO_2Cl . La réticulation au soufre a lieu sur les atomes de chlore de la chaîne ; pour les groupements sulfochlorés on fait appel à la réaction de magnésie ou de litharge (oxyde de plomb) en présence d'humidité.

Ces élastomères ont une bonne résistance à la rupture et à l'abrasion, mais ils présentent des caractéristiques dynamiques et de déformation rémanente qui rappellent celles de thermoplastiques. Leurs propriétés chimiques en font l'intérêt : tenue à 120 °C en continu (140 °C pour l'alkyl CSM), inertie vis-à-vis des acides oxydants, bonne tenue aux huiles et aux solvants, tenue au feu, insensibilité aux ultraviolets.

On les utilise pour revêtir des tissus gonflables, des cuves de produits chimiques et réaliser des tuyaux, pour gainer des câbles de bougies d'automobile.

9.13 Caoutchoucs d'épichlorhydrine (CO, ECO)

Ils ont en commun le chaînon d'ouverture du cycle de l'épichlorhydrine (figure 9.1).



Figure 9.1 – Ouverture de l'épichlorhydrine.

Il existe des homopolymères (CO), des copolymères (ECO) avec l'oxyde d'éthylène et des terpolymères qui comportent en plus 4 à 5 % d'un diène. La réticulation se fait par la réaction d'une diamine sur le chlore du groupement latéral chlorométhyle (CH₂Cl). Un accepteur d'acide chlorhydrique (oxyde métallique, sel) est nécessaire. Les terpolymères sont réticulables au soufre ou par les peroxydes.

L'instabilité thermique rend la mise en œuvre délicate (< 90 °C), mais après cette opération le produit fini a une bonne tenue au vieillissement (130 à 150 °C) et à l'ozone. Les solvants non polaires sont très bien supportés, la tenue à l'eau (hydrolyse) n'est pas très bonne. Les CO sont fragiles au-dessous de 20 °C, et les ECO sont utilisables jusqu'à -40 °C.

L'imperméabilité des CO est presque égale à celle du butyle.

La tenue à la fatigue en flexion est bonne mais les caractéristiques mécaniques et dynamiques sont faibles.

Parmi les utilisations on peut citer les tissus enduits de protection militaire, les revêtements de tuyaux (jusqu'à 150 °C), les membranes de pompes et de compteurs.

9.14 Caoutchoucs acryliques (ACM, AEM)

Ces caoutchoucs spéciaux sont des copolymères d'un acrylate et de :

- 2 à 5 % d'un monomère qui apportera les sites de vulcanisation (diènes, acide acrylique, etc.) : ce sont les ACM ;

– l'un des monomères précédents plus de l'éthylène : ce sont les AEM.

Les ACM sont réticulés par des amines ou par un savon et un stéarate alcalin et du soufre. Une postcuisson peut améliorer leurs propriétés élastiques. Les AEM se réticulent par des diamines ou des peroxydes, sans postcuisson nécessaire.

La structure polaire de ces caoutchoucs leur assure une bonne tenue aux huiles et aux solvants, supérieure à celle des NBR pour les ACM. La résistance à l'eau n'est pas bonne (hydrolyse). La résistance au vieillissement et à l'ozone est excellente, la tenue à la chaleur en continu est de 160 °C. L'utilisation à froid est de l'ordre de -25 °C pour les ACM et de -45 °C pour les AEM (influence des chaînons éthylène).

Les applications qui réclament une résistance à la chaleur et aux solvants élevée mais sans exiger des caoutchoucs fluorés nettement plus onéreux font appel aux ACM et aux AEM. Parmi les utilisations on peut citer les joints de boîtes automatiques d'automobile, les tuyaux pour les carburants, l'aéronautique.

9.15 Caoutchoucs fluorés (FPM)

Ce sont des copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène, des terpolymères comportant du tétrafluoréthylène. Il existe également un copolymère élastomère à 4 composants. La teneur en fluor des molécules utilisées est de 65 à 69 %. La réticulation est opérée par des systèmes à base de diamines ou de biphénols associés à un oxyde métallique chargé de fixer l'acide fluorhydrique formé.

La mise en œuvre est assez délicate car la dispersion des composants n'est pas facile. Les modes de transformations comme l'injection ou l'extrusion qui aident au mélangeage sont à favoriser.

Les propriétés annoncées pour les copolymères du PVDF se retrouvent pour les FPM. La température de fragilité est de -25 °C, sauf pour le tétrapolymère utilisable à -40 °C.

Parmi les applications on peut citer les objets au contact de produits chimiques, les tissus enduits de protection, les joints dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et du nucléaire.

9.16 Copolymères éthylène-acétate de vinyle (EAM ou EVA)

Ces copolymères sont connus en tant que thermoplastiques. Pour plus de 55 % d'éthylène la transition vitreuse est abaissée suffisamment pour qu'après réticulation le comportement soit celui d'un élastomère. Ils sont réticulables par les peroxydes organiques vers 110 °C.

Utilisables entre -40 °C et 150 °C, ils ont une excellente tenue à l'ozone ; leur tenue aux huiles est moyenne. Ils n'ont pas de bonnes propriétés dynamiques.

On les utilise en câblerie comme gaines semi-conductrices pelables et comme gaines ignifuges sans halogène.

9.17 Polynorbornène (PNB)

Cette molécule est obtenue à partir du cyclopentadiène.

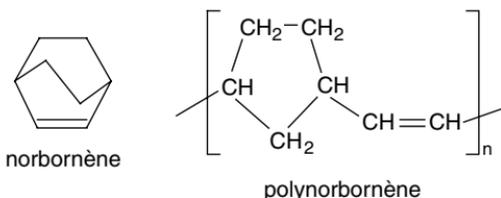


Figure 9.2 – Structure du PNB.

Le PNB est vulcanisable par le soufre.

Le polymère possède la possibilité remarquable d'absorber jusqu'à 5 fois son poids d'huile, ce qui le fait utiliser lors de pollutions accidentelles par des carburants ou des huiles. Tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes, le caoutchouc peut atteindre des duretés faibles qui lui permettent de concurrencer les élastomères cellulaires dans des joints très souples. Les excellentes propriétés d'amortissement le font utiliser dans les supports de machines.

9.18 Polysulfures (OT, BOT)

Les chaînes sont constituées d'une alternance de groupements alcoxy (OT) ou alcoyle et alcoxy (BOT) et de plusieurs atomes de soufre. Les polymères solides se terminent par des groupements α OH ou α SH, les polymères liquides par les seuls α SH. On les réticule avec des oxydes métalliques (PbO_2 ou ZnO).

