

République Algérienne Démocratiques et Populaire
Ministère de l'Enseignements Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbas
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة جيلالي ليابس - سيديلعباس
كلية التكنولوجيا
قسم الهندسة الميكانيكية

Polycopié pédagogique

Polymères

(Cours et travaux dirigés avec corrections)

Cours destiné aux étudiants :

Filière : Génie Mécanique

Option : Génie des matériaux

Parcours : Licence

Semestre : S6

Unité d'enseignement : UEF 3.2.1

Polycopié préparée et enseignée par :

D^r. METEHRI Aicha

Année universitaire 2024/2025

Avant – propos

Le présent document est destiné aux étudiants de la formation de licence (LMD) filière Génie des matériaux, dans le cadre du programme officiel.

L'objectif attendu de ce cours, est que l'étudiant doit avoir toutes les informations sur les matières plastiques et plus précisément les matériaux polymères, qui a gagné une importance extrême dans notre vie quotidienne. Il faut aider l'étudiant à se maîtriser les notions fondamentales de cette nouvelle classe des matériaux, la composition, la morphologie et la classification des différents types de polymères, ainsi que de lui donner un aperçu sur les caractéristiques principales de ces matériaux. Enfin, les principales techniques de mise en œuvre des matériaux plastiques.

Ce polycopié constitue une référence pédagogique qui a été réalisée dans le but de garantir un enseignement relativement uniforme et cohérent, et dans un but didactique, pour tenter d'identifier les idées essentielles, ainsi que les connaissances pratiques assignées à ce module.

Dr : METEHRI Aicha

Table des matières

Avant-propos

Chapitre I : Structure des polymères et leurs classifications

Notions fondamentaux sur les polymères.....	1
I.1. Définitions.....	1
I.2. Polymères thermoplastiques, thermodurcissables.....	2
I.2.1. Une résine thermoplastique.....	2
I.2.2. Une résine thermodurcissable.....	3
I. 2.3. Élastomères.....	4
I.3. Caractéristiques et usage des thermoplastiques (polymères d'addition).....	5
I.4. Caractéristiques des quelques thermodurcissables.....	8
I.5. Stabilisation des polymères.....	8
I.5.1. Lubrifiants.....	8
I.5.2. Plastifiants.....	8
I.5.3. Charges.....	9
I.5.4. Pigments.....	9
I.5.5. Stabilisants.....	9
I. 6. Nature et structure des polymères.....	9
I. 6.1. Polymères linéaires.....	10
I.6.2. Polymères ramifiés	10
I. 6.3. Polymères réticulés.....	11
I. 7. Polymères amorphes et polymères cristallisés.....	11
I. 7.1. Structure cristalline.....	11
I.7.2. Matériaux amorphes.....	11
I. 8. Polymérisation.....	12
I. 8.1. Polyaddition.....	12
I. 8.2. Polycondensation.....	13
I.9. Macromolécule.....	14
I.9.1. Liaisons chimiques.....	14
I.9.2. Liaisons physiques.....	15
I.10. Cristallisation d'un polymère.....	15
I.10.1. Cristallisation pendant la solidification de la masse fondue.....	16
I.11. Masses molaires moyennes.....	17
I.11. 1. Définition des grandeurs moyennes.....	18

I.11.2. Polymolécularité : indice de polymère où indice d'hétérogénéité.....	19
I.12. Classification des polymères.....	19
I.12.1. Selon leur origine.....	19
I.12.2. Selon leur constitution.....	20
I.12.2.1. Les homopolymères.....	20
I.12.2.2. Les copolymères.....	20
I.12.3. Selon les propriétés thermiques.....	24
I.12.4. Selon l'ordre moléculaire.....	24
I.13. Les polymères naturels.....	24

Chapitre II : Propriétés mécaniques des polymères

II.1. Introduction.....	25
II.2. Transitions de phases majeures dans les polymères.....	25
II.3. La masse volumique.....	28
II.4. Sensibilité du module à la température et au temps.....	28
II.5. Le volume libre.....	30
II.6. Paramètres influençant la valeur de température de transition vitreuse.....	30
II.6.1. Masse molaire.....	30
II.6.2. La rigidité des chaînes moléculaires.....	30
II.6.3. Le volume libre de polymères.....	31
II.6.4. Les forces d'attractions entre les molécules.....	31
II.6.5. La mobilité interne des chaînes.....	31
II.7. Le fluage.....	31
II.8. Principe d'équivalence temps- température.....	33
II.8. 1. Equation d'Arrhenius.....	33
II.8. 2. Equation de Doolittle.....	33
II.8. 3. L'équation WLF.....	34
II.9. Le caractère viscoélastique des polymères.....	36
II.10. Intérêt de la viscoélasticité.....	36
II.10.1. Les modèles rhéologiques.....	36
II.10.2. Modèles mécaniques du comportement viscoélastique.....	38
II.11. Fluage viscoélastique.....	38
II.12. Diagrammes Contraintes / Déformations.....	40

Chapitre III : Mise en forme des matériaux plastiques

III.1. Introduction.....	46
III.2. Différents procédés de mise en forme des matériaux plastiques.....	46
III.2.1. Extrusion.....	46
III.2.2. Injection par moulage.....	47
III.3. Autres méthodes de mise en forme des polymères.....	56
III.3.1. Thermoformage.....	56
III.3.2. Le Rotomoulage.....	62
III.3.3. Le calandrage.....	64
III.3.4. Extrusion-soufflage et injection-soufflage.....	65
III.3.5. Extrusion-soufflage	66
III.3.6. Injection-soufflage.....	68
III.3.7. Extrusion gonflage (gaine).....	69
III.3.8. Moulage par compression.....	72
III.3.9. Moulage par transfert.....	74
III.4. Vidéos sur les procédés de mise en forme des matières plastiques.....	75
Travaux dirigés avec corrections.....	76
Références bibliographiques.....	92

*CHAPITRE I : Structure des polymères et leurs
classifications*

Notions fondamentaux sur les polymères

-Historique : Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'Homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie au début du 19^e siècle. Le terme « polymère » est utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 et la production de la Bakélite en 1910 figurent parmi les premières applications industrielles. Mais il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

I.1. Définitions

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère (voir Fig. I.1).

Polymère = plusieurs « mère »

Monomère : un seul « mère »

-Molécule de faible masse moléculaire

-Capable de s'enchaîner par liens covalents pour former une macromolécule.

(Homo-) polymère = macromolécule répétition d'une seule et même unité structurale.

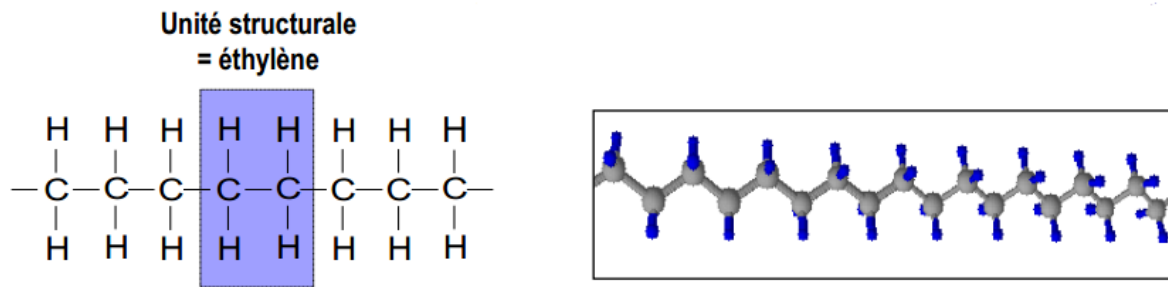


Fig. I.1 : Macromolécule de polyéthylène.

I.2. Polymères thermoplastiques, thermodurcissables

Dans le cadre des résines constituées de macromolécules pour réaliser des matières plastiques, deux types de comportement très différents sont décrits en fonction de la nature et de la structure des polymères les constituant :

I.2.1. Une résine thermoplastique

Ce sont, de loin, les matières plastiques les plus intéressantes pour l'installateur. Les thermoplastiques ramollissent après chaque échauffement et durcissent après chaque refroidissement. Ils sont d'autant plus durs que leur température est faible; certains sont même aussi cassants que le verre. A l'état malléable, on peut les façonner à moindre frais et moindre effort; il suffit de les laisser refroidir dans la forme voulue pour qu'ils la conservent.

Si on les chauffe une nouvelle fois (Fig. I.2), ils reprennent automatiquement leur état initial. Les températures de ramollissement sont assez basses: entre 100 et 300 °C. Les thermoplastiques sont d'autant moins rigides que la température est élevée.

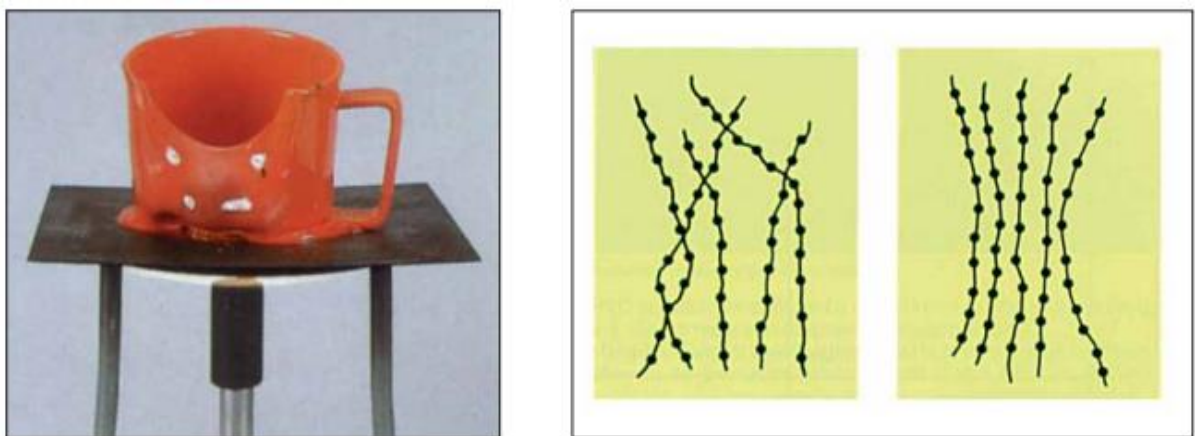


Fig. I. 2 : Exemple d'un polymère thermoplastique.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

Les thermoplastiques se subdivisent en deux classes, à savoir les semi-cristallins et les amorphes.

Une partie des macromolécules appartient donc à une ou plusieurs cristallites, mais aussi à la phase amorphe voisine. Il est à noter que ces structures ordonnées améliorent considérablement les propriétés mécaniques de ces thermoplastiques.

Les polymères thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés. Ces monomères constituent le motif de base qui, répété plusieurs fois, forme ainsi la chaîne polymère. La chaîne élémentaire qui constitue la majorité des thermoplastiques vinyliques est sous forme d'un axe carbone-carbone. **Ce sont les radicaux ou ramifications** qui changent en fonction des différentes familles des thermoplastiques

Le Tableau I.1 donne quelques propriétés de certains thermoplastiques usuels.

Polymère	T _G (°C)	T _F (°C)	ρ (-)	σ _t (MPa)	E (GPa)	α _d à 20°C (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
PP	5	165	0.92	30	1.2	9
HDPE	-100	134	0.95	28	1.1	3.4-4.0
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9	1.6-7.7
PS	90-100	-	1.05	55	3.2	1.8-2.4
PET	70	255-265	1.30	47	2.6	-
ABS	90-120	-	1.05	50	2.5	-
PMMA	100	-	1.18	72-80	3.3	1.6-2.8

Tableau I. 1 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants.

I.2.2. Une résine thermodurcissable

Ce terme est, lui aussi, dérivé du grec ancien « thermos » qui signifie de la chaleur. Les matières plastiques thermodurcissables (Fig. I.3) durcissent donc après échauffement.

Dans la définition des matières plastiques, nous disions qu'un façonnage plastique se produit à tout le moins une fois. Et telle est la propriété des thermodurcissables: lors du façonnage, ils ramollissent, deviennent parfois presque liquides, et sont mis en forme; après refroidissement, cette forme devient rigide et assez dure. Autre caractéristique: après tout échauffement ultérieur, ils ne peuvent plus être rendus malléables. Vous aurez tout de suite compris qu'en matière de tuyaux, les matières plastiques thermodurcissables ne sont pas vraiment appropriées. Elles sont toutefois utilisées comme conduites de refoulement dans le secteur chimique, qui exigent non seulement une résistance chimique élevée mais également une bonne résistance à la pression.

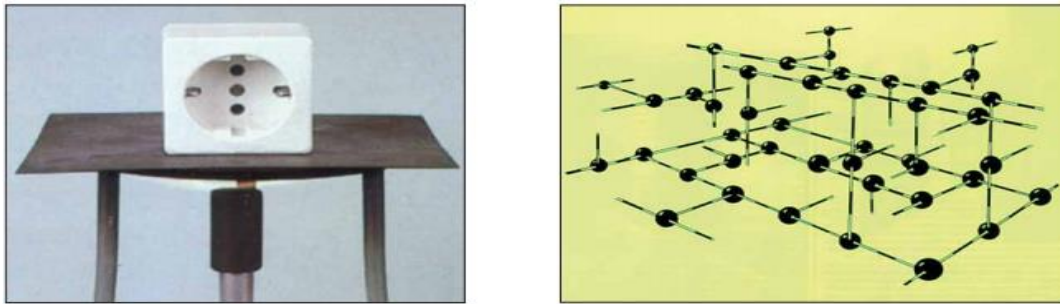


Fig. I. 3 : Exemple d'un polymère thermodurcissable.

Leur mise en œuvre, à haute température ou avec un agent durcisseur, représente un élément clé de la réticulation. En effet, la température, l'humidité et le temps affectent beaucoup la qualité des liaisons créées par réticulation. La formation d'un réseau tridimensionnel amorphe et irréversible s'en suit par la réticulation chimique. Il est important aussi de noter que l'humidité doit être prise en compte, bien que les effets de cette dernière diminuent avec l'augmentation de la température. Le Tableau I.2 dresse une liste des exemples de résines thermodurcissables et leurs caractéristiques mécaniques et thermiques.

Résine	ρ (-)	E (GPa)	G (MPa)	ν (-)	σ_r (MPa)	T_{max} (°C)	α_d ($10^{-5} K^{-1}$)
PP	1.2	4.5	1600	0.4	130	90-200	0.3-1.6
HDPE	1.3	3	1100	0.4	70	120-200	1.0-2.3
PVC	1.1	0.7-7			30	100	-
PS	1.2	4	1400	0.4	80	60-200	0.4-1.6
PET	1.2-1.5	6-10	-	-	40-80	140	0.7-1.1
ABS	1.1-1.3	3-4	-	0.36	35-60	80-300	-
PMMA	1.24	-	-	-	-	230	-

Tableau I. 2 : Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus communes.

I. 2.3. Élastomères

Il s'agit du nom générique de tous les types de caoutchouc et matériaux caoutchouteux. Les caoutchoucs sont dans l'ensemble assez souples et servent donc à la confection de tuyaux flexibles. Les élastomères sont très utiles comme éléments de conduites et structures: garnitures, joints d'étanchéité, joints toriques.

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés :

Autrement dit que les élastomères, également connus sous le nom de caoutchoucs, sont des polymères qui possèdent des propriétés élastiques. Leur structure est formée de longues chaînes

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

moléculaires ramifiées, ce qui leur permet de se déformer sous contrainte et de retrouver leur forme initiale une fois la contrainte supprimée (Fig. I.4).

La spécificité des élastomères réside dans leur capacité à subir de grandes déformations réversibles sans se rompre. Cela est dû à la présence de ponts chimiques entre les chaînes moléculaires, qui agissent comme des points d'ancrage et permettent aux chaînes de glisser les unes par rapport aux autres.

Les ponts dans les élastomères jouent un rôle crucial dans leurs propriétés élastiques. Ils limitent la mobilité des chaînes moléculaires et empêchent la rupture des liaisons lors de la déformation, ce qui permet aux élastomères de retrouver leur forme initiale après avoir été étirés.

Il existe plusieurs types d'élastomères, tels que le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique, le silicone, le polyuréthane, etc. Chaque type d'élastomère possède des propriétés spécifiques en fonction de sa composition chimique et de sa structure moléculaire.

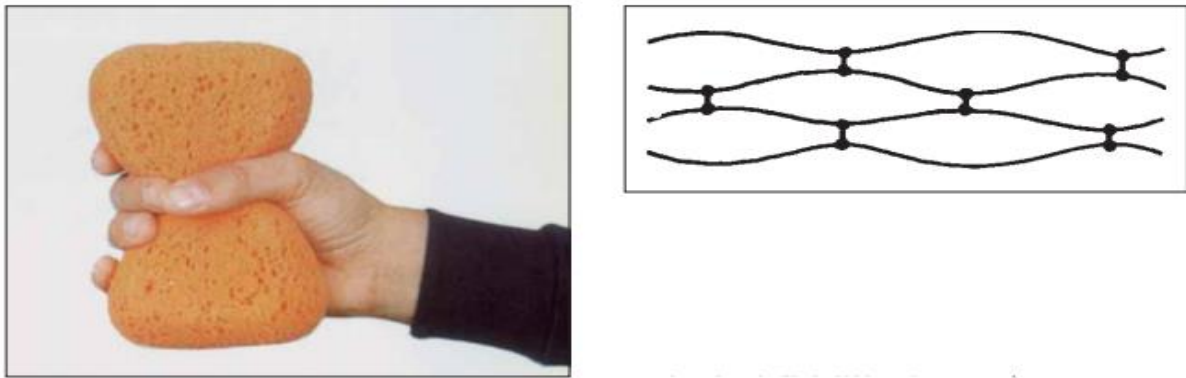


Fig. I. 4 : Exemple d'un élastomère.

I.3. Caractéristiques et usage des thermoplastiques (polymères d'addition)

1- Polyéthylène (PE)

Caractéristiques : Translucide, inerte, facile à manier, résistant au froid. On distingue deux familles:

- le PEBD (polyéthylène basse densité) bonne résistance chimique, olfactivement, gustativement et chimiquement neutre, facilement transformé et soudé.
- le PEHD (polyéthylène haute densité)

Usages : Utilisé dans la moitié des emballages plastiques et dans les domaines les plus divers.

PEBD : produits souples : sacs, films, sachets, bidons, récipients et bouteilles souples (sauces, shampoing, crèmes ...)

PEHD : objets rigides (bouteilles, flacons, bacs poubelles, tuyaux, jouets, ustensiles ménagers, boîtes de conservation, sacs plastiques.

Monomère M	Polymère P	Nom
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \text{éthylène} \end{array} $	$ \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n $	Polyéthylène PE

2- Polypropylène (PP)

Caractéristiques : Très facile à colorer. N'absorbe pas l'eau. Aspect brillant et résistant à la température (160°C). Difficile à recycler surtout s'il est imprimé.

Usages : Pièces moulées d'équipements automobiles (parechocs, tableaux de bord, ...), mobilier de jardin, Film d'emballage, bouteilles rigides, boîtes alimentaires résistantes à la température du lave-vaisselle. Fibres de tapis, moquettes, cordes, ficelles

Monomère M	Polymère P	Nom
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{propylène} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \end{array} $	Polypropylène PP

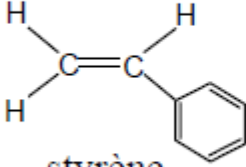
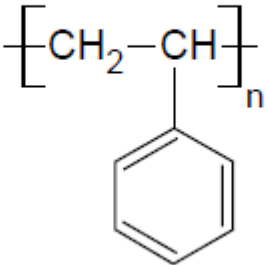
3- Polystyrène (PS)

Caractéristiques : Dur et cassant. Trois types:

- polystyrène "cristal" transparent
- polystyrène "choc" (HIPS) ; acrylonitrile butadiène styrène ABS)
- polystyrène expansé (PSE), inflammable et combustible

Usages : Usages variés : mobilier, emballages, jouets, verres plastiques, pots de yaourt, ...