Ils sont utilisables entre -40 °C et 100 °C. Ils ont de faibles propriétés mécaniques mais une résistance aux huiles et aux solvants aromatiques exceptionnelle. Ils sont utilisés dans la fabrication de cylindres pour l'imprimerie.

La seule marque qui existe est le Thiokol®.

9.19 Silicones

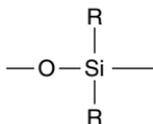


Figure 9.3 – Formule générale des chaînons de silicone.

Les groupes R sont de plusieurs types qui définissent les types de silicones :

- en désignant par M le groupement méthyle : MQ ;
- en désignant par V le groupement vinyle : VQ ;
- en désignant par P le groupement phényle : PQ ;
- en désignant par F le groupement trifluoropropyle : FQ.

Les polymères existants sont normalisés MQ, PMQ, VMQ, PVMQ, FMQ ou FVMQ.

Ces élastomères contiennent comme charge des silices de pyrogénéation et des silices de précipitation.

Les silicones qui réticulent à chaud (110 à 160 °C) contiennent un peroxyde comme le 2,4-dichlorobenzoyle.

Les silicones réticulant à froid ont un groupement α OH qui réagit sur un agent trifonctionnel (méthyl triacétoxyasilane) en présence d'humidité dans le

cas des élastomères monocomposants (mastics), sur un agent tétrafonctionnel (silicate d'alcoyle) dans le cas des formulations à deux composants.

Il existe aussi des silicones bicomposants où on mélange au moment de l'emploi un MHQ contenant un catalyseur chloroplatinique et un VMQ, les quelques fonctions Si-H s'additionnant aux $\text{Si} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$ pour la réticulation.

Les propriétés thermiques des silicones sont très larges, de -100 à 330 °C. L'oxyde de fer (rouge) est une charge qui augmente la tenue à la température. Les silicones sont insensibles à l'ozone et ont de bonnes propriétés diélectriques. Ils résistent au feu et laissent une gaine de silice protectrice autour du câble dans un incendie.

La tenue aux huiles et aux solvants est médiocre, sauf pour les fluorés.

L'adhérence au verre et aux céramiques est forte quand la réticulation est effectuée au contact du substrat.

Les applications se déduisent des caractéristiques précédentes : joints résistant à la chaleur dans l'électroménager, isolation de câbles, mastics de collage et d'étanchéité, applications médicales et pharmaceutiques.

9.20 TPE à base de styrène

Ce sont des copolymères à trois blocs, blocs de styrène et blocs :

- de butadiène : SBS ;
- d'isoprène : SIS ;
- d'éthylène-butène : SEBS.

Ces polymères sont formulés avec des plastifiants, des charges, des protecteurs. Ils sont mis en forme par injection. La dureté, le module, la résistance à la rupture augmente avec le taux de styrène, mais la thermoplasticité est très accentuée car la température de transition vitreuse de 95 °C du polystyrène implique une perte de cohésion à partir de 65 °C. Les SIS insaturés ont une résistance à l'ozone très inférieure à celle des SEBS saturés.

Parmi les applications on peut citer les chaussures, les adhésifs, la modification des bitumes et des plastiques rigides, les pièces moulées pour l'automobile.

9.21 TPE à base d'oléfinés (TPO)

Les TPO sont des mélanges physiques de moins de 40 % de polypropylène (phase dure) et d'un caoutchouc : EPDM, NBR, NR, butyle ou caoutchouc

chloré. La phase caoutchoutique n'est pas réticulée elle-même dans le cas des EPDM, elle l'est dans le cas des caoutchoucs insaturés. Cette réticulation est effectuée au cours du mélangeage. Ces derniers élastomères sont désignés par le sigle TPO/VD ou EA (*elastomers alloys*).

La mise en œuvre a lieu par injection ou par extrusion.

Les PP/EPDM ont un comportement mécanique qui est voisin de celui des TPE à base de styrène. Ils ont une très bonne tenue aux intempéries ; ils résistent bien aux acides et aux bases comme le laisse attendre leur formule chimique. La résistance aux huiles est bonne pour les taux de PP les plus élevés. Ils sont utilisés dans l'automobile pour la réalisation de grandes pièces (assez facile à recycler) telles que pare-chocs et tableaux de bord.

Les TPO/VD, grâce à la réticulation, ont une moindre déformation rémanente que les TPO et une meilleure tenue aux huiles. La nature du caoutchouc présent dans le mélange oriente les propriétés. Les usages sont plus « techniques » que pour les TPO : soufflets de protection, profilés d'étanchéité dans le bâtiment, tuyaux de transport de produits agressifs.

9.22 Polyuréthanes thermoplastiques (TPU)

Les polyuréthanes ont été traités au chapitre 5 (§ 5.7.4). On notera seulement ici que des TPE peuvent être préparés en créant une phase souple à partir d'un isocyanate et d'un diol long et une phase rigide à partir d'un isocyanate et d'un diol court.

Les propriétés de résistance à la rupture (30 MPa), à l'abrasion et au déchirement sont très bonnes.

La tenue aux hydrocarbures et aux huiles est bonne. Ils sont sensibles à l'hydrolyse et aux ultraviolets comme les autres PUR.

Ils sont thermosensibles, limités à 70-80 °C.

Les TPU sont utilisés pour les chaussures de ski et de sport haut de gamme, les roues de planches à roulette. Dans l'automobile on les trouve dans les tuyaux de carburant, les accouplements élastiques, les membranes de suspension oléopneumatiques.

9.23 Copolymères éther-ester (COPE)

Ces caoutchoucs thermoplastiques sont des copolymères à blocs ; les blocs souples sont des polyéthers (tétraméthylène éther par exemple) et les blocs durs

des polyesters saturés (PBT par exemple). Ils sont mis en œuvre par injection et par extrusion.

Il ne faut pas les déformer de plus de 25 % en allongement mais le comportement en fatigue dynamique est très bon. On les utilise entre -40 et 120 °C. Ils ont une très bonne résistance au vieillissement, aux huiles et aux solvants hydrocarbonés.

Les applications sont les soufflets de transmission dans l'automobile, les chaussures de ski et les tuyaux haute pression.

9.24 Copolymères éther-amide (PEBA)

Ils ont été traités avec les polyamides au chapitre 6.

C

Choix d'un matériau
polymère

10 • CRITÈRES DE CHOIX

10.1 Position des problèmes

La définition d'un objet doit répondre à deux questions :

- Quel est le coût maximal de réalisation ?
- Quels sont les usages, avec quelles propriétés ?

10.1.1 Coût

Le coût unitaire, y compris celui de l'étude, dépend du nombre d'objets à fabriquer et des moyens mis en œuvre pour la fabrication d'une part, et de la matière choisie d'autre part. La matière doit répondre aux questions sur les propriétés, mais son choix dépend aussi de la méthode de mise en œuvre. Ainsi, pour une série très courte, sera-t-on par exemple amené à utiliser un matériau thermodurcissable dans un moule très peu onéreux, alors que, pour une série très longue, un polypropylène injecté dans un moule multicavités sera le meilleur choix économique, les propriétés physiques et chimiques des deux matériaux pouvant répondre également à la demande.

Dans le coût on peut faire intervenir des données de nature réglementaire. Pour un objet fabriqué en tonnage important, ou dont le volume sera important, il y a lieu de se soucier de sa destruction et éventuellement de son recyclage. Un conteneur en PVC peut être limité dans sa diffusion par la difficulté de recycler économiquement ce polymère ; sa combustion dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui peut être avancé comme une gêne par certaines installations d'incinération. Au contraire s'il s'agit de fabriquer des tubes qui seront enterrés on pourra même dire que ces canalisations seront incombustibles. La nature du matériau peut être imposée par le donneur

d'ordre. Par exemple, les fabricants d'automobiles exigent une communauté de matière pour s'assurer du réemploi partiel des pièces en fin de vie.

10.1.2 Propriétés d'usage

L'usage auquel l'objet est destiné impose un certain nombre de propriétés physiques et chimiques ; les propriétés mécaniques de l'objet réalisé dépendent pour une bonne part du dessin de la pièce. Pour donner un exemple caricatural, le fait qu'un gobelet en polystyrène pur « cristal » soit relativement fragile à la température ambiante, n'empêche pas un gobelet réalisé avec le même polymère, mais sous forme de mousse, d'être un objet moins fragile et de plus isolant. Un dessin adéquat permet de s'accommoder de propriétés mécaniques intrinsèques du matériau qui paraissent a priori non optimales.

Les propriétés physiques et chimiques sont plus difficiles à contourner. Dans certains cas on peut avoir intérêt à réaliser un objet avec plusieurs matériaux : une peau en matériau qui sera au contact de l'extérieur avec les propriétés voulues, et un cœur de pièce dans un autre matériau, plein ou cellulaire, obtenu par co-injection. On pourra aussi métalliser une surface plastique. La résistance à la chaleur dépend du matériau lui-même (plastique et charge), la résistance chimique dépend de la nature de la partie plastique. Quelques indications générales ont été données au chapitre 2 (§ 2.3.1). De cet aspect des problèmes on peut rapprocher les finitions telles que l'assemblage avec d'autres pièces et d'autres matériaux, la mise en couleur par peinture ou par coloration dans la masse. Cette dernière est moins sûre pour l'homogénéité d'un ensemble, mais la précédente peut exiger un traitement de surface supplémentaire. Les solvants de la peinture ne devront pas provoquer de détérioration en surface ni de fissuration sous tension.

10.1.3 Normes et réglementations

Certaines applications doivent tenir compte de réglementations spécifiques. C'est le cas des applications dans le domaine alimentaire et de l'eau potable, le domaine médical et celui de la pharmacopée, celui des jouets, du mobilier des lieux publics, des éléments de cabines d'avion et des chemins de fer, d'intérieur des automobiles, etc.

La réglementation peut imposer aux objets de passer certaines normes relatives à leur comportement, mais parfois elle va plus loin : elle impose le moyen. Ainsi il existe des listes positives de monomères ou d'additifs de

polymères qui éliminent l'usage des autres produits lors de la synthèse et de la mise en forme d'emballages pour la pharmacie. Ces réglementations sont nationales ou internationales.

Les normes sont en principe nationales, mais de plus en plus les normes internationales ISO dérivent de normes nationales, ou sont équivalentes à des normes nationales.

10.2 Qualités et défauts des différentes classes de matériaux

Nous allons résumer les points forts et les points faibles des différentes classes de matériaux plastiques.

10.2.1 Polymères semi-cristallins

Les semi-cristallins, surtout s'ils sont chargés, présentent une bonne rigidité jusqu'au voisinage de la fusion. Le fluage sous une charge permanente sera cependant inévitable au-dessus de la transition vitreuse. Le phénomène est d'autant moins marqué que le taux de cristallinité est élevé. Un recuit après fabrication est favorable. La nature, la masse molaire du polymère et sa distribution, sont les facteurs essentiels.

Les polymères les plus cristallins résistent mieux aux solvants, car ceux-ci ne pénètrent guère que par les parties amorphes, principalement au-dessus de la transition vitreuse.

Les polymères semi-cristallins sont susceptibles de s'orienter par étirage, ce qui augmente le module de Young dans cette direction. La partie amorphe s'oriente aussi et la partie cristalline bloque cette orientation au-dessus de la transition vitreuse. La résistance à l'impact est en général bonne dans la même zone de température.

Fondus, les polymères semi-cristallins sont fluides, surtout si la masse molaire n'est pas très élevée. C'est une propriété intéressante car la mise en œuvre sera facilitée sans que les propriétés mécaniques du solide soient trop basses.

Les inconvénients à signaler sont liés à ces avantages : les polymères semi-cristallins présentent du retrait au moulage à cause du changement de volume qui accompagne la cristallisation et, si le retrait est inhomogène à cause d'orientations préférentielles au moulage, les objets ont tendance à se déformer par gauchissement. L'enthalpie de fusion étant importante, la quantité de

chaleur à évacuer au moulage, et la faible conductivité des polymères organiques, augmentent la durée du cycle.

La faible viscosité du polymère fondu est une gêne pour la tenue des parois pour la fabrication de corps creux par soufflage et pour l'extrusion de tubes. On y remédie en augmentant la masse molaire du polymère utilisé donc sa viscosité.

On a signalé précédemment le fluage possible au-dessus de la transition vitreuse, donc bien en dessous de la zone de fusion.

10.2.2 Polymères amorphes

Les polymères amorphes sont utilisés au-dessous de leur transition vitreuse, ils ont en général une masse molaire élevée et une forte viscosité dans un large domaine de température au-dessus de T_g . Cette viscosité permet de les former aisément à chaud. L'enthalpie est relativement faible, comparée à celle des semi-cristallins, d'où des cadences de moulage plus favorables toutes choses égales par ailleurs.