- "cristal": nombreux types de boîtes, boîtiers CD...
- ABS : produits rigides, légers et moulés (bacs à douche...)
- PSE : emballage « anti chocs », isolant thermique

Monomère M	Polymère P	Nom
 <p>styène</p>		Polystyrène PS

4- Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Caractéristiques : Transparent, même avec une très grande épaisseur (jusqu'à 33 cm d'épaisseur); à la différence du verre L'ajout de PMMA dissout permet aux huiles lubrifiantes et fluides hydrauliques de conserver leur liquidité au froid (jusqu'à -100°C !)

Usages : Nom commercial *Plexiglas, Lucite, Altuglas*, Utilisé pour remplacer le verre pour des vitres incassables, les surfaces des baignoires et des éviers, pour les vitres de grands aquariums résistantes à la pression de l'eau... feux arrière et clignotants, hublots d'avion, fibres optiques, enseignes lumineuses...

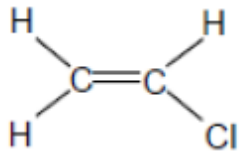
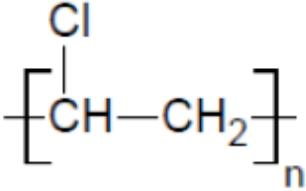
5- Polychlorure de vinyle (PCV)

Caractéristiques : Rigide ou souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore. PVC rigide : aspect lisse et dur.

Usages : Dans l'industrie de l'ameublement, bâtiment, le génie civil et dans l'alimentaire : pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau, emballage alimentaire ...

PVC rigide : utilisé pour les tuyaux de canalisation.

PVC souple: recouvre certains manches de pinces...

Monomère M	Polymère P	Nom
 <p>chlorure de vinyle</p>		Polychlorure de vinyle PVC

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

I.4. Caractéristiques des quelques thermodurcissables

Polyuréthanes (PUR) : Grande diversité de dureté et textures en fonction des associations chimiques de différents monomères (Matelas, sièges de voiture, tableaux de bord, roues de patins à roulettes, chaussures de ski)

Polyesters insaturés : Prix peu élevé, durcissement assez rapide (coques et cabines de bateaux, piscines, carrosseries d'automobiles, Textiles (Dacron, Tergal, Térylène...))

Phénoplastes (PF) : Bonne résistance aux produits chimiques et à la chaleur et électriquement isolantes (téléphones, postes de radio, pour fabriquer les poignées de casserole, de fer à repasser.

Aminoplastes (MF) : Dureté et rigidité exceptionnelles, peu sensibles à l'hydrolyse et à la lumière, résistance à l'abrasion, bonne tenue aux solvants, difficilement inflammables. Peuvent être produits en teintes claires. (Mobilier de cuisine, matériel électrique (interrupteurs, prises de courant

I.5. Stabilisation des polymères

Les polymères de grande diffusion sont instables. Leur instabilité se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machines de transformation ou dans les conditions d'utilisation, sous l'action d'agressions thermiques, lumineuses, ou chimiques qui altèrent leurs propriétés. Ceci implique que tous les efforts doivent être orientés vers l'absorption de cette énergie, pour inhiber ou retarder les réactions responsables de dégradations des polymères.

Les adjuvants spécifiques sont sélectionnés en fonction de :

- *Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments ...) et de leurs permanences.*
- *Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent, et leurs utilisations à long terme (cas des stabilisants, des lubrifiants, etc ...).*

I.5.1. Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé.

I.5.2. Plastifiants

Les plastifiants sont des produits organiques à haut point d'ébullition, ils se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux, comme l'acide phtalique. Le diéthylhexylphtalate (DEHP), mieux connu sous le nom DOP (dioctylphtalate), ils sont ajoutés à la résine à des taux variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

I.5.3. Charges

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques. Les charges les plus répandues sont la craie, le talc et, dans une moindre mesure, l'oxyde de magnésium.

Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement.

I.5.4. Pigments : Substance colorée.

Les pigments sont additionnés aux matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4 %. On peut ainsi obtenir des produits de toutes les couleurs, ils peuvent être :

- Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques).
- Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, etc).
- Des composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, etc).
- Des noirs de carbone.

I.5.5. Stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant

I. 6. Nature et structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être **linéaires**, **ramifiés** ou **réticulés**. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

* C'est une liaison forte, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (348 kJ/mol pour C-C).

Une conséquence importante est qu'un polymère possède intrinsèquement un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.

* C'est une liaison dirigée. Outre une distance de liaison (distance entre atomes liés), il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée :

* L'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation.

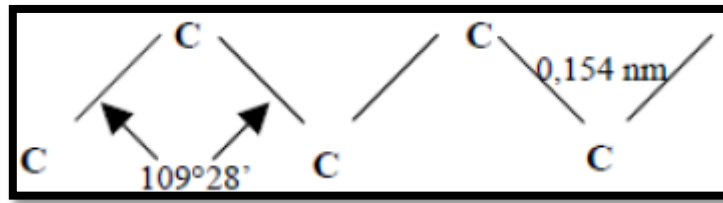


Fig. I. 5 : Structure zig zag de polymère.

I. 6.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires (voir Fig. I. 6) sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse T_g . La Figure I.5 donne différents exemples de polymères linéaires.

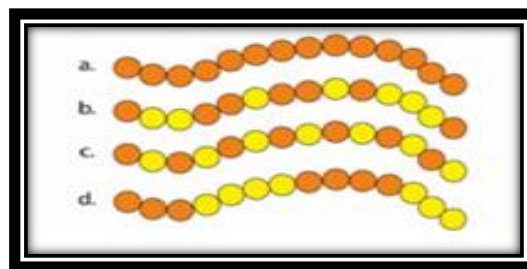


Fig. I.6 : Polymères linéaires.

a) homopolymère, b) copolymère statistique, c) copolymère alterné, d) copolymère séquencé)

I.6.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques (Fig. I.7) peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

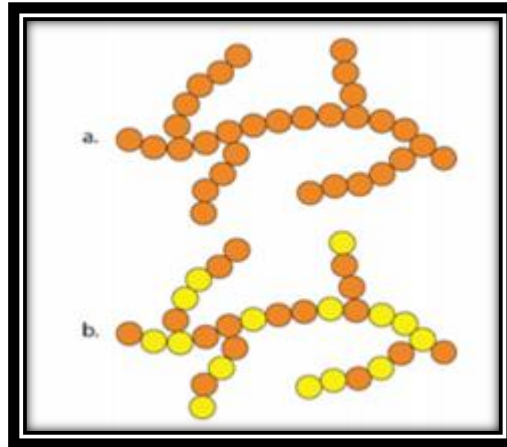


Fig. I. 7 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

I. 6.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau comme montre la Fig. I.8.

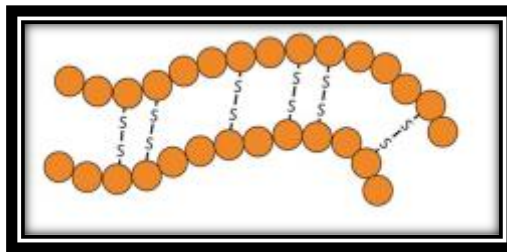


Fig. I. 8 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

I. 7. Polymères amorphes et polymères cristallisés

I. 7.1. Structure cristalline :

- Distribution périodique des atomes ordonnés à grande distance (ordre à longue distance par rapport au rayon atomique)
- Matériaux métalliques, grand nombre de céramiques, polymères semi-cristallins.
- Détermination : par les phénomènes de diffractions (Diffraction X (Bragg), électrons, neutrons)

I.7.2. Matériaux amorphes :

- Dense et peu structurée
- Similaire à celle des liquides
- Certaine périodicité à petite distance (qlq diamètres atomiques, ordre à courte distance)
- Verres minéraux, verres métalliques, polymères

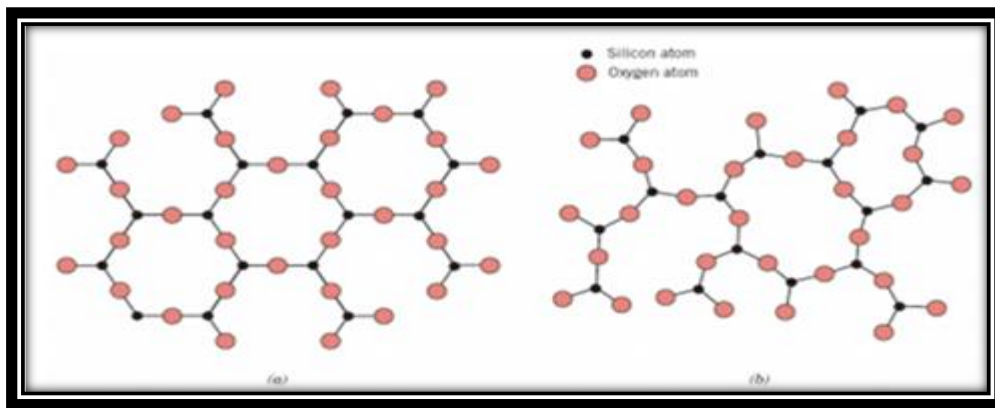


Fig. I.9: Schémas bidimensionnelles : (a) SiO₂ cristallin, (b) SiO₂ amorphe.

I. 8. Polymérisation

Les matières plastiques sont toutes des dérivées du carbone, elles sont donc classées dans les composés organiques.

Pour obtenir un matériau organique présentant les caractéristiques mécaniques utilisables dans l'industrie, il faut constituer des chaînes moléculaires très longues.

Ces chaînes moléculaires seront composées d'une multitude de petites molécules rattachées les unes aux autres par des **liaisons chimiques** : c'est la **polymérisation**.

On les obtient de deux façons différentes :

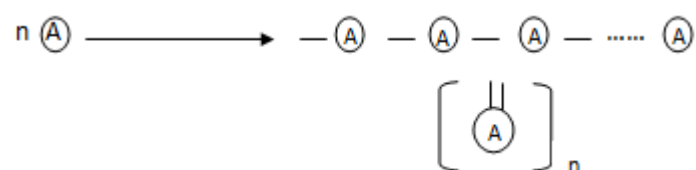
- **Polyaddition** : on additionne les monomères : il n'y a pas de pertes d'atomes.
- **Polycondensation** : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et (le plus souvent) une petite molécule.

I. 8.1. Polyaddition

Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (double liaison) (Exemple : PE, PS, PVC).

On a par exemple le monomère d'alcène A va réagir pour donner de grande chaîne de A, on a dans ce cas juste des liaisons covalente simple.

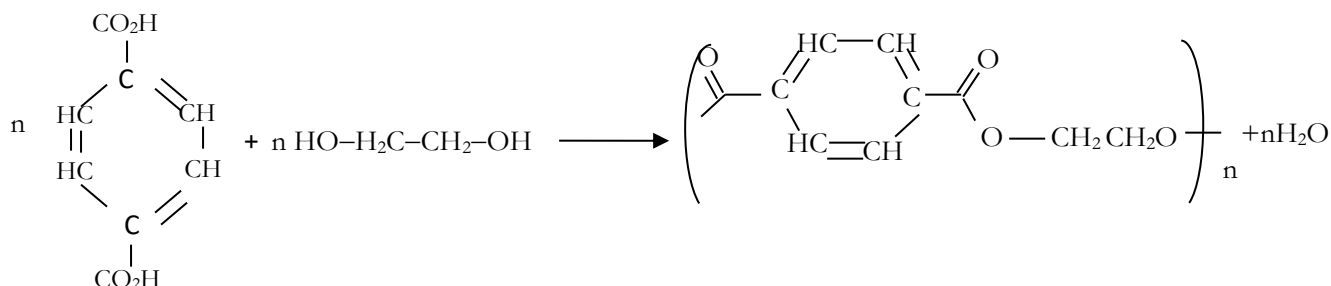
Exemple :



I. 8.2. Polycondensation

C'est une réaction chimique au cours de laquelle de petites molécules organiques possédant des groupements fonctionnels (p. ex. OH, COOH, NH₂, ...) forment une macromolécule par élimination d'une petite molécule inorganique (p. ex. H₂O, HCl, ...)

Exemple : Cette réaction concerne les autres polymères : les polyesters et les polyamides.

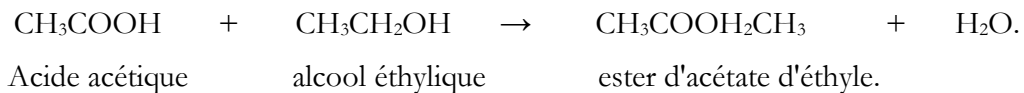


	Monomères	représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	CH₂= CH₂ Éthène ou éthylène	-(CH₂= CH₂)_n-	-sac plastique -sac poubelle -bouteille de produit d'entretien
PS (polystyrène)	 Styrène		-isolant thermique -emballage
PVC (polychlorure de vinyle)	H₂C=CH Cl Chloroéthène ou chlorure de vinyle		-Revêtements de sol
Polyester Exemple : PET (polyéthylène téréphthalate)	2 monomères : un Diacide et un dialcool Diacide : Diol ou dialcool		-Fibres textiles : Tergal -vêtements de sport : Maillot de bain -bouteille d'eau minérale

Tableau I. 3 : Représentation de quelques polymères.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

✓ Synthèse d'un polyester



I.9. Macromolécule

Une macromolécule est une molécule de très grande masse moléculaire, résultant de la polymérisation.

Les liaisons dans les macromolécules (liaisons intramoléculaires) et celles entre les macromolécules peuvent être de type **physique ou chimique**. Les liaisons physiques sont trop faibles par rapport aux liaisons chimiques (les forces de cohésions chimiques sont jusqu'à 10³ fois plus résistantes que les forces de cohésions physiques) (Fig. I.10).

I.9.1. Liaisons chimiques

Les liaisons chimiques, appelées aussi liaisons primaires ou liaisons de covalences, agissent entre les macromolécules d'un polymère, mais aussi, elles réalisent la connexion entre les atomes d'un monomère et la cohésion d'une macromolécule.

a) La covalence d'une liaison est basée sur la tendance des atomes au remplissage complet de leur couche électronique périphérique; il peut y avoir remplissage des couches par contribution électronique de plusieurs atomes, lorsque le nombre d'électrons sur leur couches extérieurs est identique ou supérieur au nombre d'électrons manquant au remplissage complet; deux ou plusieurs électrons sont alors partagés en même temps entre les différents atomes.

Les matières plastiques sont de bons isolants électriques et de mauvais conducteurs thermiques, car leurs électrons sont maintenus de façon relativement forte dans les atomes. En raison de covalences de la liaison, les électrons sont au contraire mobiles dans le cas de liaisons métalliques, d'où la bonne conduction de la chaleur et du courant électrique des métaux, basée sur le flux d'électrons.

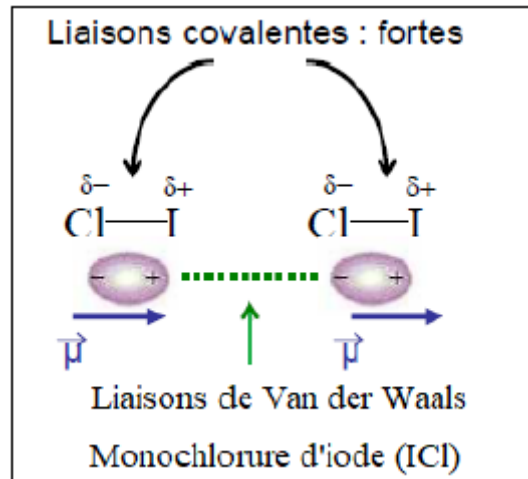


Fig. I.10: Liaison covalente et liaison de Van Der Waals.

I.9.2. Liaisons physiques

Les liaisons physiques sont appelées aussi liaisons secondaires ou interactions moléculaires. Le caractère le plus important est qu'elles sont très sensibles à la chaleur et peuvent être détruites ; aussi par un solvant ou par des sollicitations mécaniques mais d'une façon réversible. Contrairement aux liaisons chimiques, d'où la rupture est plus difficile et qui est irréversible.

L'énergie de liaison physique correspondante s'élève approximativement à 2-20KJ/mol, la distance moyenne entre les macromolécules liées par de telles forces varie de 0,3 à 1 nm. Ces différentes liaisons peuvent être trouvées sous formes : **liaison d'hydrogène** (Fig. I.11), forces dipôle-dipôle, forces d'induction, forces de dispersion. Par addition des trois dernières forces citées, elles constituent la force de **Van Der Waals**.

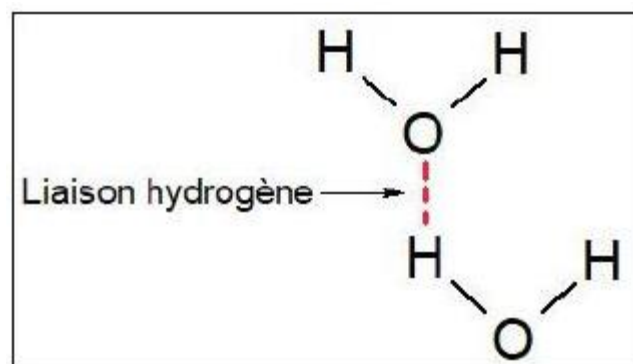


Fig. I.11 : Liaison d'hydrogène.

I.10. Cristallisation d'un polymère

La **cristallisation d'un polymère** est une cristallisation observée dans certains polymères thermoplastiques. Lorsque la masse fondue d'un polymère se solidifie, il se produit un

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

ordonnement partiel des chaînes moléculaires dans ce polymère. À partir des noyaux de cristallisation, les chaînes moléculaires s'empilent sous forme de plis et forment ce que l'on appelle des lamelles. Ce sont les blocs de construction à partir desquelles d'autres unités structurales telles que les sphérulites sont formées. En plus de la solidification, la cristallisation peut également avoir lieu à partir d'une solution ou par étirement.

Des exemples de polymères semi-cristallins sont le polyéthylène linéaire (PE), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polypropylène **isotactique** (iPP).

La formation de cristallites dépend des conditions de refroidissement, des additifs et des charges mélangés au polymère, ainsi que des conditions d'écoulement pendant la solidification.

La cristallisation influence les propriétés optiques, mécaniques, thermiques et chimiques du polymère. Le taux de cristallinité peut être mesuré par diverses méthodes analytiques. Cependant, les propriétés sont déterminées non seulement par le taux de cristallinité, mais aussi par la taille des unités structurales ou l'orientation moléculaire.

I.10.1. Cristallisation pendant la solidification de la masse fondue

Tous les polymères sont constitués de très longues chaînes macromoléculaires. Les polymères thermoplastiques sont caractérisés par le fait qu'ils se ramollissent ou fondent lorsque la température augmente. Dans la masse fondue, les chaînes macromoléculaires sont disposées irrégulièrement sous la forme de pelotes (Figure I.12a). Ces chaînes s'interpénètrent de diverses manières (enchevêtrement). Dans le cas de nombreux polymères thermoplastiques, ce désordre reste sous forme d'une structure amorphe à l'état solide.



Fig. I.12 : Schéma présentant la disposition des chaînes macromoléculaires dans les domaines amorphes et cristallins.

Lorsque la masse fondue d'un polymère semi-cristallin (un sous-groupe des thermoplastiques) est refroidie, les chaînes se déplacent de moins en moins et commencent à s'ordonner (cristallisation). Il s'agit d'une formation de cristallites avec une taille typique de 15-100 nm.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

Dans les polymères semi-cristallins, des parties des chaînes macromoléculaires sont ordonnées les unes par rapport aux autres en parallèle. L'énergie serait plus favorable si les molécules étaient disposées parallèlement sur toute la longueur de la chaîne macromoléculaire. Cependant, étant donné que les chaînes macromoléculaires dans la masse fondue sont présentes sous la forme d'enchevêtrements confus, cet ordre ne peut en réalité être atteint ou ne peut être atteint qu'à très haute pression. Par conséquent, les cristallites se forment à partir de chaînes macromoléculaires repliées (Figure I.12b), qui forment les structures de base d'unités structurales plus grandes, telles que par exemple, des structures lamellaires. L'ordre ne doit pas être considéré comme complet. Il peut être formé de feuilles pliées avec des boucles de différentes dimensions. Les extrémités de la chaîne peuvent également être en désordre. De plus, il est courant qu'une chaîne macromoléculaire fasse partie de deux cristallites. Chaque cristallite est donc constituée de sous-régions ordonnées (cristallines) et désordonnées (amorphes). C'est également la raison pour laquelle, même dans le cas où le polymère n'a pas de régions amorphes visibles macroscopiquement, un matériau polymère peut seulement être appelé semi-cristallin.

I.11. Masses molaires moyennes

Les substances macromoléculaires présentent, à de rares exceptions près, une hétérogénéité considérable de taille et de masse. On n'est plus en présence d'espèces moléculaires bien définies comme en chimie classique, mais de macromolécules qui se distinguent par leur **degré de polymérisation**, nombre de motifs élémentaires enchaînés entre eux. L'échantillon de polymère est **polymoléculaire**. Dans le cas le plus simple d'un homopolymère synthétique linéaire ou ramifié, la diversité de taille des macromolécules s'explique par le comportement cinétique de la réaction de polymérisation et, en particulier, par l'importance des réactions de transfert de chaîne, de terminaison, de greffage, et éventuellement de dégradation. Si la réaction de polymérisation conduit à un réseau tridimensionnel (réticulation), le concept de degré de polymérisation et de masse molaire devient indéfini.

Cette **polymolécularité** intervient en partie dans les différences de propriétés physiques et mécaniques observables sur des échantillons de la même substance macromoléculaire, mais préparés différemment. La caractérisation d'un échantillon polymère nécessite donc, outre la connaissance des valeurs moyennes du degré de polymérisation et de la masse molaire, l'évaluation de l'homogénéité de la substance considérée, c'est-à-dire la détermination de la courbe de distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives.

I.11. 1. Définition des grandeurs moyennes

✚ Moyenne en nombre

La **masse molaire M d'une macromolécule** est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP :

$$M = M_0 DP \quad (I.1)$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son **degré de polymérisation moyen en nombre** \overline{DP}_n , égal au rapport du nombre de motifs élémentaire au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe i espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par:

- Son degré de polymérisation DP_i ,
- Sa masse molaire $M_0 DP_i$,
- Le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

Le **degré de polymérisation moyen en nombre** : est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce i :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs } i}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} \quad (I.2)$$

La **masse molaire moyenne en nombre** est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i se déduit du \overline{DP}_n par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} \quad (I.3)$$

✚ Moyenne en poids

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre N_i , mais au poids p_i de l'espèce i . Le degré de polymérisation moyen en poids \overline{DP}_w se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce i , affectés d'un coefficient égal de polymérisation de chaque espèce i au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum P_i DP_i}{\sum_i P_i} \quad (I.4)$$

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_w par :

$$\overline{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i M_i \left(\frac{P_i}{\sum_i P_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (I.5)$$

I.11.2. Polymolécularité : indice de polymère ou indice d'hétérogénéité

Les masses molaires moyennes, égales dans le cas d'une substance isomoléculaire, s'écartent d'autant plus que l'hétérogénéité du polymère est grande tout en restant dans l'ordre suivant :

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

La valeur de \overline{M}_n est très influencée par les faibles masses M_i tandis que \overline{M}_w et, à fortiori \overline{M}_z et \overline{M}_{z+1} sont dépendantes de la quantité relative de fortes masses M_i . On évalue l'hétérogénéité du polymère par l'indice de polymolécularité I_p , rapport de deux valeurs moyennes, le plus courant :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}, \quad (I.6)$$

Ces indices, égaux à l'unité (1) pour un **polymère** théorique **isomoléculaire** (toutes les chaînes ont la même longueur), varient de **1,01** pour des polymères de distribution très étroite (polymérisation anionique vivante) à **2** pour des **polymères classiques** (polymérisation cationique et radicalaire, polycondensation) et jusqu'à **30** ou **50** pour les polymères dont la polymérisation a lieu avec beaucoup de réactions de transfert.

✓ **Fraction en nombre** : $f_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ (I.7)

✓ **Fraction en masse des macromoléculaires** : $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ (I.8)

✓ **Masse macromoléculaires de la masse molaire M** : $m_i = N_i \cdot M_i$ (I.9)

✓ **Masse totale des macromoléculaires de l'échantillon** : $m = \sum m_i = \sum N_i \cdot M_i$ (I.10)

I.12. Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

I.12.1. Selon leur origine

- **naturel** : (exemples : ADN, Cellulose [Ce biopolymère est le principal constituant de la paroi des cellules végétales, y compris du bois], Amidon [est un glucide (sucre) complexe].

- **artificiel (ou régénérés)** : obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : Acétate de cellulose [Fabriquée à partir de la cellulose du bois ou du coton. **Usage** : Filtres de cigarette, Vernis], méthylcellulose [Fabriquée à partir de la cellulose du bois.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

- **Usage** : est un additif alimentaire E461], galalithe [élaboré à partir du lait. Usage : boutons, bijoux, stylos].

- **synthétique** : préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène).

I.12.2. Selon leur constitution

I.12.2.1. Les homopolymères

Ce sont des polymères composés d'un seul type d'unité répétitive. Dans un homopolymère comme le polypropylène (-CH₂-CHCH₃-)_n, l'enchaînement des unités constitutives peut se faire, localement, de différentes façons (Fig. I.13) : les enchaînements tête à queue assurent la régularité

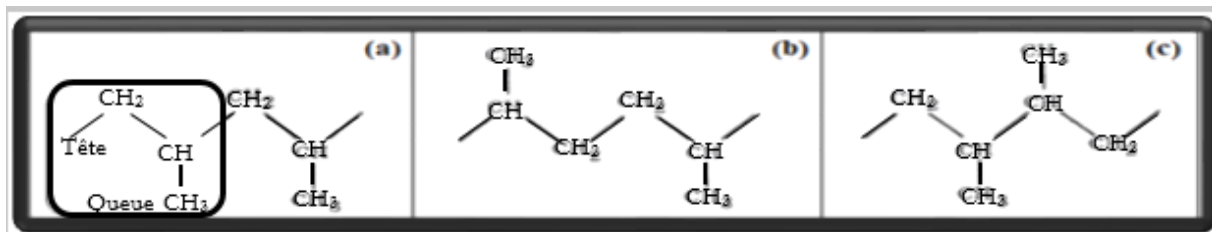


Fig. I. 13 : Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : (a) tête à queue ; (b) tête à tête ; (c) queue à queue.

I.12.2.2. Les copolymères

Ce sont des polymères composés d'au moins deux types d'unités répétitives. Les copolymères (voir Fig. I. 14) peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

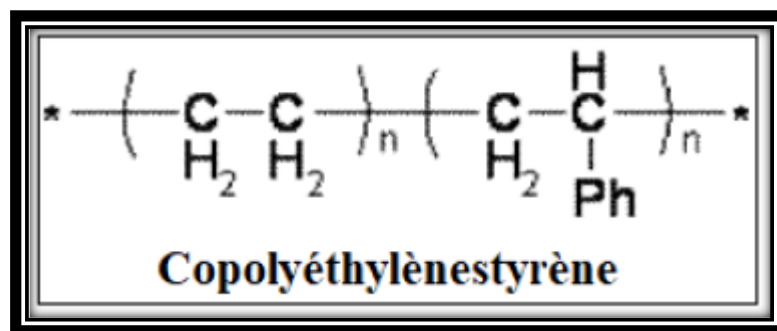


Fig. I.14 : Copolyéthylènestyrène.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

a- Le mode a bloc : les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités :

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-

b- Le mode alterné : Quand les deux monomères alternent sur la chaîne.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

c- le mode greffé : Quand les chaînes de polymère B sont greffées sur une chaîne de polymère A, comme montre la Fig. I. 15.

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

d- Le mode statistique : Quand les deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre.

-A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-

Exemple : copolymère styrène butadiène.

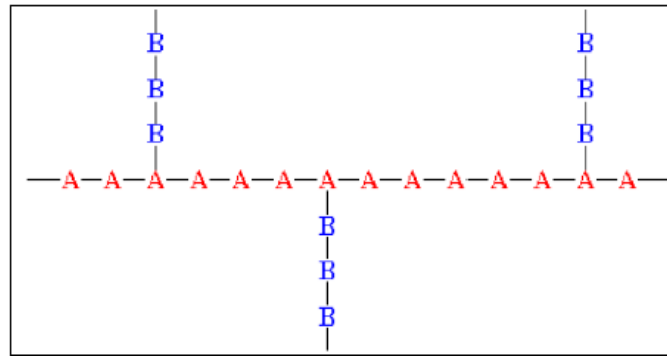


Fig. I.15 : Mode greffé.

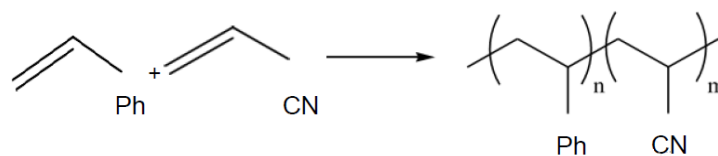
Les copolymères peuvent être préparés soit par copolymérisation (cas du SAN) de plusieurs monomères (copolymères statistiques, alternés ou à blocs), soit par modification chimique (caoutchouc vulcanisé) d'un polymère préformé (copolymère à blocs et greffés).

- **Copolymère SAN: copolymère styrène-acrylonitrile**

Le SAN est par exemple utilisé pour l'emballage alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, la fabrication de pièces pour la construction automobile.

Ce copolymère est obtenu par **copolymérisation radicalaire statistique**.

On peut également former le polymère ABS.



- **ABS=Acrylonitrile-butadiène styrène:** Ils sont obtenus par greffage puis réticulation sur le PB (tronc) du copolymère styrène-acrylonitrile (SAN). Ils sont connus pour leur très grande résistance aux chocs (> à celle du PS choc). SAN confère la rigidité et PB l'élasticité et donc la résistance aux chocs.

- **Le polystyrène choc (PS choc)**

Ce polymère est obtenu à partir de polybutadiène et de styrène monomère.

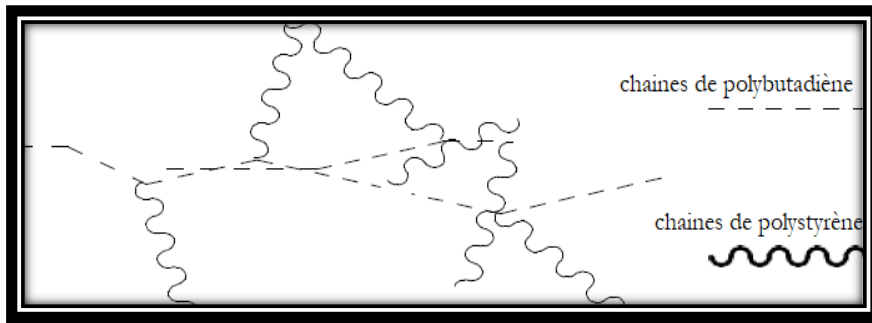


Fig. I.16 : Polystyrène choc.

Il s'agit d'un copolymère greffé, il s'agit donc d'un matériau hétérogène.

✓ **Structure réticulée**

Les structures de ce type sont, en général, préparées à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle comme montre la Fig. I. 17.

Dans ce cas, la mobilité des molécules est limitée, les résines quasi infusibles, insolubles. Cette structure est caractéristique des polymères thermodurcissables.

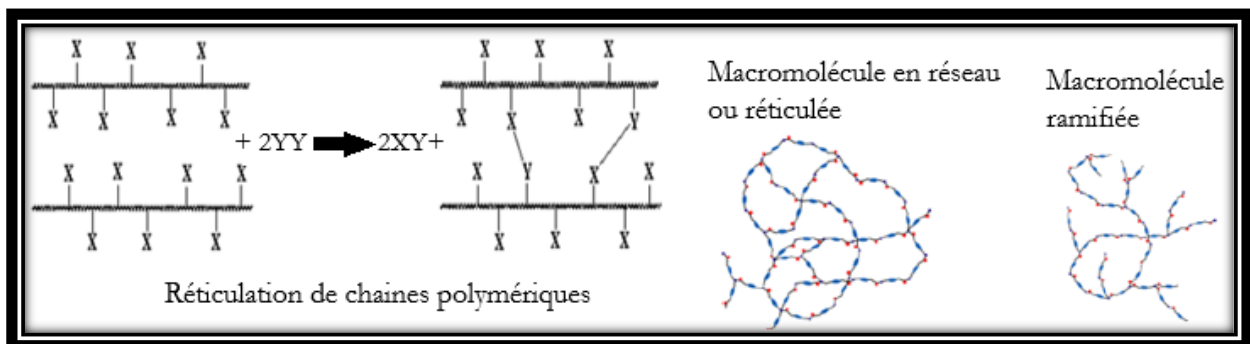


Fig. I.17 : Structure réticulée des copolymères.

✓ **Polymérisation des structures réticulées**

-La polymérisation désigne une réaction chimique, fonction du temps et de la température, conduisant la matrice ou la résine à se solidifier de manière irréversible (valable uniquement pour les thermodurcissables). (Voir la Figure I. 18).

Les stades A, B et C désignent les différents états d'une résine (ou d'un système) thermodurcissable.

Stade "A", la résine de base et le durcisseur ne sont pas mélangés (ou mélangés, ils n'ont pas encore réagi), ils présentent une faible viscosité, une faible masse moléculaire moyenne (monomères dans la résine) et une solubilité totale.

Stade "B", le système (résine + durcisseur) a subi un démarrage de polymérisation (prépolymérisation). Cet état correspond à l'état de gélification dans lequel se trouvent les préimprégnés.

Stade "C", le polymère est réticulé. Il se caractérise par une insolubilité et une infusibilité totales.

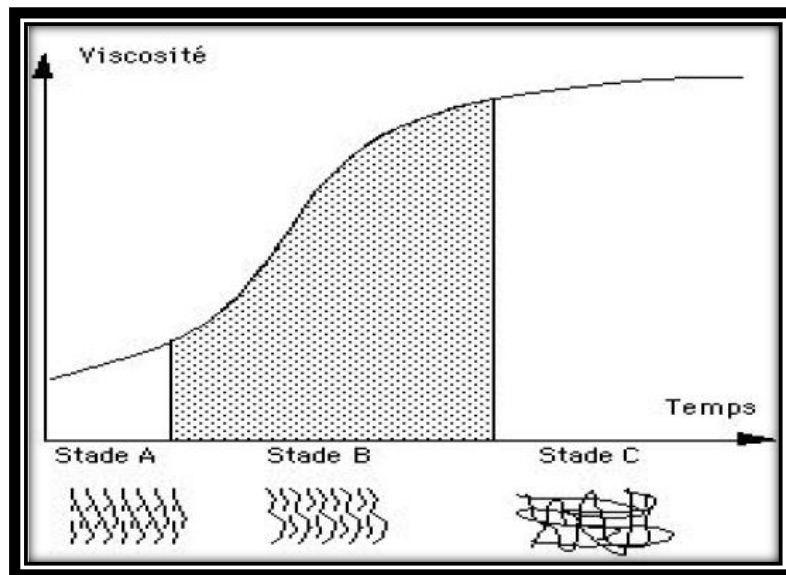
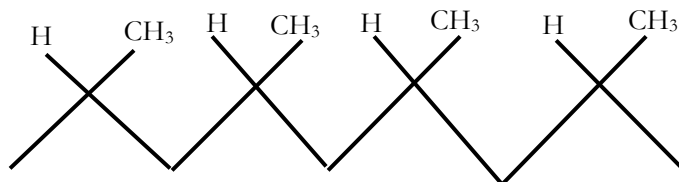


Fig. I.18 : Différents stades de polymérisation d'une résine (thermodurcissable).

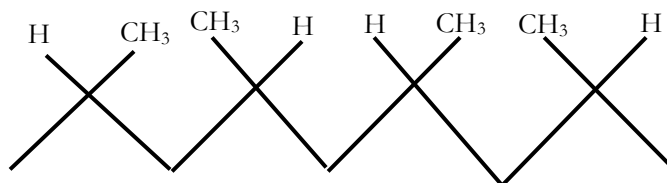
❖ Conformation d'une chaîne de polymère (globale)

1- **Polymère isotactique** : la répartition des substitutions sur les carbones est uniforme le long de la chaîne principale.



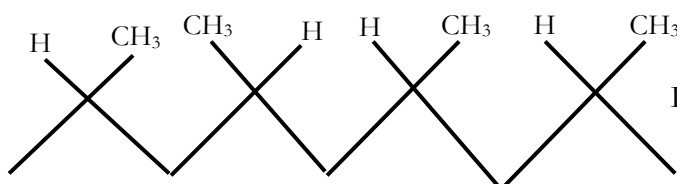
Exemple : PP (Polypropylène) isotactique

2- **Polymère syndiotactique** : la répartition des substitutions sur les carbones est alternativement.



Exemple : PVC (Poly Vinyle de chlorure)

3- **Polymère atactique** : la répartition des substitutions sur les carbones est sans ordre (aléatoire).



Exemple : Radicaux (Cl, F, CH₃, C₂H₅...)

Chapitre I. Structure des polymères et leurs classifications

I.12.3. Selon les propriétés thermiques

Il existe un grand nombre de plastiques aux propriétés différentes, on les classe en trois grandes catégories: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. (Voir les sections présidentes).

I.12.4. Selon l'ordre moléculaire

- Les polymères totalement cristallins n'existent pas.
- Les polymères amorphes sont homogènes d'un point de vue macroscopique semi-cristallins ne sont pas homogènes ils sont opaques sauf si les zones cristallines ont une taille inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible.
- On obtient un polymère amorphe en refroidissant rapidement (tremper) un liquide polymère. C'est un refroidissement lent qui permet d'obtenir les zones cristallines. Celles-ci constituent des nœuds compactes et solides. Les solides cristallins sont moins souples et plus solides que les solides amorphes. L'étirement du polymère pendant la mise en forme et lors du refroidissement peut aussi aider à l'obtention, de zones cristallines. Les polymères amorphes: Dans une extrudeuse à l'état liquide, on leur donne la forme de films. Les chaînes sont entières. Si le refroidissement est suffisamment rapide, les chaînes se figurent dans cette position orientée, avec une meilleure résistance mécanique.