Les polymères amorphes étant utilisés au-dessous de T_g sont rigides mais parfois fragiles. On les renforce par alliage avec un autre polymère.

Les polymères amorphes sont plus sensibles aux solvants que les semi-cristallins sans pour cela être plus particulièrement sensibles à la fissuration sous tension. Chaque polymère a ses spécificités dans ce domaine.

10.2.3 Polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont en général peu sensibles aux solvants parce qu'ils sont réticulés, qu'ils gonflent peu ou pas et sont utilisés au-dessous de leur température de transition vitreuse.

Lors de la mise en œuvre ils sont fluides, du moins au début du chauffage, et l'outillage utilisé peut être peu onéreux. Certaines matières comme les formophénoliques sont de faible coût.

Les temps de cycles incluent une partie au moins du temps de cuisson, ils sont donc assez longs. Les thermodurcis sont en général fragiles. Le recyclage de ces produits est difficile car ils ne peuvent guère être ajoutés à de la matière neuve qu'après un broyage, en tant que charges, puisqu'ils sont devenus infusibles.

10.2.4 Élastomères

Les élastomères sont de trois types : vulcanisés, « thermodurcis », thermoplastiques.

■ Vulcanisés

Il s'agit des élastomères pour lesquels la réticulation est obtenue par l'addition de soufre ou d'autres substances qui réagissent pour lier les chaînes macromoléculaires au cours de la mise en forme de l'objet.

Les élastomères vulcanisés présentent l'avantage d'une structure bien contrôlée et donc de propriétés optimales. Ils sont plus chers à élaborer mais sont irremplaçables pour beaucoup d'usages techniques. Ce sont eux qu'on trouve dans les pneumatiques, les courroies transporteuses, les tubulures de fluides dans les moteurs. La chaîne principale des macromolécules est une succession d'atomes de carbone.

■ « Thermodurcis »

Les « thermodurcis » sont les produits obtenus par réaction des fonctions chimiques présentes sur les monomères, comme dans le cas des polyuréthanes. Ils n'ont pas toujours la stabilité chimique des élastomères vulcanisés à chaîne purement carbonée. On n'a jamais réussi à faire des pneumatiques dignes de ce nom en polyuréthane pour l'automobile à cause de leur mauvais comportement sur un sol mouillé.

Les élastomères silicones appartiennent à cette classe, bien que certains produits aient des propriétés qui les rapprochent des vulcanisés.

■ Thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques présentent l'avantage d'une mise en œuvre et d'un recyclage aisés. Ils n'ont pas toutes les propriétés mécaniques et chimiques des élastomères vulcanisés. Ils sont de fabrication économique mais leur utilisation dépend de leurs propriétés chimiques liées à leur formule. Ils ne peuvent prétendre au même retour élastique à grande déformation que les vulcanisés classiques, car les liaisons entre parties dures et parties élastomères sont des liaisons physiques et non des nœuds chimiques.

Il existe deux classes d'élastomères thermoplastiques :

- des copolymères à blocs, où de longs blocs semi-cristallins sont reliés entre eux par des blocs amorphes au-dessus de leur transition vitreuse. La

température d'utilisation mécanique est comprise entre la transition vitreuse des blocs élastomères et la fusion des blocs semi-cristallins. C'est le cas par exemple des copolymères polyester ($T_f = 200\text{ °C}$) et polyéther ($T_g = -50\text{ °C}$) ;

- des copolymères à blocs amorphes différents, mais où les températures de transition sont éloignées l'une de l'autre de façon à être mécaniquement utilisables entre les deux. C'est le cas par exemple des caoutchoucs SBS où un bloc élastomère de polybutadiène ($T_g = -60\text{ °C}$) est compris entre deux blocs de polystyrène ($T_g = 95\text{ °C}$).

Il est aussi possible de ne pas utiliser de copolymères mais des mélanges physiques d'élastomères et de plastomères. C'est le cas par exemple de mélanges de polypropylène (semi-cristallin) et de caoutchouc EPDM (copolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène réticulable).

La mise en œuvre se fait au-dessus de la température caractéristique (T_g ou T_f) la plus élevée.

10.2.5 Comportement au feu et propriétés électriques

Le comportement au feu fait l'objet de normes ; c'est en général à la formulation qu'ont recours les producteurs pour que les matériaux satisfassent aux exigences réglementaires. Les propriétés du polymère pur ne sont qu'une indication de son possible comportement au feu. Les propriétés mécaniques et thermiques dépendent toujours de la formulation, et ce sont donc les propriétés de la formulation utilisée qu'il faut prendre en compte.

Les propriétés électriques sont un peu moins dépendantes de la formulation que le comportement au feu. Cependant, pour un polymère très isolant, de permittivité et de facteur de perte faibles dans un large domaine de fréquences – qualités recherchées en électronique –, les additifs de la formulation et les charges ont en général un effet néfaste.

10.3 Démarche de choix

L'ambiance dans laquelle sera utilisé l'objet est le premier critère de choix : température, lumière visible et ultraviolette, éventuellement rayons ionisants, atmosphère oxydante (oxygène atmosphérique et ozone), humidité. Il peut aussi s'agir de contact avec les substances chimiques les plus variées de façon permanente pour des conteneurs ou des canalisations, ou de façon transitoire comme sous le capot d'un moteur et sur la carrosserie d'une automobile.

On va éliminer les plastiques qui n'autorisent pas le séjour dans l'ambiance considérée : ils peuvent ne pas être présentés dans une formulation adéquate, si par exemple seule la coloration noire est possible pour résister à la lumière alors qu'on veut une couleur claire ou une paroi transparente. On peut aussi se heurter à la nécessité de charger le polymère parce que de module trop faible à la température de service alors qu'il doit rester transparent.

Il est bien rare que le choix se réduise alors à un seul matériau. On va être en présence de différentes solutions techniquement acceptables, mais dont le coût va dépendre du type de mise en œuvre, de la nature du matériau et de la quantité d'objets à fabriquer. Il se peut même que des éléments locaux, comme la préexistence d'un moule à disposition, orientent le choix ; il est plus facile de « reprendre » un moule que de le créer ex nihilo.

Dans ce qui suit, nous allons choisir un certain nombre de critères selon lesquels se classeront les différentes matières. Ces matières couvrent un domaine de valeur des paramètres considérés par la diversité des formulations qui caractérisent les différents grades. L'exemple le plus courant est l'addition de charges qui modifient profondément le comportement mécanique à court terme dans un domaine de températures.