I.13. Les polymères naturels

Qu'est-ce qu'un polymère naturel ? Les polymères naturels sont des macromolécules présentes dans la nature et qui sont essentielles pour de nombreux processus biologiques. **La cellulose** est un polymère naturel qui constitue la paroi des cellules végétales et qui est utilisée dans la fabrication de papier et de textiles. **La lignine** est un autre polymère naturel présent dans les plantes, qui renforce les parois cellulaires et confère aux plantes leur rigidité.

Les protéines sont des polymères naturels composés d'acides aminés comme **l'amidon, la chitine**. Elles jouent un rôle essentiel dans de nombreuses fonctions biologiques, telles que la structure cellulaire, le transport des nutriments et la catalyse des réactions chimiques. Ils sont présents autour de nous dans la nature et dans notre quotidien (élastomères, peintures, isolants, colles, aliments...).

*CHAPITRE II : Propriétés mécaniques des
polymères*

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

II.1. Introduction

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : viscoélastique, viscoplastique, hyper élastique, durcissant, endommageable. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc. Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

II.2. Transitions de phases majeures dans les polymères

Une transition de phase correspond à un changement d'état du polymère induit par un changement de la température comme montre la figure ci-dessous (Fig. II.1).

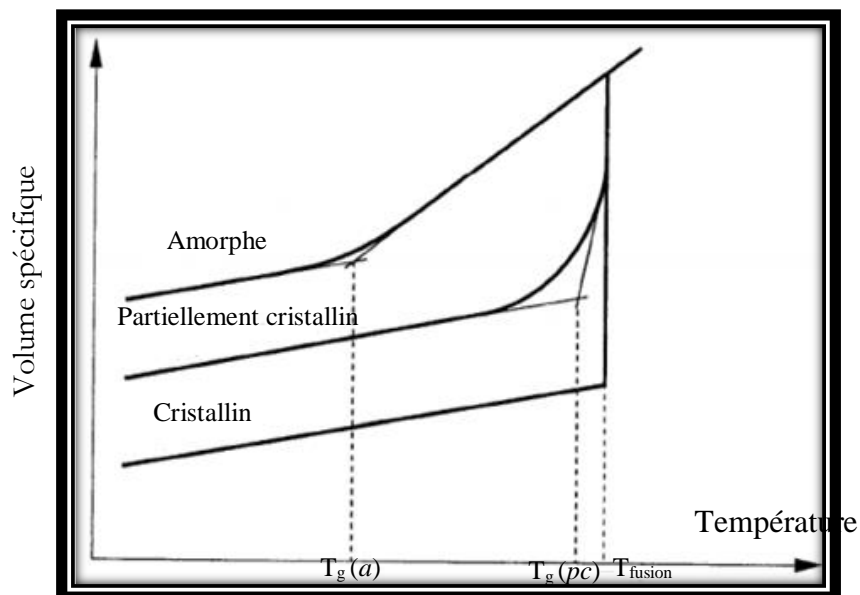


Fig. II. 1 : L'influence de la température sur les types de polymères.

Transition vitreuse : est caractéristique d'un **polymère amorphe** (chaînes dans un état désordonné). À basses températures, les chaînes sont figées (fixe), et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur, et fragile). En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la température de transition vitreuse (T_g), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état caoutchouteux (chaînes enchevêtrées).

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

Fusion : est caractéristique d'un **polymère cristallin** (chaînes organisées de façon ordonnée). Dans l'état cristallin, il n'y a pas de mouvement de chaînes et le polymère est rigide. En augmentant la température à une certaine valeur, dite la température de fusion (T_m), l'énergie thermique est suffisamment forte pour provoquer les mouvements de chaînes; la structure cristalline est détruite et le polymère devient un liquide visqueux.

Fluidification: Un polymère amorphe est fluidifié et devient un liquide visqueux quand la température est suffisamment élevée pour que les déplacements (glissement) de chaînes, les unes par rapport aux autres, puissent avoir lieu.

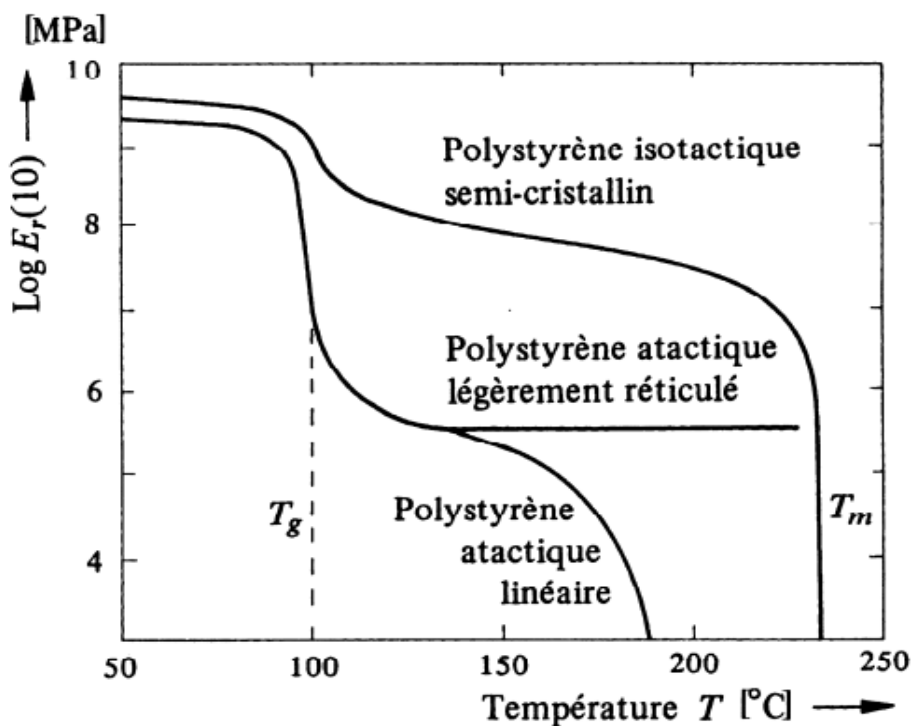


Fig. II. 2 : L'influence de la température sur la rigidité de polymère.

En pratique, on obtient des polymères semi-cristallins, dans lesquels on retrouve **la transition vitreuse** pour les régions **amorphes** et la **fusion** (à une température plus élevée) pour les régions **cristallines**. Les températures de transition de phase des polymères déterminent en grande partie leurs utilisations techniques en tant que matériaux.

Autrement -dis une **transition de phase d'un polymère** est un changement de comportement observé dans certaines conditions, tels le passage de l'état caoutchouteux à l'état visqueux à chaud et le passage à un état soit vitreux, soit cristallin à basse température. Les polymères sont des matériaux utilisés dans des applications variées, déterminées par leurs propriétés et leur mise en forme, dont le comportement change avec la température ou les sollicitations (voir Fig. II.2).

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

L'étude des transitions est donc déterminante pour comprendre le comportement du matériau et choisir son domaine d'utilisation.

- ❖ **Polymères thermoplastiques** : Les polymères thermoplastiques sont des matériaux qui peuvent être transformés par chauffage sans subir de réaction chimique. La figure II.3 montre les différents états de transition d'un polymère thermoplastique.

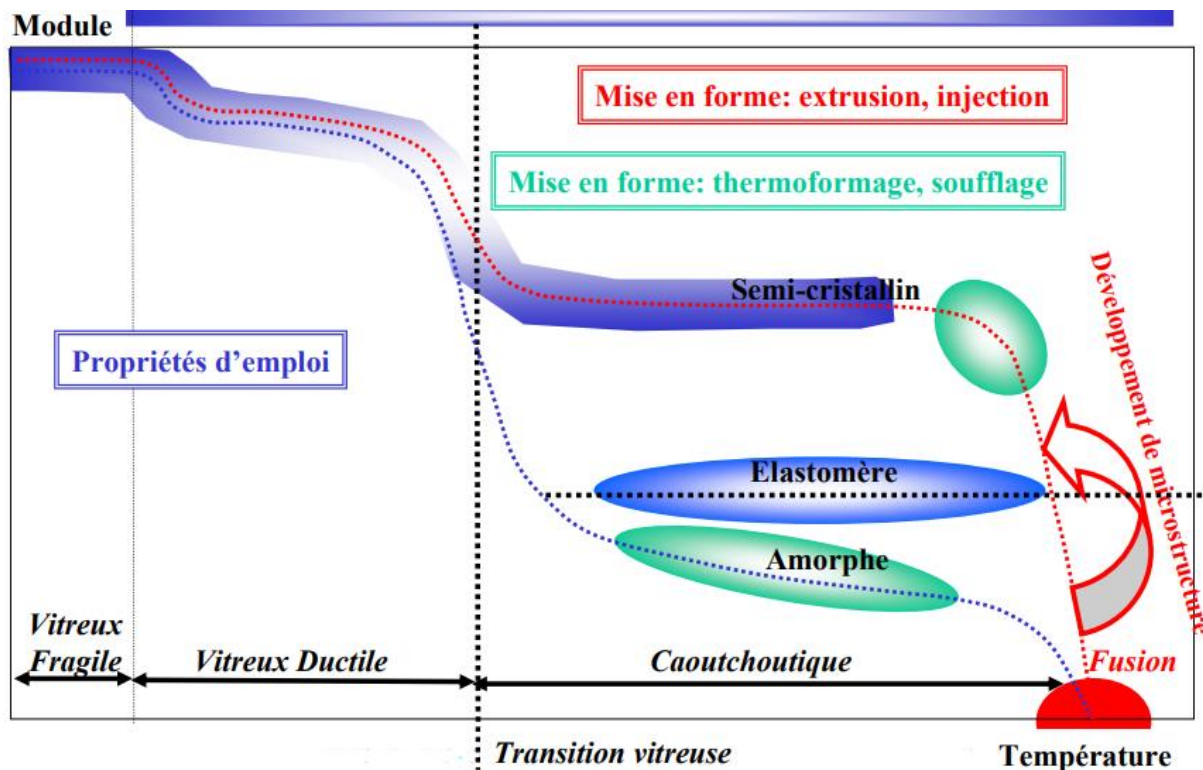


Fig. II. 3 : Température de transition vitreuse pour un polymère thermoplastique.

Un polymère semi cristallin peut être utilisé au-dessus de sa transition vitreuse

Un polymère amorphe ne peut pas être utilisé au-dessus de sa transition vitreuse

Si on a besoin de cette grande élasticité il faut le réticuler. Ce sont les élastomères : polymères amorphes réticulés au-dessus de la transition vitreuse par définition

Un polymère semi cristallin ne peut pas être mis en forme sur son plateau caoutchoutique (il faut entrer dans sa zone de fusion)

Un polymère amorphe peut être transformé à l'état caoutchoutique.

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

II.3. La masse volumique

- La masse volumique d'un **polymère cristallin** est supérieure à celle d'un **polymère amorphe** fait du même matériau et ayant la même masse molaire, car ses chaînes sont d'avantage entassées (voir Figure II.4).

$$\rho (\text{polymère cristallin}) > \rho (\text{polymère amorphe}) (\text{même polymère})$$

- La masse volumique d'un **polymère vitreux** est inférieure à celle d'un **polymère caoutchoutique** fait du même matériau, car ses chaînes sont rétrécies par l'effet de température.

$$\rho (\text{polymère vitreux}) < \rho (\text{polymère caoutchoutique}) (\text{même polymère})$$

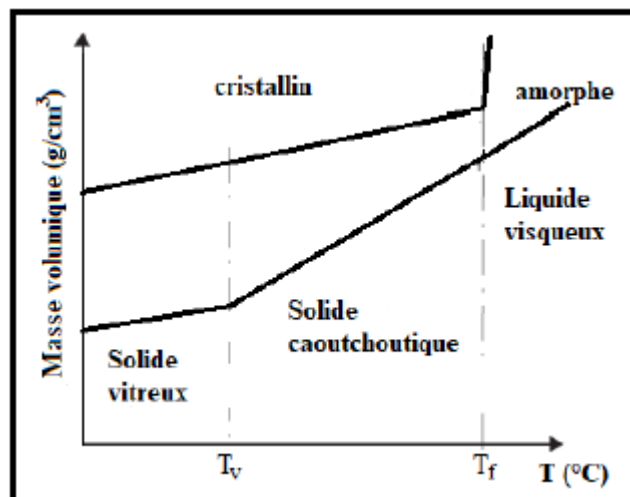


Fig. II.4 : Influence de la température sur l'état des polymères.

II.4. Sensibilité du module à la température et au temps : L'étude de la variation du module d'Young avec la température permet de retrouver ces transitions de phases si particulières. Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ changent bien sûr en fonction de la température à laquelle est menée l'expérience de traction (Figure II.5).

Il reste alors à relever les pentes des portions linéaires aux températures indiquées pour les reporter sur un graphe E (module de Young) en fonction de la température. On obtient alors les graphes suivants selon la nature des polymères:

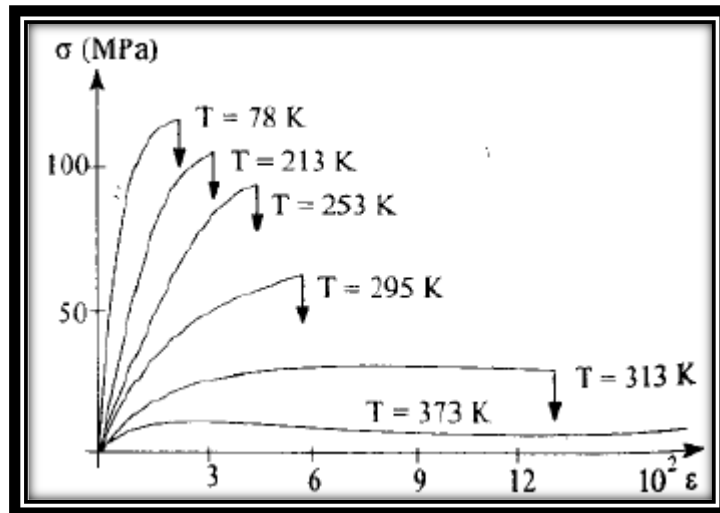


Fig. II. 5 : Courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction de la température pour PMMA.

Le module de Young des polymères dépend fortement de la température comme montre la Fig. II.6.

La variation du module d'Young lors de la transition vitreuse est d'autant plus faible que le polymère est plus cristallin.

Pour les polymères amorphes le module de Young de la zone vitreuse est supérieure à celui de la zone caoutchoutique. L'ordre de grandeur de E est identique pour les états vitreux quelle que soit la nature du polymère.

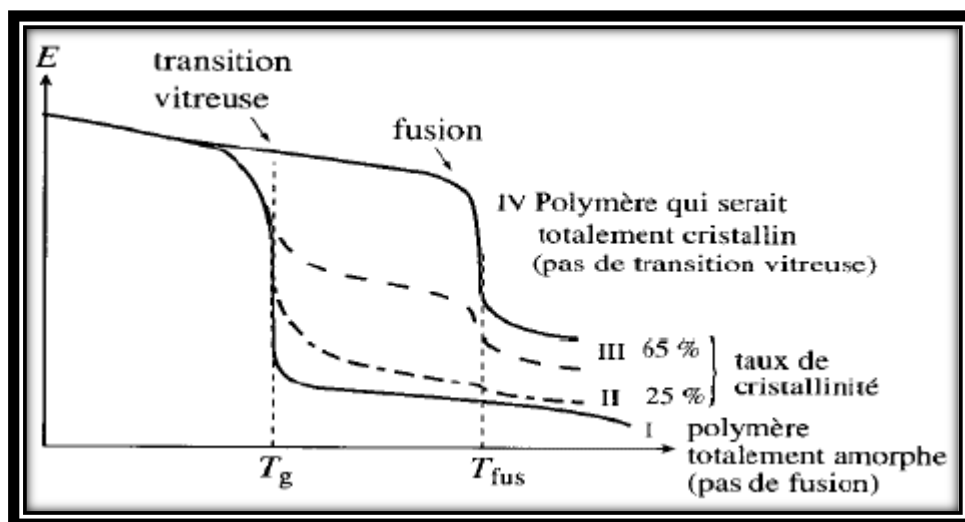


Fig. II.6 : Influence de la température sur le module de Young des polymères.

Le module de Young dans les polymères amorphes passe par cinq phases comme montre la Fig. II.7 :

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

I- La phase vitreuse est caractérisée par une résistance élevée à l'écoulement. Dans cette phase, le module d'élasticité est relativement élevé.

II- La phase de transition vitreuse voit une forte diminution du module d'élasticité et la présence d'une déformation qui n'est pas totalement élastique.

III- Phase caoutchouteuse est caractérisée par la présence simultanée des composantes élastique et visqueuse. Le taux de chute du module d'élasticité se stabilise, le taux de déformation élastique est élevé et un faible taux de déformation visqueuse apparaît.

IV- Phase d'écoulement caoutchouteuse : la viscosité commence à dominer, le module d'élasticité continue à baisser.

V- Phase visqueuse : le module d'élasticité chute fortement.

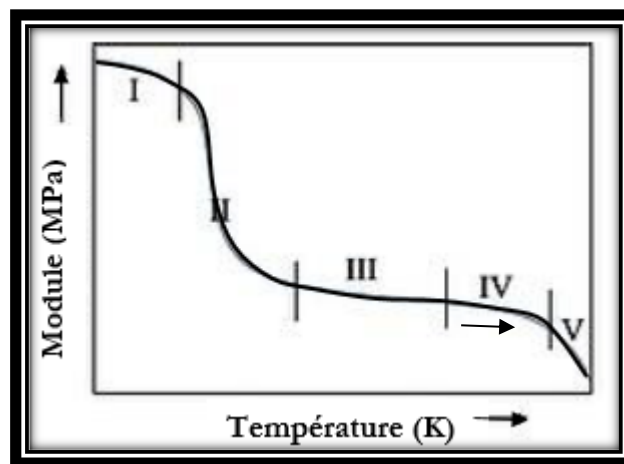


Fig. II.7 : Evolution de module de Young en fonction de température.

II.5. Le volume libre, également connu sous le nom de volume interstitiel, est l'espace disponible entre les particules d'un matériau solide. Il est généralement mesuré en pourcentage du volume total du matériau.

- ❖ Le comportement mécanique d'un matériau polymère dépend en partie **du degré de polymérisation** et de l'aptitude des macromolécules qui le constituent à changer de conformations pour répondre à la sollicitation imposée.

II.6. Paramètres influençant la valeur de température de transition vitreuse (T_g)

II.6.1. Masse molaire

La température de transition vitreuse augmente avec la Masse molaire moyenne en nombre.

II.6.2. La rigidité des chaînes moléculaires

Elle entraîne une augmentation de la T_g .

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

Les chaînes plus rigides mènent à des T_g plus élevées. La rigidité va de pair avec une augmentation de l'énergie d'activation. Exemples :

- Chaînes comportant des doubles liaisons C=C dans la chaîne principale
- Chaînes principales fortement aromatiques (sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques).

II.6.3. Le volume libre de polymères

Le volume libre de polymère V_L est le volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes. $V_L = V - V_s$

V : volume spécifique du polymère (cm^3/g)

V_s : volume spécifique des molécules compactées (cm^3/g)

Plus V_L est grand, plus les molécules peuvent bouger donc T_v diminue.

II.6.4. Les forces d'attractions entre les molécules

Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée, donc T_g est grande = Plus T_g est élevée, plus la mise en mouvement des chaînes nécessite un apport d'énergie important.

Par conséquent :

- Tout facteur tendant à limiter les mouvements des liaisons de la chaîne principale tend à augmenter le T_g .
- Tout facteur créant des zones d'espace vide (volume libre) tend à abaisser T_g .
- Tout facteur qui favorise un rapprochement des chaînes, tend à augmenter T_g .

II.6.5. La mobilité interne des chaînes

C'est leur liberté à tourner autour des liaisons, plus la mobilité est grande, plus T_g est faible.

II.7. Le fluage

Le fluage est le phénomène physique qui provoque la déformation irréversible différée (c'est-à-dire non instantanée) d'un matériau soumis à une contrainte constante (notée σ_0), même inférieure à la limite d'élasticité du matériau, pendant une durée suffisante. Le fluage ainsi que la relaxation de contrainte sont deux méthodes en quasi statique de caractérisation des matériaux visqueux (cas du béton).

En pratique, lors **d'essais de fluage**, les éprouvettes sont le plus souvent soumises à une force constante appelée sollicitation. La contrainte est alors constante, tant que la variation de section de

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

l'éprouvette reste très faible. La contrainte est définie comme le rapport de la force appliquée à l'aire de la section (c'est-à-dire une pression). La déformation (le déplacement relatif) $\epsilon_0(t, \sigma_0)$ qui en résulte dépend en général des conditions extérieures à la pièce : temps (t), valeur de la contrainte, température, pression, etc.

Il y a deux types de comportement liés au fluage : le **comportement viscoélastique** que l'on rencontre principalement **dans les polymères** et le **comportement viscoplastique** qui concerne plutôt **les métaux et céramiques**.

La déformation lors de l'essai est la somme de la déformation élastique, instantanée, et de la déformation visqueuse due à l'écoulement visqueux et qui est parfois appelée « élasticité retardée ».

L'expérience de fluage (Fig. II.8) peut être contrôlée en mesurant l'allongement de l'éprouvette après avoir retiré la contrainte appliquée. Le matériau a subi une déformation permanente (ou résiduelle) reliée à l'écoulement irréversible. Ce phénomène concerne surtout les **fluides** viscoélastiques. Plus la durée d'application de la contrainte a été longue, plus la déformation permanente est importante.

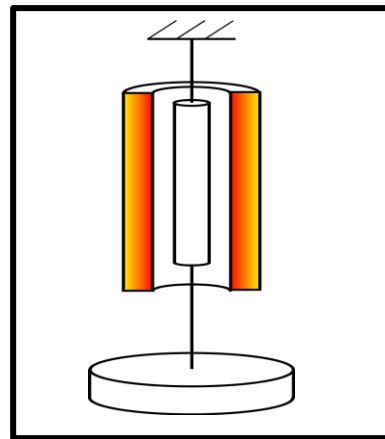


Fig. II. 8 : Essai de fluage à chaud.

La courbe ainsi obtenue présente trois zones différentes, de comportements différents. Il s'agit des trois modes de fluage (Figure II.9):

- * Fluage primaire, déformation rapide, régime transitoire ;
- * Fluage secondaire, le mieux connu, permettant le dimensionnement de pièces mécaniques, le taux (la vitesse) de déformation est approximativement constant.
- * Fluage tertiaire, endommagement final de l'éprouvette, rupture.

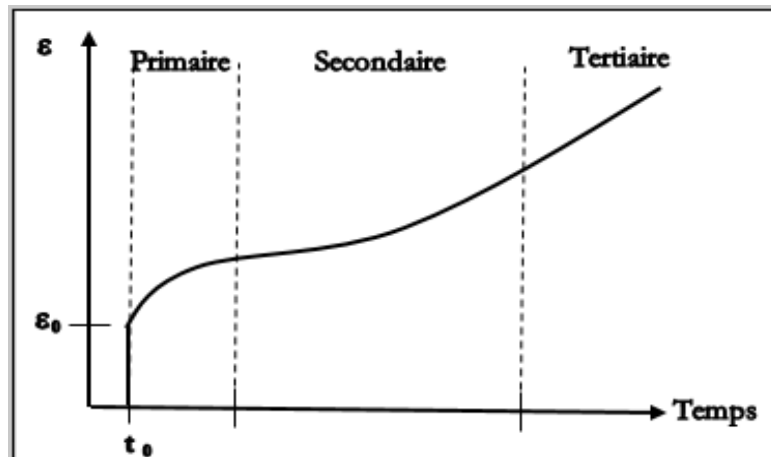


Fig. II.9: Trois modes de fluage : Fluages primaire, secondaire et tertiaire.

Dans le cas d'un polymère, le fluage a pour origine le phénomène de glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Pour éviter ce phénomène d'écoulement, il faut diminuer le glissement. Une solution consiste à procéder à la réticulation du polymère, qui créera des liaisons covalentes entre ses chaînes (pontage). La déformation du **solide** viscoélastique obtenu sera plus faible que celle du matériau fluide.

II.8. Principe d'équivalence temps- température

Le principe énonce que le comportement d'un matériau visco-élastique sollicité à température élevée pendant des temps courts est comparable à celui du même matériau sollicité à basse température et pendant des temps plus longs.

II.8. 1. Equation d'Arrhenius

Pour les polymères de bas poids moléculaire, la dépendance à la température de la viscosité peut être décrite par une équation d'Arrhenius de la forme :

$$\eta = A e^{E/RT} \quad (\text{II.1})$$

Où T est la température absolue, R la constante des gaz parfaits, A la constante du matériau et E l'énergie d'activation.

La connaissance des deux paramètres dépendants A et E permet de prédire la viscosité à n'importe quelle température. Pour de nombreux polymères fondus, une courbe droite ne peut être tracée que pour un écart de température approximatif de 50°C.

II.8. 2. Equation de Doolittle

L'équation de Doolittle est applicable à une gamme de polymères plus large:

$$\eta = A e^{B/f(T)} \quad (\text{II.2})$$

A et B sont des constantes et f est la fraction du volume libre.

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

$$f = V_f / V = (V - V_{hc}) / V \quad (\text{II.3})$$

V est le volume molaire du polymère et v_{hc} est le volume occupé par la matière.

En supposant que la fraction f augmente linéairement avec la température et en choisissant comme état de référence un volume libre à la température de transition vitreuse, la fraction f s'écrit :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (\text{II.4})$$

α_f est le coefficient de dilatation thermique. Pour les polymères $f_g \approx 0.025$ et $\alpha_f \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

II.8. 3. L'équation WLF

Williams, Landel and Ferry (1955) ont relié la viscosité η , considérée à une température T , à la viscosité η_g , considérée à la température T_g par l'équation :

$$\text{Log}_{10} \eta(T) - \text{log}_{10} \eta_g = B \left[\left(\frac{1}{f(T)} \right) - \left(\frac{1}{f_g} \right) \right] \quad (\text{II.5})$$

Ou encore :

$$\text{Log}_{10} \frac{\eta(T)}{\eta_g} = \frac{B}{2.303 f_g} \left(\frac{-\alpha(T-T_g)}{f_g + \alpha(T-T_g)} \right) = - \frac{17.44(T-T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (\text{II.6})$$

En utilisant les valeurs universelles de f_g et α_f , on obtient deux nouvelles constantes : $C_1 = B / f_g \approx 17.44$ et $C_2 = f_g / \alpha_f = 51.6 \text{ K}$.

Les deux nouvelles constantes C_1 et C_2 sont loin d'être universelles. Seuls les polymères ayant un comportement iso-visqueux obéissent à l'équation WLF. Pour les autres polymères, les deux paramètres peuvent être différents. De nombreux polymères à l'état fondu ont des viscosités d'environ 1013 poise à leur température T_g .

Polymère	T_g (K)	c_1^B [K]	c_2^B [K]
Polyisobutylène	205	16.6	104.4
Polystyrène	373	13.7	50
Polydiméthyl siloxane	150	6.1	69
Polyméthacrylate de méthyle	381	34	80
Poly(n-octyl méthacrylate)	253	16.1	107.3

Tableau II. 1 : Les nouvelles constantes de quelques polymères.

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

Pour prévoir le comportement à long terme d'un polymère, on se base sur le principe d'équivalence temps-température.

La courbe obtenue en appliquant ce principe s'appelle courbe maîtresse (Fig. II.10).

Un changement de température produit le même effet que l'application d'un facteur multiplicatif à l'échelle des temps. Afin de pouvoir construire une courbe maîtresse pour différentes températures, on définit **un facteur de translation** $\log a_T$ où a_T est le rapport du temps caractéristique à la température d'intérêt T au temps caractéristique à la température de référence.

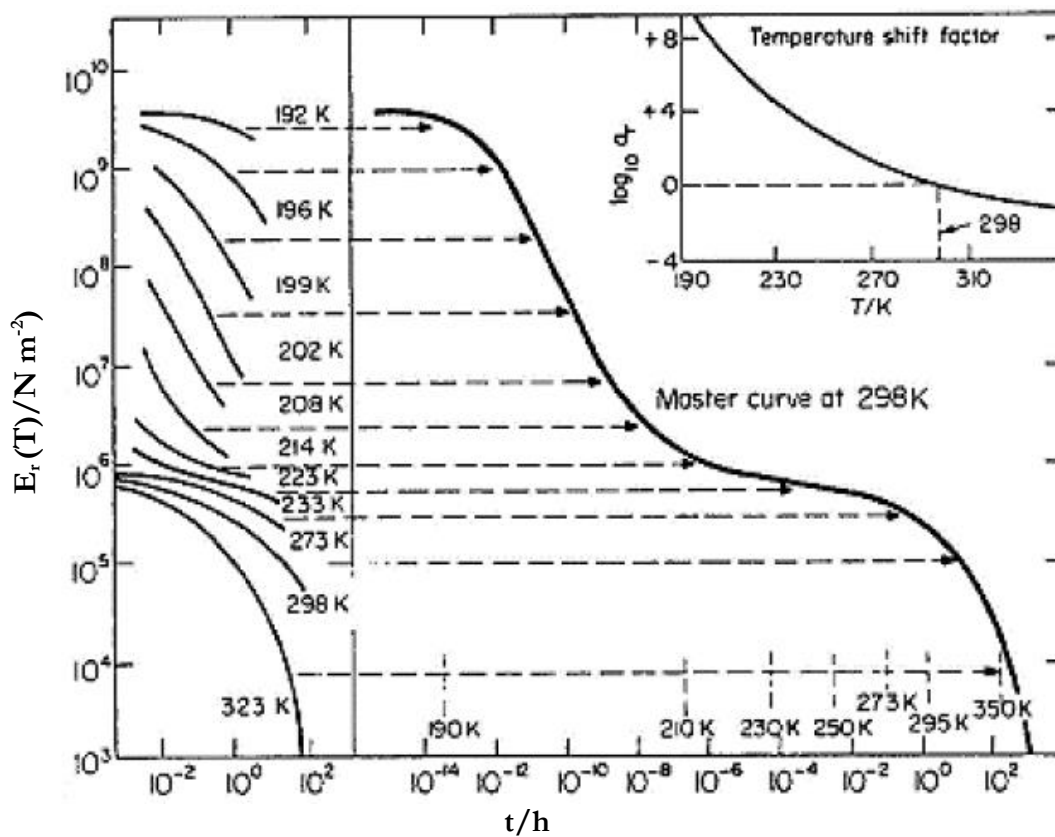


Fig. II. 10: Construction d'une courbe maîtresse à une température de référence.

En ajustant les données expérimentales obtenues sur de nombreux polymères, Williams, Landel et Ferry ont établi une loi connue sous l'équation WLF dont la forme est :

$$\text{Log}_{10} a_T = \text{log}_{10} \frac{\eta(T)}{\eta_g} \quad (\text{II.7})$$

Donc :

$$\text{Log}_{10} a_T = - \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad (\text{II.8})$$

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

En identifiant les constantes expérimentales à leurs expressions théoriques, Williams, Landel et Ferry ont constaté que les constantes C_1 et C_2 sont en moyenne égales respectivement à 17,44 et 51,6° pour de nombreux polymères. En considérant la température de transition vitreuse T_g comme température de référence, l'équation WLF devient :

$$\text{Log}_{10} a_T = - \frac{17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g} \quad (\text{II.9})$$

L'équation WLF ne peut être applicable qu'au-dessus de la transition vitreuse.

L'équation WLF peut, également, s'écrire :

$$a_T = \exp^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (\text{II.10})$$

a_T : facteur de translation ou de glissement, E (J/mol) : énergie d'activation, T_0 : température de référence, et $R = 8.31$ (J. mol⁻¹ . K⁻¹) : constante molaire des gaz parfaits.

II.9. Le caractère viscoélastique des polymères

La viscoélasticité est la propriété de matériaux qui présentent des caractéristiques à la fois visqueuses et élastiques, lorsqu'ils subissent une déformation. Les matériaux visqueux, comme le miel, résistent bien à un écoulement en cisaillement et présentent une déformation qui augmente linéairement avec le temps lorsqu'une contrainte est appliquée. Les matériaux élastiques se déforment lorsqu'ils sont contraints, et retournent rapidement à leur état d'origine une fois la contrainte retirée. L'élasticité d'un matériau traduit sa capacité à conserver et restituer de l'énergie après déformation. La viscosité d'un matériau traduit sa capacité à dissiper de l'énergie. Les polymères, ont un comportement viscoélastique.

II.10. Intérêt de la viscoélasticité

Les phénomènes viscoélastiques ont une incidence très importante sur les procédés de mise en forme des polymères. Ils sont responsables du gonflement du polymère en sortie de filière qui rend par exemple délicate la mise au point de la fabrication de profilés. Ils sont à l'origine des « défauts d'extrusion » observés à haut débit. L'augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation permet de stabiliser les étirages et autorise la fabrication de fibres et de films à taux d'étirage élevé.

II.10.1. Les modèles rhéologiques

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. En rhéologie, le comportement d'un matériau viscoélastique linéaire est ainsi

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

intermédiaire entre celui d'un solide élastique idéal symbolisé par un ressort de module E (ou G) et celui d'un liquide visqueux newtonien symbolisé par un amortisseur de viscosité η .

Ces modèles rhéologiques sont utilisés pour modéliser le comportement d'un matériau, lors d'une sollicitation mécanique voir les Fig. II.11 et Fig. II.12.

1. Ressort

Ce modèle (analogique) représente le solide hookéen : comportement mécanique purement élastique. Le modèle mathématique correspondant est la loi de Hooke :

Traction : $\sigma = E \cdot \varepsilon$ (ou bien en cisaillement : $\tau = G \cdot \gamma$)

Avec : σ : contrainte de traction (Pa), E : module de young (Pa), ε : déformation

τ : contrainte de cisaillement (Pa), G : Module de cisaillement (Pa), γ , Angle de déformation (rad)

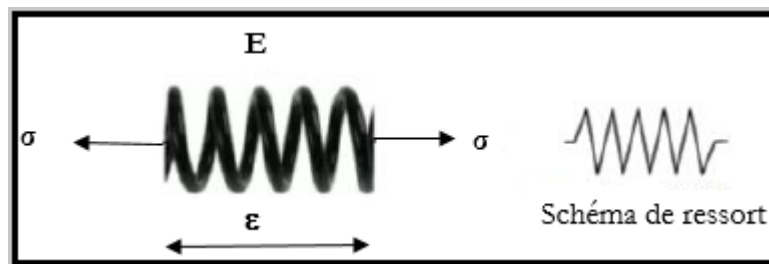


Fig. II. 11: Schéma de ressort.

2. Amortisseur

Ce modèle représente le fluide (liquide) newtonien: comportement visqueux. Le modèle mathématique est la loi de Newton.

Traction : $\sigma = \eta \cdot (d\varepsilon/dt) = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$ (ou bien en cisaillement : $\tau = \eta \cdot (d\gamma/dt) = \eta \cdot \dot{\gamma}$)

Avec : η (éta) : La viscosité (Pa.s), $\dot{\varepsilon}$, $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation (s^{-1}).

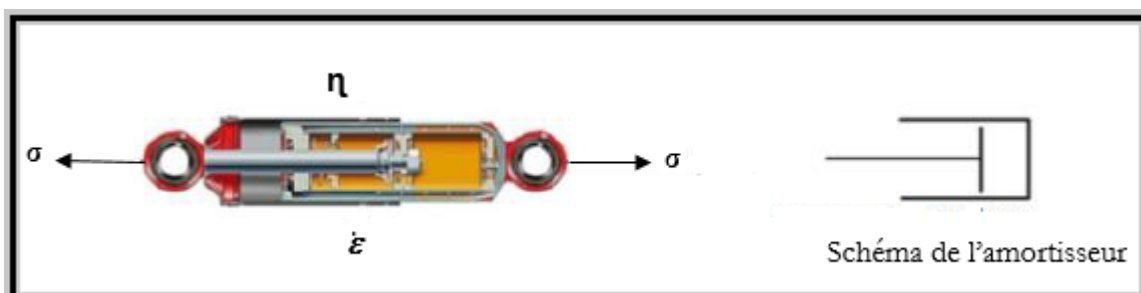


Fig. II. 12: Schéma de l'amortisseur.

II.10.2. Modèles mécaniques du comportement viscoélastique

Une combinaison de ces modèles (ressorts et amortisseurs) permet de décrire le comportement des polymères. Les modèles mécaniques linéaires de base pour représenter des réponses viscoélastiques sont :

1. Le modèle de Maxwell est représenté par un amortisseur et un ressort mis en série comme l'indique le schéma ci-dessous (Fig. II.13).
2. Le modèle de Kelvin-Voigt peut être représenté par un amortisseur et un ressort mis en parallèle comme l'indique le schéma ci-dessous (Fig. II.13).
3. Le modèle à 3 paramètres (Fig. II.13).
4. Le à 4 paramètres (Fig. II.13).