Nous exposons les critères retenus pour le choix de matériaux polymères d'une part, pour les caoutchoucs d'autre part.

10.3.1 Critères retenus pour les plastiques

Pour caractériser les matériaux plastiques, on peut choisir de le faire selon les propriétés suivantes :

- module de traction ;
- résistance à la rupture en allongement ;
- résistance au choc ;
- température Vicat ou de déformation sous charge HDT ;
- niveau d'inflammabilité.

La norme appliquée pour chacun des critères présente un certain caractère arbitraire, pour la résistance au choc ou la résistance thermomécanique, mais cela permet une première comparaison et donc un premier choix.

On choisit pour les essais en traction les tests ISO R 527 qui définissent la forme des éprouvettes et les vitesses de traction ; par exemple $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la mesure du module.

La résistance au choc sera définie par l'énergie nécessaire à la rupture d'une éprouvette Izod selon ISO 180, avec ses variantes, entaillée ou non, et son mode de serrage.

La température Vicat (ISO 306) sera par exemple obtenue à 120 K.h^{-1} sous une charge de 50 N, et la température de déformation sous charge, HDT/A, selon ISO 75, sous 1,8 MPa.

Le niveau d'inflammabilité sera celui des tests Underwriter Laboratories de HB à 5VA pour une épaisseur donnée de l'éprouvette, le test étant d'autant plus sévère que l'épaisseur est plus faible.

10.3.2 Application des critères aux matériaux types

Les tableaux 10.1 à 10.3 offrent un panorama des propriétés des principaux matériaux polymères. Chaque type de matériau va être considéré en séparant éventuellement les grades chargés, ou renforcés au choc. Les valeurs indiquées sont celles des grades qui donnent les valeurs les plus élevées. Deux valeurs séparées par un tiret indiquent l'étendue des valeurs pour une famille. Deux types différents sont séparés par un slash (/).

Les deux premières lignes du tableau indiquent les températures de fusion et de transition vitreuse respectivement pour les semi-cristallins et les amorphes. Une valeur entre parenthèses de la transition vitreuse peut être donnée pour les semi-cristallins.

Quand il existe des grades chargés de fibres de verre ou de carbone, les valeurs de module, résistance à la rupture, choc et HDT apparaissent dans deux colonnes.

Le module de traction à l'ambiante est exprimé en GPa et la résistance à la rupture en MPa. La résistance au choc Izod entaillé, à l'ambiante, est exprimée en kJ.m^{-2} , une deuxième valeur entre crochets est donnée pour les grades renforcés au choc. La résistance mécanique à la chaleur est caractérisée par HDT/A ou Vicat B en °C.

Le niveau d'inflammabilité UL est indiqué pour le produit standard et éventuellement pour les produits ignifugés.

La résistance chimique à l'ambiante est indiquée par une croix. Prise d'humidité après 24 heures dans l'eau inférieure à 1 %, insensibilité à l'ambiante aux acides, aux bases, aux solvants oxygénés (éthers, alcools, cétones), aux aromatiques, aux solvants hydrochlorés.

Tableau 10.1 – Polymères de grande diffusion.

	Polyéthylènes						Polypropylènes			
	PEtbdl	PEbd	PEbdl	PEmd	PEhd	PP isotactique	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique	PP syndiotactique	
Semi-cristallin (°C)	30-100	95-117	100-125	125-130	130-138	165			130	
Amorphe (°C)						-10		-50	-10	
Module (GPa)	0,01-0,15	0,12-0,35	0,15-0,35	0,35-0,80	0,8-1,3	1,1-2,4	0,8-1,4	0,5-1,5	0,45-0,55	
Résistance rupture (MPa)	4-35	8-15	8-26	18-28	26-40					
Choc Izod (kJ/m ²)						2-4	5-70	2-20	20-60	
HDT/A ou Vicat (°C)						107-130	80-105	120-150	60-70	
UL	HB*	HB*	HB*	HB*	HB*	150-160	120-150	110-150	100	
Reprise eau < 1 %	x	x	x	x	x	HB*	HB*	HB*	HB*	
Acides	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Bases	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Solvants oxygénés	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Aromatiques	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Hydrochlorés	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

* Sans additif.



Tableau 10.1 – Polymères de grande diffusion (suite).

	Polystyrènes				Résines thermodurcissables			
	PVC/PVCC	PS/HIPS PS chaleur	ABS	PMMA	UP	PF	Amino- plastés	Époxy
Semi-cristallin (°C)								
Amorphe (°C)	75/105	100/105	120	105	> 100			100/200
Module (GPa)	2,4/2,8	3,3	2,1/2,6	5,1	2,8/3,5	7/15	5/10	3,5
Résistance rupture (MPa)	50/60		40	60	50/60	25/50	40/80	15/70
Choc Izod (kJ/m ²)		< 2/20	5/24	2,5	1	1/2,5	1,5/12	1/5
HDT/A ou Vicat (°C)	60/70	*70-80/75-95, 90	75/85	99	130	130/200	180	100/200
UL	V-0	HB	HB/V-0	HB	HB/V-1	V-0		HB/V-0
Reprise eau < 1 %	x	x		x		x		x
Acides	x		x	x		x		x
Bases	x	x	x	x		(x)		(x)
Solvants oxygénés	(x)					x	x	x
Aromatiques						x	x	x
Hydrochlorés						x		x

* Vicat.

Tableau 10.2 – Polymères techniques.

		Polyamides								POM	PC
		PA 6/PA 66	PA 11/PA 12	PA semi-aromatiques	PA transparent	PA 46	PEBA				
Semi-cristallin (°C)		222/260	186/175	236/330		295	120/210		177		
Amorphe (°C)		(20/40)	(45/35)	(90/135)	150	(78)	(-60)				148
Module (GPa)		3,2	1,5	18,5	10	3,3	17	0,1/0,4	3	8	2,4
Résistance rupture (MPa)		140	50	110	> 100	150	300	20/50	70		65
Choc Izod (kJ/m ²)		nr*	nr*	12	20	12	nr*	nr*	12 [80]	5	90
HDT/A ou Vicat (°C)		75	55	100	140	290		50/100	115	160	130
UL		HB	HB	HB	V-2	HB	V-0	V-0	HB	HB	HB
Reprise eau < 1 %										x	x
Acides			x								x
Bases		x	x								x
Solvants oxygénés		x	x	x	x		x				
Aromatiques		x		x			x				
Hydrochlorés				x							

* nr : non rompu.