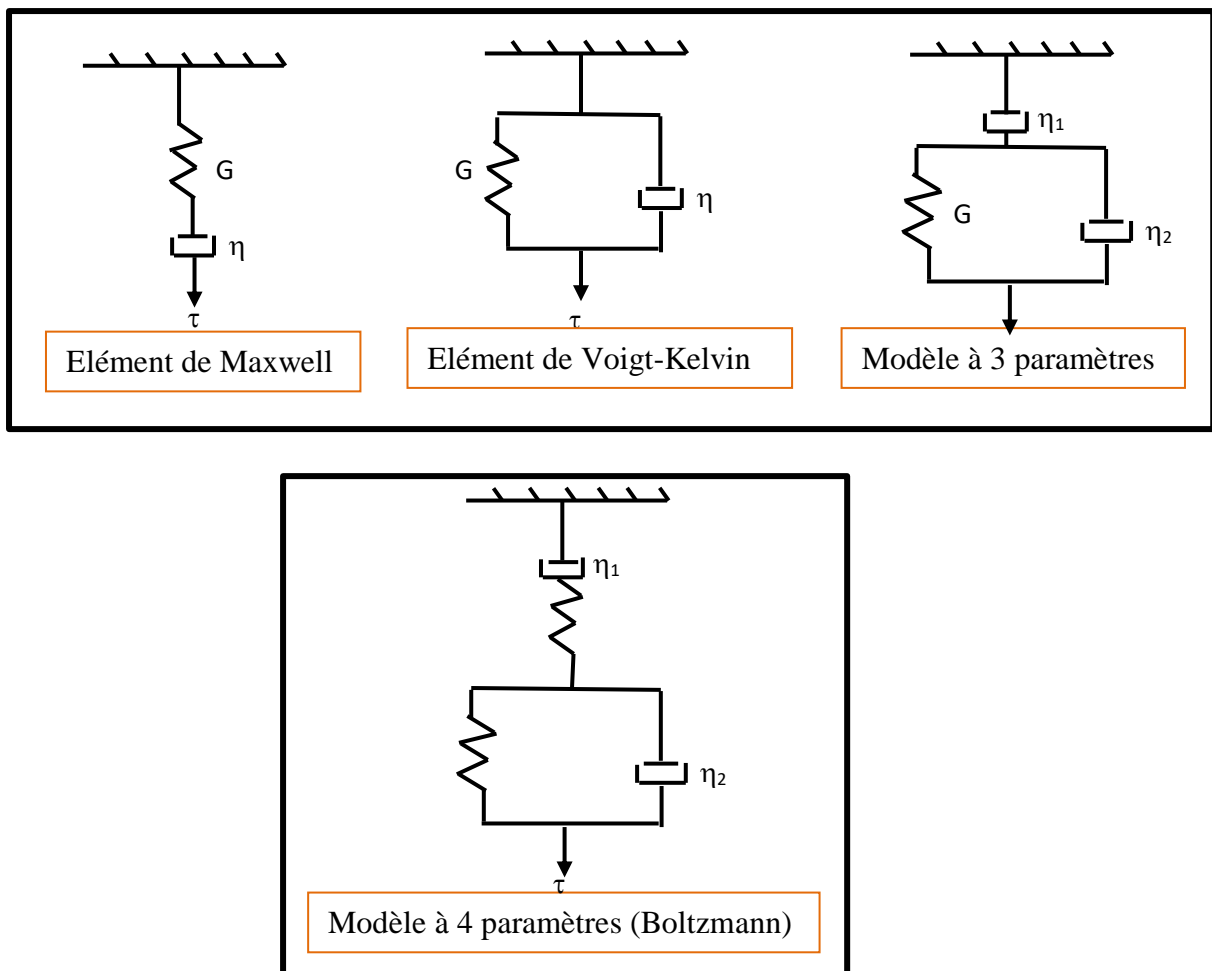


Fig. II.13 : Modèles mécaniques du comportement viscoélastique.

✓ **Modèle de Maxwell**

$$\tau = \tau_{ressort} = \tau_{amortisseur}$$

où bien $\sigma = \sigma_{ressort} = \sigma_{amortisseur}$

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

$$\gamma = \gamma_{ressort} + \gamma_{amortisseur}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ressort} + \varepsilon_{amortisseur}$$

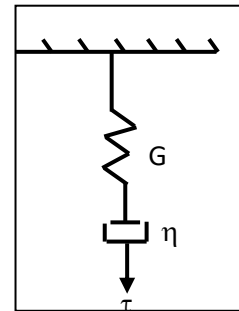
Donc :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{ressort} + \dot{\gamma}_{amortisseur}$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_r + \dot{\gamma}_a$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{ressort} + \dot{\varepsilon}_{amortisseur}$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_r + \dot{\varepsilon}_a$$



Comme :

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\eta} \text{ et } \dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\varepsilon}}{G} \quad \text{alors: } \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\varepsilon}}{G}$$

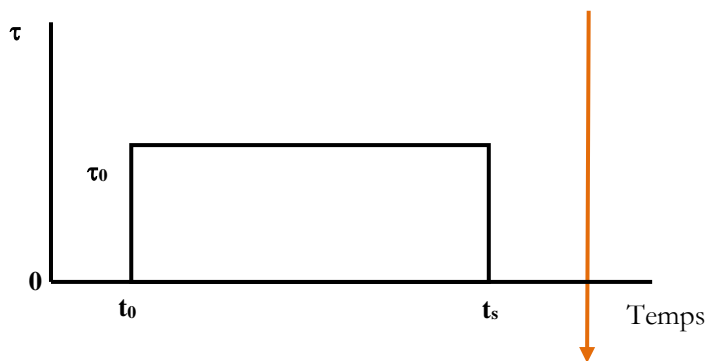
Ce qui donne :

$$\rightarrow \eta \dot{\gamma} - \frac{\eta \dot{\varepsilon}}{G} \rightarrow \tau = \eta \dot{\gamma} - \lambda \dot{\varepsilon}$$

λ représente le temps de relaxation appelé, aussi, temps caractéristique et il est exprimé en secondes. Examinons le comportement du modèle de Maxwell à travers les deux tests mécaniques appliqués aux polymères : le fluage et la relaxation.

a) Essai de fluage

Une contrainte constante τ_0 est imposée entre l'instant initial t_0 et le temps d'observation t_s .



Si on annule la contrainte, la déformation est rémanente

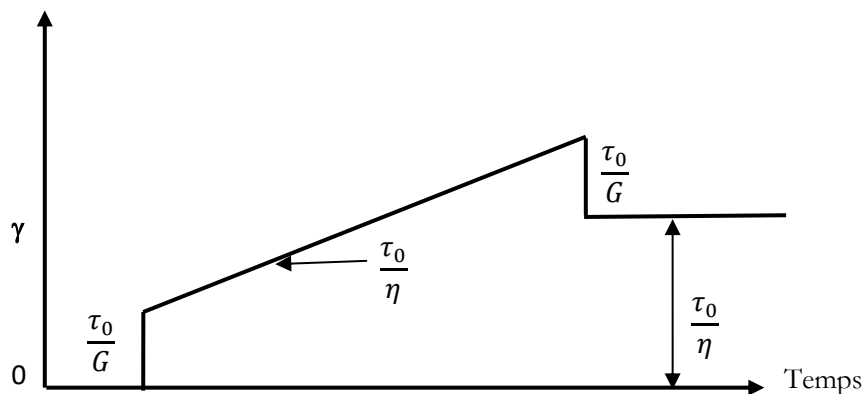


Fig. II. 14 : Réponse mécanique d'un essai de fluage.

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

L'application de la contrainte τ_0 conduit à :

→ Extension instantanée du ressort jusqu'à $\frac{\tau_0}{G}$

→ L'amortisseur s'étend linéairement au cours du temps avec une pente de $\frac{\tau_0}{\eta}$ et continue à se déformer tant que la charge est appliquée.

Lorsqu'on annule la contrainte τ_0 :

→ le ressort se contracte instantanément (retour élastique)

→ l'amortisseur conserve la déformation permanente $\frac{\tau_0}{\eta} t_s$ acquise pendant la sollicitation.

Le modèle de Maxwell se comporte comme un fluide car il continue à se déformer tant qu'il est sollicité.

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} t = \tau_0 \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \right)$$

La grandeur qui permet de représenter la réponse au fluage est l'aptitude au fluage $J_c(t)$ appelée également complaisance au fluage. Elle est indépendante de la charge et elle est calculée par :

$$J_c(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}$$

b) Essai de relaxation

Application d'une déformation γ_0 constante et observation de l'évolution de la contrainte au cours du temps.

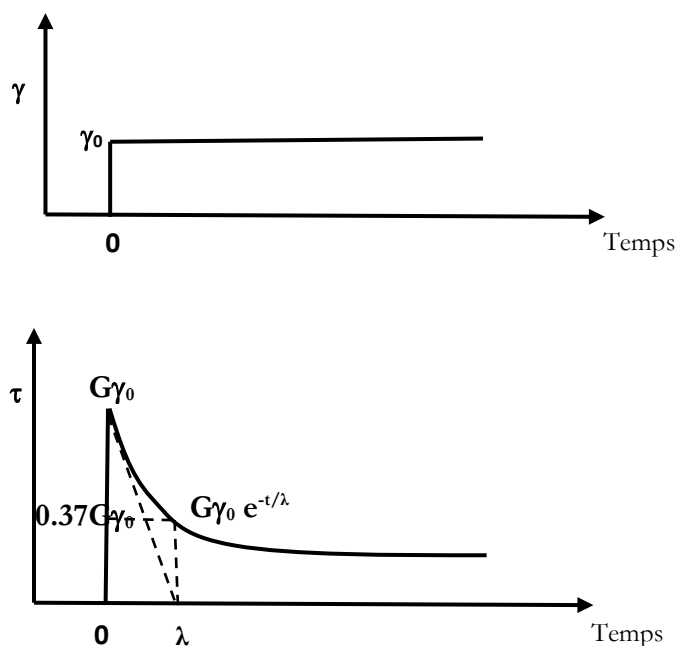


Fig. II. 15 : Réponse mécanique d'un essai de relaxation.

Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

L'application de la déformation γ_0 conduit à :

→ une réponse instantanée du ressort avec une contrainte $G\gamma_0$ atteinte (loi de Hooke),

→ un retour à l'équilibre par contraction du ressort qui sera freinée par l'amortisseur.

Plus le ressort se contracte, plus la force de rappel diminue et plus la vitesse de déformation du ressort chute rapidement.

On a une déformation imposée $\rightarrow \gamma_r + \gamma_a = \gamma_0 \rightarrow \dot{\gamma}_r + \dot{\gamma}_a = 0$

Comme : $\dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\eta}$ et $\dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\tau}}{G} \rightarrow \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = 0$: Equation différentielle Linéaire et homogène dont la solution est :

$$\tau(t) = G\gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t} = G\gamma_0 e^{-\lambda t}$$

$\frac{G}{\eta} = \lambda =$ temps de relaxation caractéristique (temps nécessaire pour que la contrainte diminue de $1/e$ (environ 37% de sa valeur)

On définit le module de relaxation $G_r(t)$ tel que:

$$G_r(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = G e^{-\frac{t}{\lambda}}$$

Cette grandeur ne

dépend pas de la déformation imposée.

Réponse du modèle de Maxwell à un essai de traction :

On a : $\varepsilon = \varepsilon_r = \varepsilon_a$ et $\sigma = \sigma_r + \sigma_a$

Comme : $\sigma_r = E \varepsilon_r$ et $\sigma_a = \eta \dot{\varepsilon}_a$

Alors : $\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\dot{\sigma}}{\eta}$ ce qui donne : $\sigma(t) = \varepsilon_0 \eta (1 - e^{-\frac{E}{\eta}t})$

La vitesse de déformation est constante $\Rightarrow \dot{\varepsilon}_0 = \frac{\varepsilon}{t} \Rightarrow \sigma(t) = \varepsilon_0 \eta (1 - e^{-\frac{E}{\eta \varepsilon_0} \varepsilon})$

✓ Modèle de Kelvin-Voigt

Dans ce modèle on met en parallèle un ressort et un amortisseur tel que :

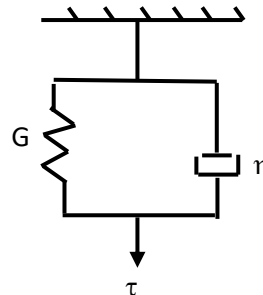
Mise en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur. On suppose que : - le ressort et l'amortisseur ont à tout instant la même déformation - les contraintes supportées par chacun de ces éléments s'additionnent.

$$\gamma = \gamma_a = \gamma_r$$

$$\tau = \tau_a + \tau_r \leftarrow \begin{cases} \tau_r = G\gamma \\ \tau_a = \eta\dot{\gamma} \end{cases}$$

↓

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$



Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

a. Essai de fluage

Lorsque la charge est appliquée brusquement, la vitesse de déformation est importante

→ L'amortisseur reprend l'essentiel de l'effort ($\tau_a = \eta \dot{\gamma}$)

→ Le système s'allonge très peu et le ressort n'agit quasiment pas

2. Ensuite, le ressort se tend peu à peu → L'effet de sa force de rappel augmente

3. Lorsque cette force interne équilibre la charge extérieure.

→ La vitesse de déformation s'annule et le système reste dans sa position d'équilibre.

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad \text{Equation caractéristique}$$

La solution de cette équation est de la forme: $\gamma_t = A e^{-\frac{G}{\eta}t}$

$$\text{A } t=0 \Rightarrow \gamma(0)=\gamma_0 \text{ et } \tau = \tau_0 \Rightarrow \gamma_0 = A + \frac{\tau_0}{G} \Rightarrow A = \gamma_0 - \frac{\tau_0}{G}$$

La solution générale de l'équation caractéristique prend donc la forme suivante :

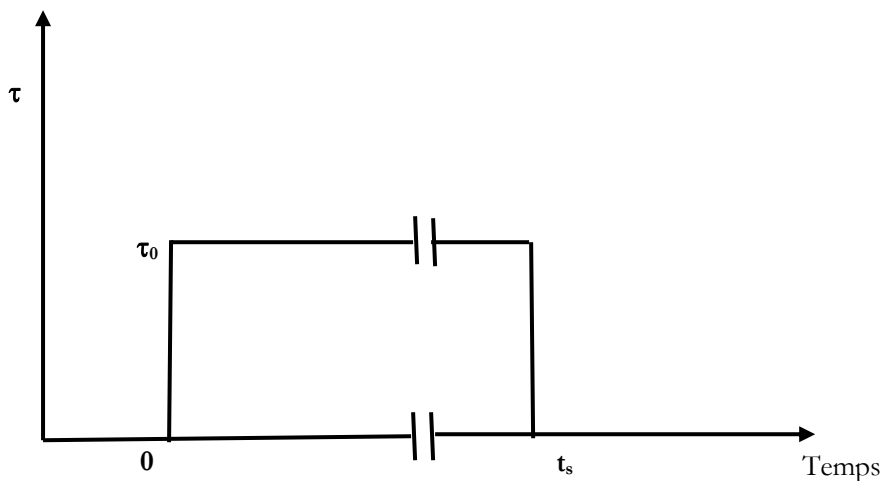
$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t} + \frac{\tau_0}{G} (1 - e^{-\frac{G}{\eta}t})$$

Supposons que la déformation initiale est nulle: $\gamma = \frac{\tau_0}{G} + (\gamma_0 - \frac{\tau_0}{G})e^{-\frac{G}{\eta}t}$

On définit alors l'aptitude au fluage : $J_c(t) = \frac{1}{G} (1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$ avec : $\lambda = \frac{\eta}{G}$ et $\gamma_0 = 0$

Si t tend vers l'infini pour une charge nulle :

- ❖ La déformation tend vers 0
- ❖ Pas de déformation résiduelle après déchargement.



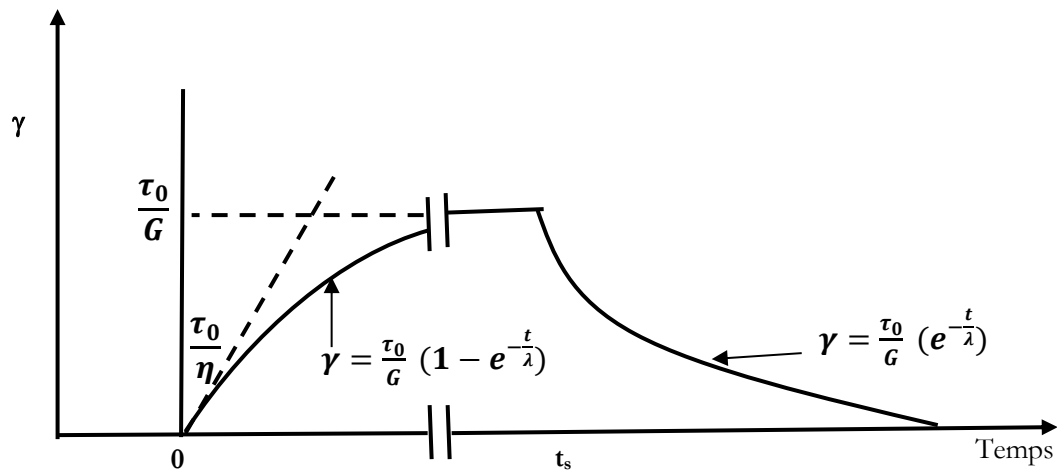


Fig. II. 16 : Réponse mécanique d'un essai de fluage.

b) Essai de relaxation

Le modèle de Kelvin-Voigt ne présente pas d'effet de relaxation (diminution de la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante).

✓ **Modèle à 3 paramètres**

Si on ajoute un amortisseur en série avec le modèle de Voigt-Kelvin,

→ on obtient un liquide

L'équation différentielle de ce modèle peut être écrite sous forme

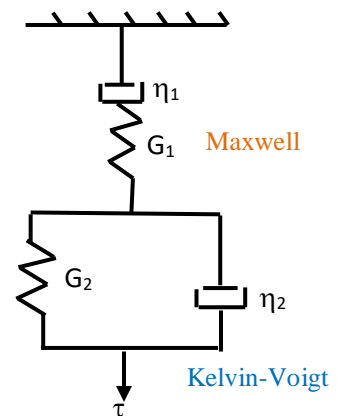
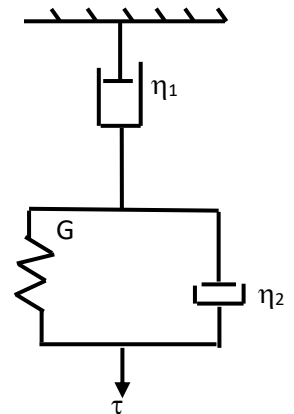
d'opérateurs de la forme :

$$(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt})\tau = \eta_1 (1 + \lambda_2 \frac{d}{dt})\dot{\gamma}$$

Avec : $\lambda_1 = \frac{\eta_1 + \eta_2}{G}$ et $\lambda_2 = \frac{\eta_2}{G}$

✓ **Modèle à 4 paramètres**

Ce modèle est le mieux adapté pour prendre compte les deux modes de relaxation et de fluage. Pour le définir, on combine en série un élément de Maxwell et un élément de Kelvin-Voigt.



Chapitre II. Propriétés mécaniques des polymères

L'équation différentielle de ce modèle est donnée par :

$$\ddot{\tau} + \left(\frac{G_1}{\eta_2} + \frac{G_1}{\eta_1} + \frac{G_2}{\eta_2} \right) \dot{\tau} + \frac{G_1 G_2}{\eta_1 \eta_2} \tau = G_1 \ddot{\gamma} + \frac{G_1 G_2}{\eta_2} \dot{\gamma}$$

En appliquant le principe de superposition, la réponse au fluage du modèle est la somme des réponses au fluage des éléments de Maxwell et de Kelvin-Voigt :

La réponse au fluage du modèle est la somme des réponses au fluage des éléments de Maxwell et de Voigt Kelvin :

(Principe de superposition) :

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{\eta_1} t + \frac{\tau_0}{G_2} \left[1 - e^{-\frac{G_2 t}{\eta_2}} \right]$$

Donc :

$$J_c(t) = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{\eta_1} t + \frac{1}{G_2} \left[1 - e^{-\frac{G_2 t}{\eta_2}} \right]$$

Au niveau structural, chaque élément du modèle a une signification physique :

- **L'amortisseur 1** représente le glissement de translation des molécules. Ce glissement est responsable de l'écoulement (η_1).
- **Le ressort 1** représente la déformation élastique des angles et des longueurs de liaisons. G_1 caractérise la force qui s'exerce lors de leur modification par rapport à leur valeur d'équilibre. Comme ces modifications se font à l'échelle atomique, elles se produisent instantanément d'un point de vue macroscopique.

II.11. Diagrammes Contraintes / Déformations

Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ ne sont pas linéaires dans tout le domaine d'allongement, et leur allure est variable : domaine élastique, domaine viscoélastique, domaine plastique (Figure II.17)

Il existe pour tous les types de polymères une zone de contrainte/allongement assimilable à une droite dont la pente définit le module d'Young.

Les courbes diffèrent selon le type de polymère et leur comportement (Figure II.18).

- (1) dur et fragile (thermodurcissables)
- (2) dur et peu résistant : Polymère ductile (les thermoplastiques)
- (3) dur et résistant : Polymère ductile (les thermoplastiques)
- (4) mou, élastique et résistant. Elastomère (caoutchoutique)
- (5) polymère déformable, prêt pour la mise en forme

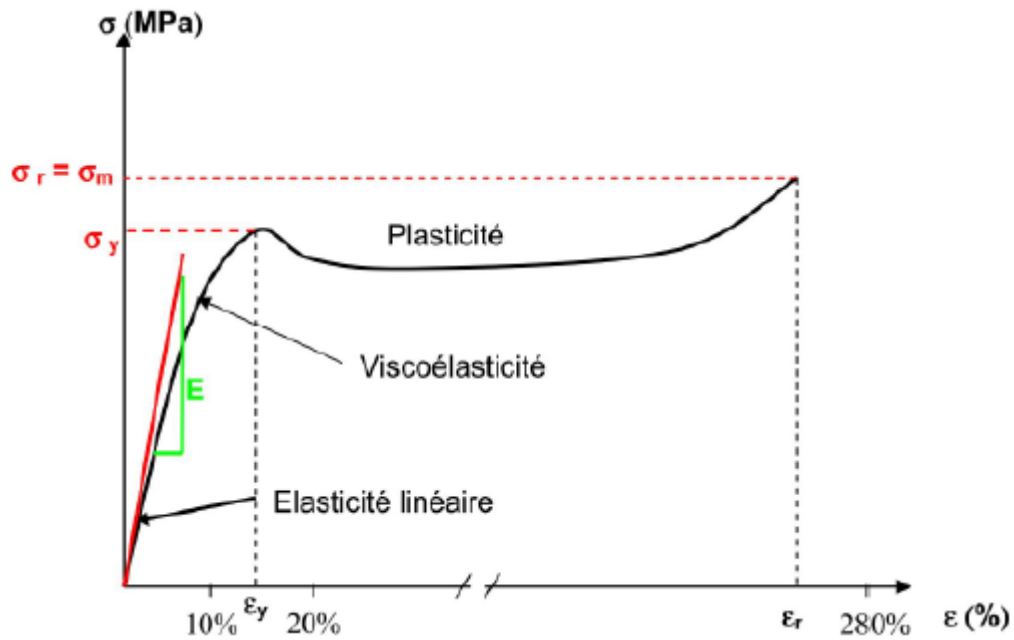


Fig. II.17 : Allure des diagrammes Contraintes / Déformations.

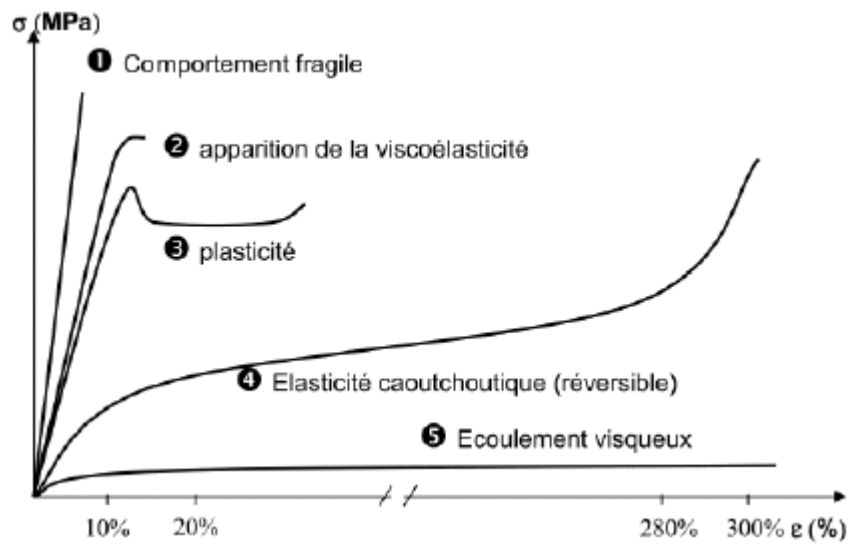


Fig. II.18 : Diagrammes Contraintes / Déformations.

*CHAPITRE III : Mise en forme des matériaux
plastiques*

III.1. Introduction

Les produits en matière plastique sont très présents dans notre vie quotidienne. On les trouve partout autour de nous : bouteille d'eau, cafetière, ventilateur, emballages, stylo, règles, équerre, calculatrice, chaise, poubelle.....

III.2. Différents procédés de mise en forme des matériaux plastiques

Pour la mise en œuvre de ces produits en plastique on utilise des différentes techniques de production : l'injection, l'extrusion, thermoformage, calandrage.... La technique la plus utilisée est l'injection par moulage.

III.2.1. Extrusion

Une extrudeuse est constituée principalement d'une vis d'Archimède (hélice transporteuse) tournant en continu à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure III.1) et servant à faire des profilés. On peut aussi retrouver des modèles bi-vis. Dans ce cas, les vis peuvent être co-rotatives ou contra-rotatives, intercalées ou pas. Le système se divise habituellement en trois zones, indépendamment de la géométrie: alimentation, compression et pompage. La zone d'alimentation a un grand entrefer et permet la plastification du polymère. Comme l'indique son nom, la zone de compression comprime le polymère fondu en réduisant l'entrefer et/ou le pas de la vis. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La filière (outil) représente la sortie de l'extrudeuse, et c'est elle qui donne la forme finale à l'extrudé à l'aide du profilé.

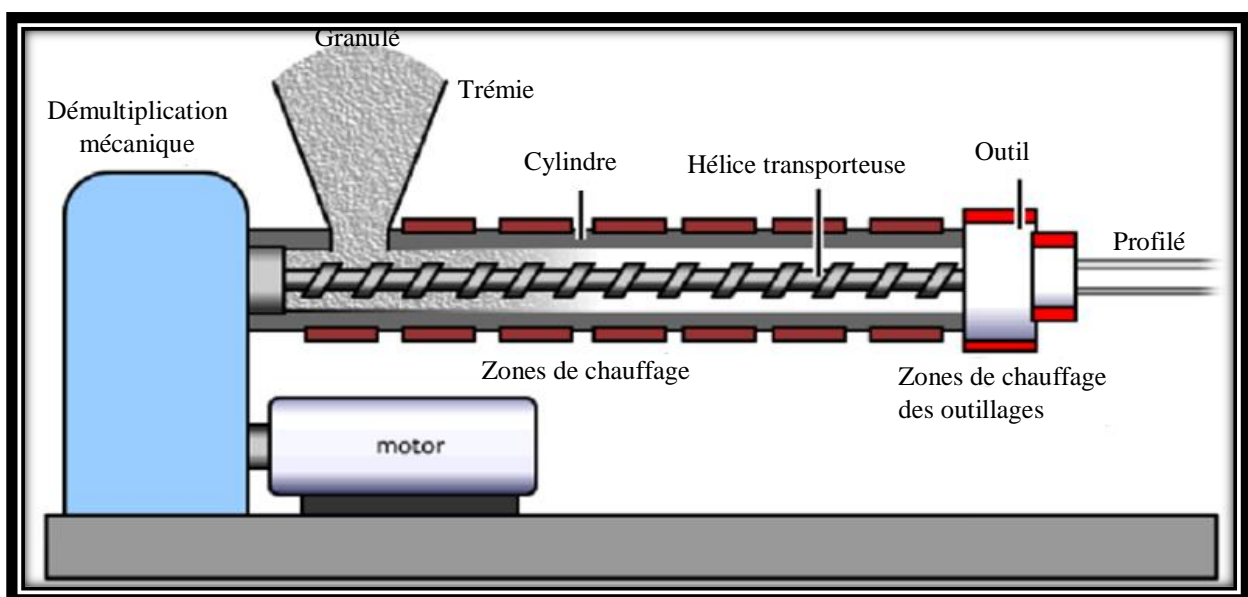


Fig. III. 1: Schéma typique d'une extrudeuse.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

D'une autre manière l'**extrusion** est un procédé de fabrication (thermo) mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir. On forme en continu un produit long (tube, tuyau, profilé (Fig. III.2), fibre textile) et plat (plaque, feuille, film). Les cadences de production sont élevées.

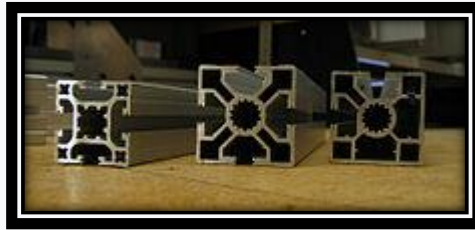


Fig. III.2 : Profilés en Aluminium.

Il ne faut pas confondre ce procédé avec le tréfilage qui consiste aussi à faire passer un matériau au travers d'une filière, mais sous l'effet d'une traction. Ce procédé est conduit à froid.

L'extrusion donne des pièces aux formes encore plus précises que celles qui sont réalisées avec l'estampage ou le matriçage. De plus, les pièces présentent des états de surface excellents, ce qui permet souvent de les utiliser sans usinage complémentaire. La masse moyenne des pièces extrudées est de l'ordre du kilogramme.

L'extrusion s'applique à divers produits tels les métaux, les matières plastiques, les caoutchoucs, les matériaux composites, mais aussi l'argile pour la fabrication des briques alvéolaires, les céramiques techniques, les pâtes alimentaires, et également à certaines matières pharmaceutiques pour la fabrication de médicaments¹.

Contrairement au laminage et au profilage de bandes qui se limitent généralement à des formes simples, elle permet d'obtenir des formes très complexes et des profilés creux.

III.2.2. Injection par moulage

Le moulage par injection est une technique de fabrication de pièces en grande ou très grande série dû à un investissement important. Il concerne avant tout les matières plastiques et les élastomères (caoutchoucs) mais aussi divers métaux et alliages à point de fusion relativement bas : alliages d'aluminium, de zinc ou encore laitons. On rencontre des composants moulés par injection dans de très nombreux produits manufacturés : automobile, électroménager, matériel informatique, mobilier, etc...

Le procédé d'injection par moulage est très répandu dans le domaine de la plasturgie car il permet de fabriquer des pièces techniques d'une manière contrôlée et avec cadences très élevées. Dans un contexte économique de plus en plus concurrentiel ; la technique de fabrication par injection

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

plastique attire de plus en plus les industriels pour réaliser des produits à grande valeur ajoutée et de meilleurs rapports "qualité/prix".

Il est utilisé principalement dans le domaine agroalimentaire avec la fabrication d'emballages plastiques, dans le bâtiment avec la fabrication de revêtements de sol, d'isolants et dans l'automobile avec la fabrication des pièces plastiques qui compose l'habitacle d'un véhicule.

De ce fait, le principe du procédé de moulage par injection consiste à injecter une résine de polymères thermoplastiques, préalablement chauffée est injectée dans un moule régulé en température. La température plus basse du moule va alors amorcer la solidification de la résine. Le polymère se solidifiant dans le moule créera un solide épousant la forme et les dimensions de l'empreinte du moule.

Autrement dit l'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté dans un moule tempéré, retenu sous pression et retiré lorsque le moule est refroidi et le polymère est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Figure III.3). Comme l'extrusion, le mélange est introduit dans une trémie et plastifié par une vis d'accumulation. La différence avec l'extrudeuse réside dans le fait que la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification; le polymère fondu et homogénéisé lors de la plastification s'entasse à l'avant de la vis dans la zone d'accumulation. Une fois que la quantité prédéterminée de polymère a été plastifiée, la vis agit comme un piston et injecte le mélange à haute pression vers le moule tempéré.

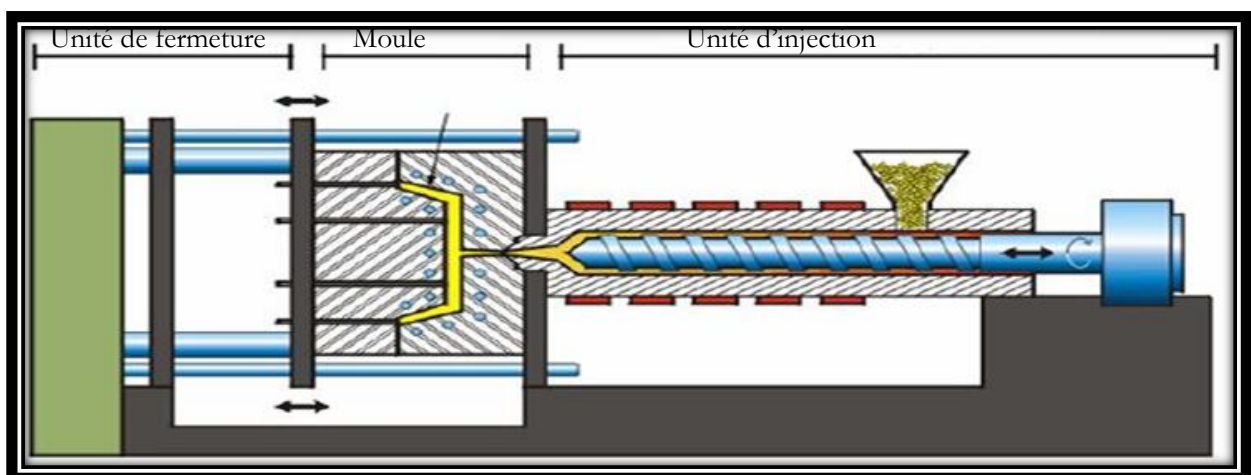


Fig. III. 3 : Schéma d'une presse à injection.

Avant d'atteindre les cavités, le mélange fondu traverse d'abord la carotte, les canaux d'alimentation et enfin les seuils des cavités. La carotte est formée d'un canal d'alimentation faisant le lien entre la

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

buse de l'unité d'injection et les canaux proprement dits (Figure III. 4). Elle est perpendiculaire au plan d'ouverture du moule et est usinée avec un certain angle afin de permettre l'éjection. Le prolongement de la carotte dans la partie mobile assure l'emprisonnement du polymère refroidi. Les canaux d'alimentation, qui sont usinés dans le plan d'ouverture du moule, distribuent le fondu aux cavités et assurent une distribution dans le remplissage équilibré. L'extrémité étroite du canal le rattachant à la cavité est dite seuil. Ce dernier facilite le détachement de la pièce et permet de bâtir une ligne d'écoulement. Sans une telle précaution, le polymère pourrait adopter une forme serpentine qui affecte les propriétés de la pièce. La pression d'injection est maintenue pendant un certain temps après l'étape de remplissage afin d'assurer une forme adéquate comme désirée. L'éjection de la pièce a lieu lorsqu'elle a été suffisamment refroidie.

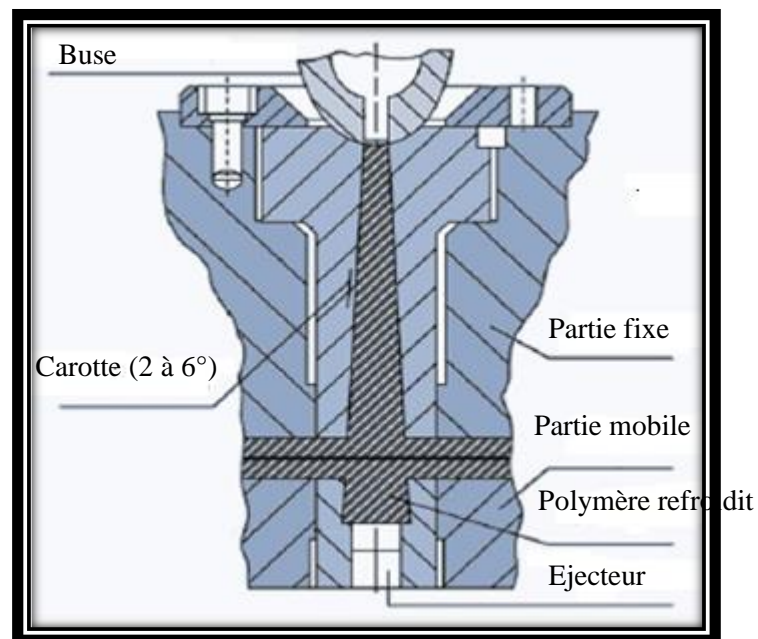


Fig. III.4: Schéma du moule d'une presse à injection.

L'écoulement normal du polymère, dit écoulement en fontaine, est schématisé dans la Figure III. 5-A.

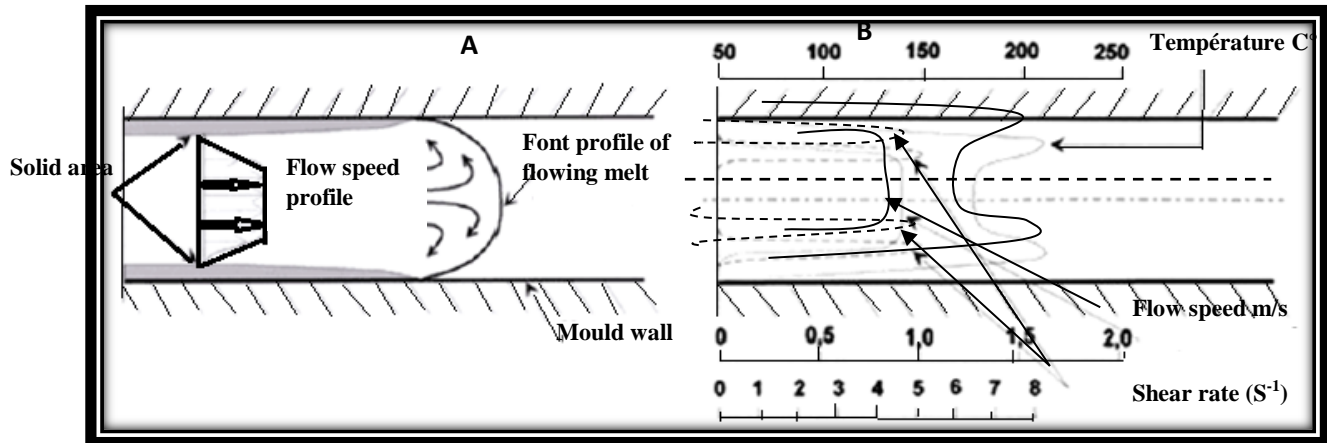


Fig. III.5: Schéma d'un écoulement en fontaine.

Le profil de vitesse de la résine est de type piston (*plug flow*). Ceci implique que la vitesse d'écoulement est maximale au cœur de la pièce et nulle près des parois. En fait, la solidification du polymère a lieu lors du contact avec les parois tempérées. Ce profil de vitesse engendre d'importantes contraintes de cisaillement aux entrées des parois, conduisant à une augmentation locale de la température (Figure III. 5-B). Ce cisaillement entraîne l'orientation des chaînes polymères, conférant au polymère des propriétés développées. Ainsi, tant que la vitesse de remplissage demeure adéquate, le cisaillement limite la solidification prématurée des canaux d'alimentation et permet un remplissage complet.