Tableau 10.2 – Polymères techniques (suite).

	Polyesters		Alliages de polymères						
	PBT	PET	mPPO	(PPO-PA)	(PC-pEster)	(PSU-ABS)	(PSU-pEster)	(PSU-PC)	
Semi-cristallin (°C)	225	255			225				
Amorphe (°C)	(60)	(73)	150						
Module (GPa)	2,7	10	2,3	8	2,1	2,1	2,8	2,4	
Résistance rupture (MPa)	80	200	50	115	50	50	124	66	
Choc Izod (kJ/m ²)	6	11 [50]	15 [30]	50	nr*	35	7	8,5	
HDT/A ou Vicat (°C)	67	215	110	90	90	149	169	97	
UL	HB	V-0	HB	HB	HB	V-0	V-0	V-0	
Reprise eau < 1 %	x	x	x		x	x	x	x	
Acides		x	x			x	x	x	
Bases		x	x	x					
Solvants oxygénés	x	x		x		x			
Aromatiques				x					
Hydrochlorés				x					

* nr : non rompu.

Tableau 10.3 – Polymères haute température.

	Polysulfones				PPS	PEEK	PEI	Polyimides	
	PSU	PPSU	PES	PI				nTPI	
Semi-cristallin (°C)					288	234			288
Amorphe (°C)	190-220	220	220-225	220	220	(143)	217	480	(250)
Module (GPa)	2,5	2,6	2,5	2,6	8,6	3,6	11,5	3	2,5
Résistance rupture (MPa)	70	70	83	126	180		180	86	94
Choc Izod (kJ/m ²)	5-7	70	5-7	5-7	7	10	8	4	9
HDT/A ou Vicat (°C)	170	185	200	215	215	170	210	360	240
UL	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Reprise eau < 1 %	x		x			x	x	x	x
Acides	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Bases	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Solvants oxygénés						x	x	x	x
Aromatiques						x	x	x	x
Hydrochlorés						x	x	x	x

Tableau 10.3 – Polymères haute température (suite).

	PAI	PBMI	Polymères fluorés						LCP
			PTFE	FEP	PFA	ETFE	PVDF		
Semi-cristallin (°C)			327	260	310	265	172	280/335	
Amorphe (°C)	275	300					(-38)		
Module (GPa)	4,9	2,3	0,75				2,3	9,7	
Résistance rupture (MPa)	117	40	40	30	30	46	45	165/130	
Choc Izod (kJ/m ²)	14	1,5	16				6-40	9,7/12	
HDT/A ou Vicat (°C)	278	300					110	168/260	
UL	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0		V-0	
Reprise eau < 1 %			x	x	x	x	x	x	
Acides	x	x	x	x	x	x	x	x	
Bases			x	x	x	x	(x)	x	
Solvants oxygénés	x	x	x	x	x	x	x	x	
Aromatiques	x	x	x	x	x	x	x	x	
Hydrochlorés	x	x	x	x	x	x	x	x	

10.3.3 Critères retenus pour les élastomères

Pour le comportement mécanique des élastomères, l'accent est mis non seulement sur le module et la résistance à la rupture mais aussi sur la résistance au déchirement, à l'abrasion et à la fatigue. Le rebondissement est aussi à prendre en compte. La température au-dessous de laquelle l'élastomère n'a plus la souplesse requise est très importante, la tenue au froid est donc un facteur plus important que pour un « plastique ».

La présence de liaisons insaturées dans la formule chimique de beaucoup d'élastomères rend essentielle l'étude de la conservation des propriétés dans le temps lors de l'exposition à la chaleur, à la lumière et à l'ozone.

La réticulation de beaucoup d'élastomères n'exclut pas le gonflement du réseau en présence de solvants organiques. On évaluera donc, en plus de la tenue aux acides et aux bases, la tenue aux solvants types : aliphatiques, aromatiques, oxygénés (éthers, alcools, eau). L'imperméabilité aux gaz est à connaître pour beaucoup d'usages types des élastomères.

Comme pour les autres matériaux polymères, on s'intéressera aux propriétés électriques et à la tenue au feu, mais aussi à la conductibilité thermique, à l'alimentarité des formules, etc.

Dans le tableau 10.4, les types d'élastomères sont notés de 0 à 5 pour les différents critères envisagés, 5 signifiant « excellent » et 0, « mauvais ».

Tableau 10.4 – Élastomères.

	NR-IR	SBR	IIR-XIIR	CR	NBR	NBR/PVC	HNBR	EPM-EPDM	CM	CSM
Propriétés mécaniques										
Résistance à la rupture	5	4	2	4	4	4	5	3-4	3	3
Résistance au déchirement	5	3	3	4	3	3	5	3	3	3
Résistance à l'abrasion	5	4	2	4	3	3	5	3	3	2
Résistance à la fatigue	5	4	3	4	3	2	4	3	3	3
Vieillessement :										
à la chaleur	1	2	4	3	3	3	5	4	4	3
à l'ozone	0	0	5	4-5	0	5	5	5	5	5
à la lumière	1	1	4	4	2	2	3	4	5	5
Tenue aux fluides										
Huiles	0	0	0	3	4-5	4-5	4-5	0	3	3
Solvants aliphatiques	0	0	0	3	4-5	4-5	4-5	0	3	3
Solvants aromatiques	0	0	0	2	3-4	3-4	3-4	0	2	2
Solvant oxygénés	3	3	4	0	0	0	0	4-5	1	1
Acides-bases dilués	1	1	5	3	2	2	4	5	5	5
Acides-bases concentrés	0	0	3	2	1	1	3	4	4	4
Absorption d'eau	4	4	4	3	4	4	4	4-5	4	4
Tenue au froid	4	4	3	3	2-3	2-3	3-4	4	4	3
Tenue au feu	0	0	0	4	0	2	0	0	4	4
Imperméabilité aux gaz	3	3	5	3	4-5	4-5	4	3	3	2
Résistivité électrique	4	4	4	2	1	1	1	5	3	3
Rebondissement	5	4	1	4	3	3	3	3-4	2	2

5 : excellent. 4 : très bon. 3 : bon. 2 : moyen. 1 : passable. 0 : mauvais. / : pas d'éléments.

D'après Charles Houdret et Jean-Pierre Queslel, chapitre 28 « Caoutchouc naturel et élastomères » in *Matériaux industriels : matériaux polymères*, Dunod, 2000.

Tableau 10.4 – Élastomères (suite).

	A-CSM	CO	ECO	ACM	AEM	FPM	AU*	EU**	EAM	OT-BOT
Propriétés mécaniques										
Résistance à la rupture	3	3	3	2	2	3	5	5	1	0
Résistance au déchirement	3	2	2	2	2	2	5	5	1	0
Résistance à l'abrasion	2	2	2	1	1	2	5	5	1	0
Résistance à la fatigue	3	2	2	2	2	2	2	2	1	0
Vieillessement :										
à la chaleur	4	3	3	4	4	5	2	2	4	1
à l'ozone	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
à la lumière	5	3	3	4	4	4	3	1	4	/
Tenue aux fluides										
Huiles	3	3	3	4	3	5	3	3	2	5
Solvants aliphatiques	3	4	4	4	3	5	4-5	4-5	2	5
Solvants aromatiques	2	3	3	3	2	5	3-4	3-4	1	5
Solvant oxygénés	1	1	1	0	0	0	0	0	3	1
Acides-bases dilués	5	3	3	3	3	5	1	2	4	/
Acides-bases concentrés	4	2	2	2	2	4	0	1	3	/
Absorption d'eau	4	3	3	4	4	4	2	3	4	/
Tenue au froid	4	4	3	3	2-3	2-3	3-4	4	4	3
Tenue au feu	0	0	0	4	0	2	0	0	4	4
Imperméabilité aux gaz	3	3	5	3	4-5	4-5	4	3	3	2
Résistivité électrique	4	4	4	2	1	1	1	5	3	3
Rebondissement	5	4	1	4	3	3	3	3-4	2	2

5 : excellent. 4 : très bon. 3 : bon. 2 : moyen. 1 : passable. 0 : mauvais. / : pas d'éléments.

* Polyuréthane (polyol = polyester). ** Polyuréthane (polyol = polyéther).

D'après Charles Houdret et Jean-Pierre Quesnel, chapitre 28 « Caoutchouc naturel et élastomères », in *Matériaux industriels : matériaux polymères*, Dunod, 2000.

Tableau 10.4 – Élastomères (suite).

	PNB	Silicones	Silicones fluorés	SBS	SEBS	TPU	EPDM/PP	EPDM/PP-VD	COPE	PEBA
Propriétés mécaniques										
Résistance à la rupture	0	0	0	3-5	3-5	5	2-4	2-4	5	5
Résistance au déchirement	0	0-1	0	3	3	5	4	3	5	5
Résistance à l'abrasion	1	1	1	3	3	5	3	3	5	4
Résistance à la fatigue	1	1	1	2	2	2	1	2	3	3
Vieillessement :										
à la chaleur	1	5	5	1	1	2	1	3	4	4
à l'ozone	0	5	5	3	5	5	5	5	5	5
à la lumière	/	4	4	2	3	2	4	4	4	4
Tenue aux fluides										
Huiles	0	3	5	0	0	3	3	3	4	4
Solvants aliphatiques	0	3	5	0	0	3	3	3	4	4
Solvants aromatiques	0	2	5	0	0	2	2	2	3	3
Solvant oxygénés	/	1	1	4	4	0	4	5	2	2
Acides-bases dilués	/	5	5	4	4	2	5	5	1	2
Acides-bases concentrés	/	4	4	3	3	1	4	4	0	1
Absorption d'eau	/	5	5	4	4	2-3	4	4	4	4
Tenue au froid	3	5	5	5	4	4	4	4	4	4
Tenue au feu	0	5	5	0	0	0	0	0	0	0
Imperméabilité aux gaz	/	2	2	3	3	4	3	3	2	3
Résistivité électrique	/	5	5	4	4	2	5	5	2-3	2-3
Rebondissement	0	4	4	3	1	3	1	2	1	1

5 : excellent. 4 : très bon. 3 : bon. 2 : moyen. 1 : passable. 0 : mauvais. / : pas d'éléments.

D'après Charles Houdret et Jean-Pierre Queslej, chapitre 28 « Caoutchouc naturel et élastomères » in *Matériaux industriels : matériaux polymères*, Dunod, 2000.

INDEX ALPHABÉTIQUE

Numériques

5VB 167

A

alliage 25, 161, 164

alloy 25

amorphes 226

Arrhenius (loi) 28, 76

atactique 12

Avrami-Evans (théorie) 21

B

biphénol 174

bisphénol 120, 153

bivis 79

blend 25

Boltzmann (principe) 34

bouteilles 81

C

calandrage 85

caprolactame 135

chaîne macromoléculaire

17

déploiement 18

pelote 17

chambre OSU 74

charges 42, 63, 68

Charpy (essai) 56

cheminement de l'arc

électrique 69

chill roll 80, 171

coil coating 131

cold flow 35

combustion 47

compactage 83, 90

compatibilité 95

complaisance 38

comportement newtonien

76

conductibilité thermique

63

Considère (construction)

53

contrainte

normale 77

résiduelle 90

copolymères 6

courbe maîtresse 31, 38

C_p 37

cristallisation 19

cristaux liquides (LCP)

22, 174

D

DDM 124

déchets 91

déploiement 18

dioxines 114

direct gazing (procédé)

109

DSC 36

ductilité 41, 44

durcissement 52

E

ébonite 35

élastomères 227

emballage 103

enchevêtrement 15

étriage 20, 50

films 88

expansion thermique 17

extrusion 77

réactive 95

F

fatigue 45, 59

FEP 191, 202

feu 71

fibres 43

Fick (loi) 67
filage 86, 105
filière 80, 88
films 106
fissuration sous contrainte
65, 103, 144, 154, 170
fluage 38, 59
fracture 58
fusion 19, 24

G

gel-coat 118
gonflement 77

H

HDT (essai) 61
HIPS 108
homopolymère 6
humidité 63

I

indice de viscosité 66
injection 83
isotactique 12
Izod (essai) 56

K

Kapton 190
Kelvin-Voigt (modèle) 33
Kevlar 23, 122

L

lamelles 21
latex 76
LCP 24, 174
LOI 73
longueur de persistance 23
lyotropes 23

M

Maxwell 76
modèle 33
mélamine 130
mélange 25
melt blown (procédé) 107
métallocène 102, 105
micelles frangées 21
 M_n 13
modèles mécaniques 33
modélisation 87
module complexe 28
monomère 6
 M_w 13

N

nanoparticules 44
nématique 22
noirs de carbone 44
non-tissés 107

O

ordre cristallin 18
orientations 24

P

paraffines 19
PCT 160
pelote 17, 65
peptisation 208
perméabilité 67
permittivité 69
plastifiants 33, 45
plastification 78
plastisols 113, 114
plateau dynamique 31
plaxage 109
Poisson (coefficient) 50
polyacétal 9
polyamides 47

polybutadiène 11
polydiènes 10
polyéthylène 10, 19, 101
polyisoprène 11
polymères
amorphes 16
semi-cristallins 18
polymolécularité 14
polyoléfines 9
polypropylène 11, 19, 27,
41
polystyrène 46, 47, 108
polyvinyliques 9
propriétés
diélectriques 22
mécaniques 22, 49
renforcement au
choc 27, 44
résilience 21
optiques 62
PTT 160
PVC 21, 42, 45, 62
pyrolyse 96

R

radicalaire contrôlée 116
recouvrance 54
recyclage 92
renforcement au choc 44
résistance chimique 70
réticulation 16
rigidité diélectrique 69
RIM 119
rotomoulage 86
RRIM 119

S

semi-cristallins 225
silices 44
silicones 68
slush moulding 113

solubilité 64
solvolyse 96
spectres mécaniques 29
sphérolite 21
stress cracking voir
 fissuration
striction 52, 54
syndiotactique 12

T

tan δ 28
temps de relaxation 32
temps/température 30

T_g 17, 36
thermodurcissables 15,
 226
thermoformage 86
thermoplastiques 15
thermotropes 22
transition
 sous-vitreuse 22, 40,
 45, 60
 vitreuse 17, 60

U

UHMW-PE 45

UL 94 (tests) 73
uréthane 125

V

valorisation économique
 96
Vicat (essai) 60
vieillessement physique 36
viscoélasticité 28, 76
viscosité 14, 65, 75, 76
vulcanisation 16, 35

INDEX DES PRODUITS

ABS	copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène	110
ACM, AEM	élastomères acryliques	213
aPP	polypropylène atactique	105
biphénol		174
bisphénol		120
BMC	bulk molding compound	119
caprolactame		135
CM	polyéthylène chloré	212
CO, ECO	élastomères d'épichlorhydrine	213
CR	polychloroprène	210
CSM	polyéthylène chlorosulfoné	212
CTBN	polybutadiène α - ω carboxylé	121
DDM	diamino-diphényl-méthane	123
DGEBA	diglycidyléther de bisphenol A	121
EAM ou EVA	copolymère éthylène-acétate de vinyle	215
EPDM	élastomère éthylène/propylène/diène	105, 106, 211
époxy	voir DGEBA	
EPR	élastomère éthylène/propylène	105
ETFE	copolymère éthylène-perfluoroéthylène	202
FEP	perfluoro-éthylène/propylène	191, 202
FPM	élastomères fluorés	214
HDPE ou PEhd	polyéthylène haute densité	102
HIPS	polystyrène choc (high impact PS)	108
HNBR	NBR hydrogéné	211
IIR, XIIR	caoutchoucs butyle	209
iPP	polypropylène isotactique	105
IR	polyisoprène	208
Kapton	(film polyimide)	190

Kevlar	téréphtalate de p.phénylène-diamine (aramide)	122
LCP	polymère cristal liquide	174
LDPE ou PEbd	polyéthylène basse densité	101
LLDPE ou PEbdl	polyéthylène basse densité linéaire	101
MBS	copolymère méthacrylate-butadiène-styrène	62
MDPE ou PEmd	polyéthylène moyenne densité	90
MF	résine mélamine-formol (aminoplaste)	130
mPEhd	PEhd catalyse métallocène	102
mPEtbdl	PEtbdl catalyse métallocène	102
MXD-6	poly(métaxylyène-adipamide) (semi-aromatique)	141
NBR	caoutchouc nitrile (acrylonitrile/butadiène)	210
novolaque		128
NR	caoutchouc naturel	208
OT, BOT	polysulfures (Thiokol)	216
PA	polyamide	133
PA 11, 12	polyamides 11, 12	137
PA 46	polyamide 46	145
PA 6, 66, 610, 612	polyamides 6, 66, 610, 612	134
PA 6/6T	polyamide semi-aromatique	141
PAI	polyamide-imide	185
PBMI	polybismaléimide	122
PBT ou PEbT	polybutylène téréphtalate	160
PC	polycarbonate	153
PCT	poly(diméthylène cyclohexyle téréphtalate)	160
PE	polyéthylène	101
PE UHMW	polyéthylène de très haute masse molaire	102
PEBA	polyéther-bloc-amide	148
PEEK	polyéther-éther-cétone	178
PEI	polyétherimide	182
PEN	polyéthylène naphthoate	160
PES	polyéthersulfone	169
PET ou PETP	polyéthylène téréphtalate	160
PF	résine phénol-formol (phénoplaste)	128
PFA	perfluoro-propyl/vinyléther	202
PI	polyimide	169, 192
PMMA	polyméthylméthacrylate	115
PNB	polynorbornène	215
POM	polyoxyde de méthylène ou polyacétal	155
PP	polypropylène	105
PPA	polyphénylamide	141
PPE	polyphénylène-éther	151

PPO	alliage PPE/PS	151
PPS	polysulfure de phénylène	172
PPSU	polyphénylènesulfone	169
PS	polystyrène	109
PSE	polystyrène expansible	110
PSU	polysulfone	169
PTFE	polytétrafluoréthylène (Téflon)	196, 201
PTT	poly(triméthylène téréphtalate)	160
PUR	polyuréthane	125
PVC	polychlorure de vinyle	112
PVCC	polychlorure de vinyle surchloré	112
PVDC	polychlorure de vinylidène	112
PVDF	polyfluorure de vinylidène	203
résole		128
RIM	reaction injection molding	119
RRIM	reinforced reaction injection molding	119
SAN	copolymère styrène-acrylonitrile	110
SBR	caoutchouc styrène-butadiène	209
silicones	polysiloxanes	216
SMC	sheet moulding compound	119
sPP	polypropylène syndiotactique	105
TDI	toluène diisocyanate	127
TPE	élastomère thermoplastique	217
TPU	élastomère de polyuréthane	218
UF	résine urée-formol (aminoplaste)	130
UP	polyester insaturé	117
VC/VAC	copolymère chloro-acétate de vinyle	112
VLDPE ou PEtbdl	polyéthylène très basse densité linéaire	102