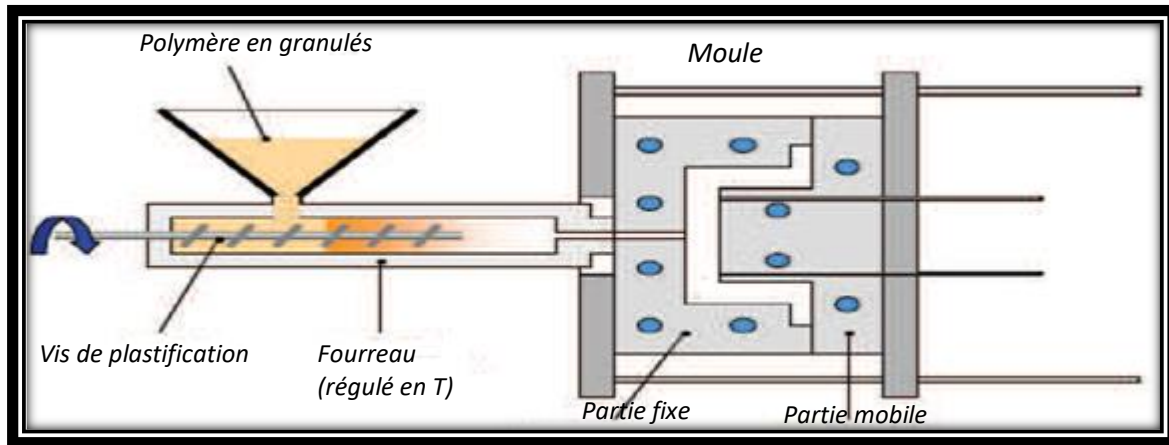
Le moussage des polymères ou des composites peut être effectué avec cette méthode d'injection.

a) Procédé d'injection

Lors d'une opération de moulage par injection, la fabrication de chaque pièce passe par quatre phases principales du cycle d'injection:

a.1) La phase de plastification

La phase de plastification a pour objectif de faire passer le polymère de l'état solide (sous forme de granulé) à l'état fondu. Cette transformation est réalisée par l'ensemble vis-fourreau dont la fonction est de broyer et de chauffer le granulé pour l'amener peu à peu à l'état fondu. Pour cela, la vis de l'unité possède un mouvement de rotation pour permettre l'auto-échauffement de la matière par malaxage, et de translation pour stocker à l'avant du fourreau la quantité de matière à injecter dans la cavité du moule (Figure III.6).



Groupe moule d'injection

Fig. III.6: phase de plastification.

a.2) La phase de remplissage

Une fois la matière accumulée en tête de fourreau, celle-ci est injectée dans l'empreinte de l'outillage par une avancée de la vis. Cette phase du cycle de transformation est appelée phase dynamique du remplissage. L'avancée de la vis est régulée en débit ou en pression pour maîtriser la vitesse d'injection du thermoplastique dans l'empreinte. Ce remplissage a une durée très courte, par rapport à celle de la phase de refroidissement (Figure III.7).

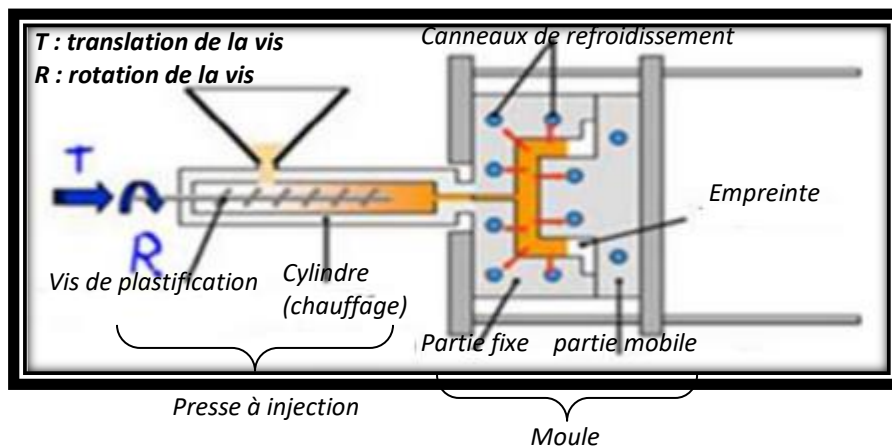


Fig. III.7: La phase de remplissage.

a.3) La phase de compactage

Le compactage est l'instant clé du procédé d'injection. Il s'agit de l'instant de transition entre la phase de remplissage dynamique et la phase de maintien. A cet instant, le pilotage de l'injection passe d'une régulation en vitesse à une régulation en pression.

En général, on choisit de commuter au moment où l'empreinte est complètement remplie. Cet instant est notifié par la présence d'un pic de pression d'injection prononcé. Cet événement est

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

alors utilisé pour déclencher la commutation. Dès lors où la commutation est enclenchée, la presse applique au niveau du bloc d'injection une consigne de pression de maintien. Ceci a pour objectif de maintenir la matière dans la cavité pour compenser les phénomènes de retrait volumique dus au refroidissement de la matière (Figure III.8).

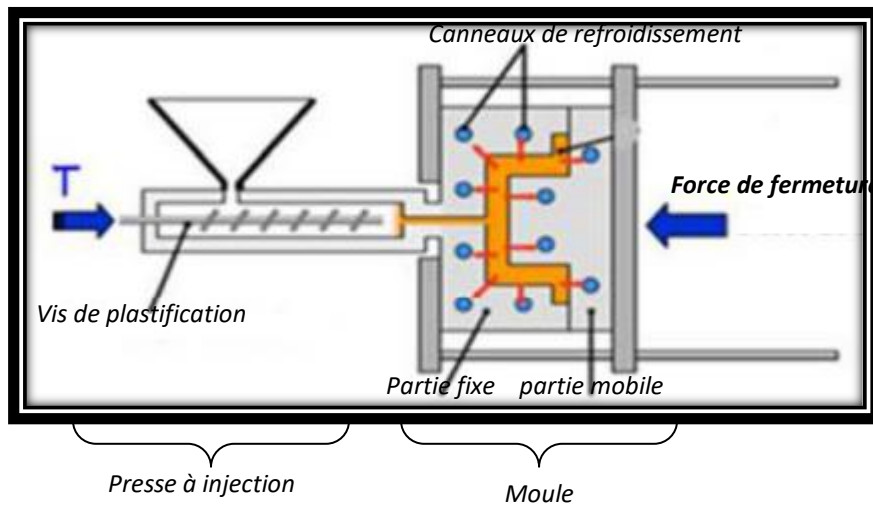


Fig. III.8: La phase de compactage.

a.4) La phase d'éjection

La vis de plastification recule avant de commencer un nouveau dosage de matière en vue du cycle suivant, cette opération a pu commencer dès la fin du compactage (Figure III.9).

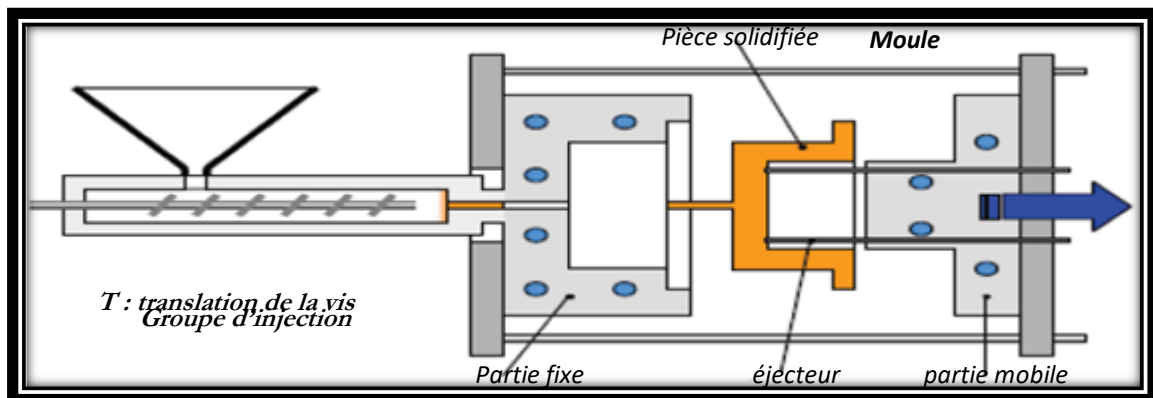


Fig. III. 9: La phase d'éjection.

b. Bloc de fermeture, verrouillage

Cet ensemble permet la fermeture et le verrouillage de la partie mobile du moule, sur la partie fixe. Devant résister à la pression d'injection, sa conception est très importante. Son fonctionnement peut être mécanique, par un vérin, elle est appelée mécanique, car l'effort de verrouillage est assuré

par les genouillères. Sur certaine presse, lorsque le point d'alignement est dépassé, on peut couper la pression dans le vérin et l'ensemble reste stable, ou réalisés par des mouvements hydrauliques à l'aide d'un gros vérin central qui a pour but de faire l'approche du plateau mobile jusqu'au plateau fixe, et d'un vérin plus petit qui assure le verrouillage dans la phase finale de la fermeture.

➤ **Les types de la fermeture de la presse**

- **Fermeture mécanique :** l'avance rapide de la partie mobile est assurée par la genouillère. Le verrouillage du moule est fourni par la mise en traction des colonnes de la machine au moment où le moule est verrouillé. La genouillère est actionnée par un vérin hydraulique. Ce système est très simple n'assure pas une force de fermeture constante et reste difficile à régler. (Voir Figure III.10)

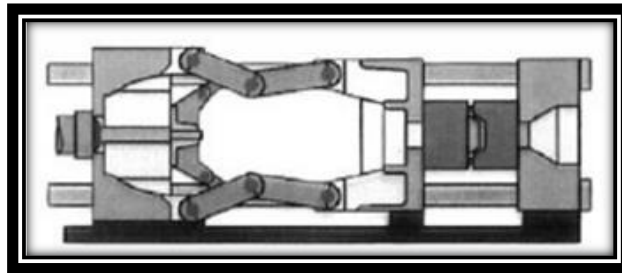


Fig. III. 10: Fermeture mécanique.

- **Fermeture hydraulique par vérin :** Un seul vérin hydraulique (à plusieurs étages parfois) assure le déplacement de la partie mobile et le verrouillage du système. Ce dispositif offre une grande force de fermeture, mais reste un dispositif lent, comme montre la Figure III. 11)

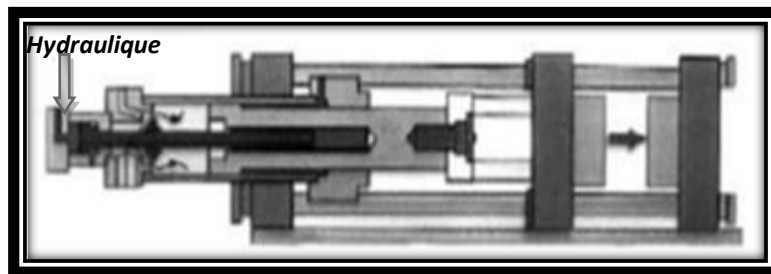


Fig. III.11: Fermeture hydraulique.

- **Fermeture mixte**

Ce procédé est un compromis entre la fermeture hydraulique et la fermeture mécanique. En effet, les mouvements d'ouverture et de fermeture se font uniquement par des genouillères, tandis que le verrouillage est assuré par un ou des vérins hydrauliques (voir Fig. III.12).

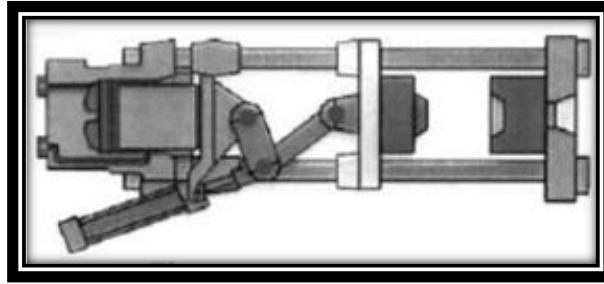


Fig. III.12: Fermeture mixte.

c) Les paramètres d'injections

1) Injection moule fermé

Le groupe de plastification de la presse injecte la matière plastique fluidifiée sous pression (40 à 100 MPa) dans l'empreinte du moule à travers le réseau d'alimentation. Cette pression génère un effort de séparation proportionnel à la surface projetée de la pièce dans le plan de joint. Le verrouillage du groupe de fermeture doit supporter cet effort (voir la fermeture).

Les paramètres : Vitesse d'injection, pressions d'injection.

2) Refroidissement

Le moule possède un circuit de régulation thermique qui permet à la matière plastique de se solidifier.

Les paramètres : Temps de solidification.

3) Ouverture

Le moule s'ouvre au plan de joint par déplacement du plateau mobile de la presse.

Les paramètres : Vitesse d'ouverture et course.

4) Ejection

La pièce moulée et son réseau d'alimentation (déchets) sont évacués par un système d'éjection.

Les paramètres : Nombre de coups d'éjection et course.

4) Fermeture

Le groupe de fermeture de la ferme et verrouille le moule. Un nouveau cycle peu recommencé.

Les paramètres : Vitesse d'ouverture et course.

d) Terminologie des moules

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

Le moule est l'outil utilisé en injection des matières plastiques, qui remplit plusieurs fonctions et il a pour but de donner à la matière une forme nommée pièce ou article. Un moule est constitué principalement de composants illustrés par les Figures suivantes (Fig. III.13 et III.14):

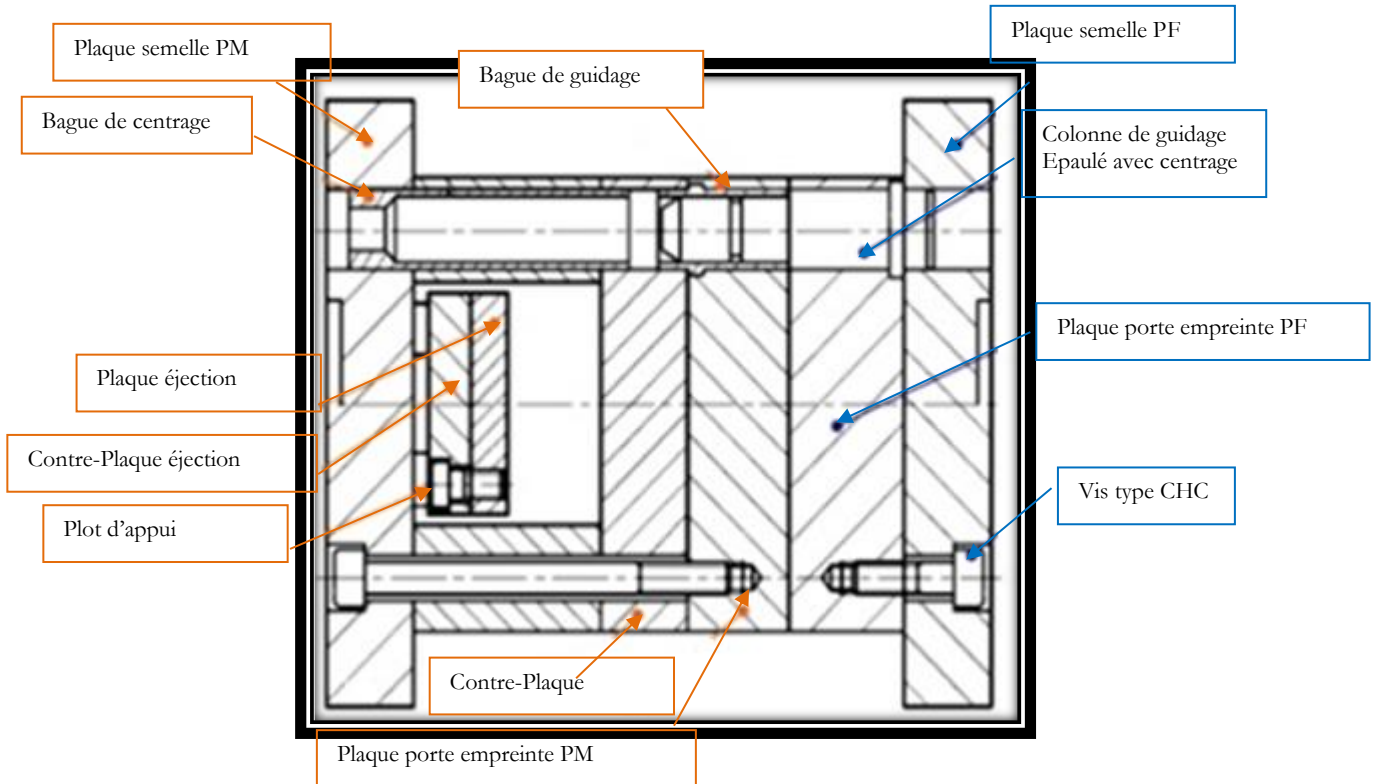


Fig. III.13 : Différentes parties d'un moule d'injection plastique.

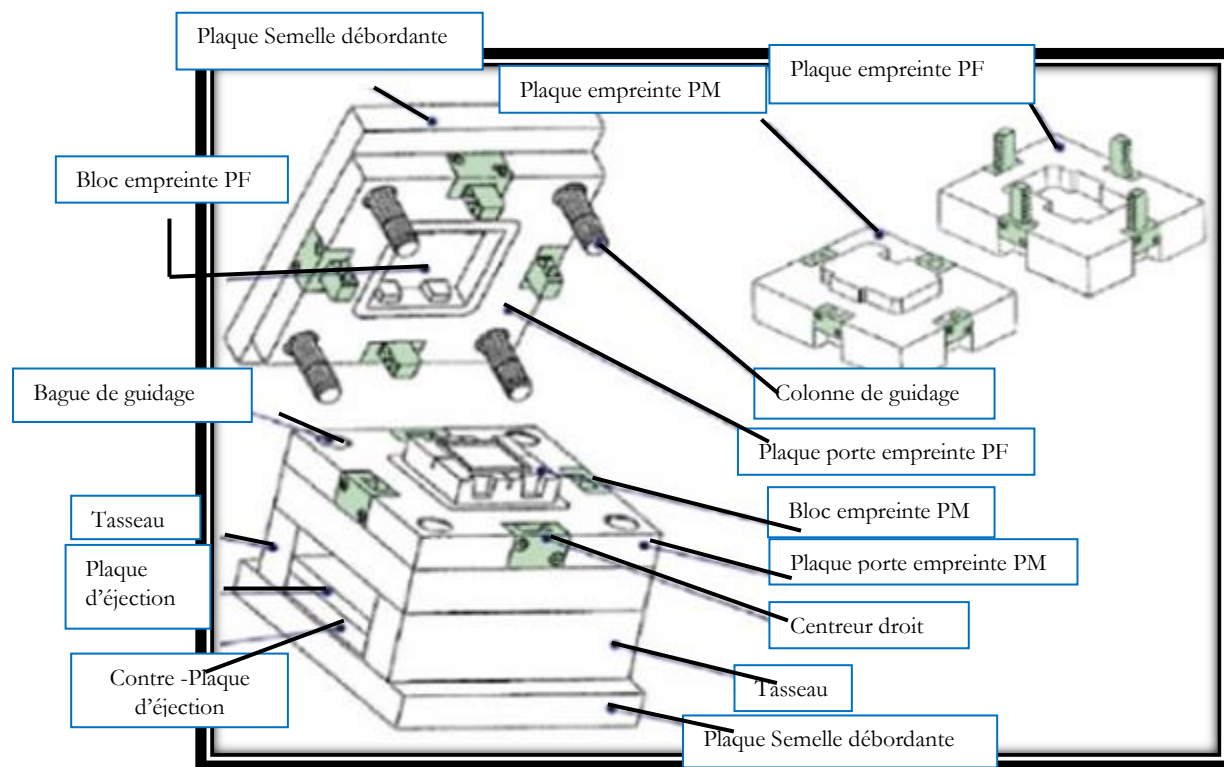


Fig. III. 14 : Vue en 3D d'un moule d'injection plastique.

- **La partie fixe de moule comporte:**

Une plaque porte empreinte femelle- 4 colonnes de guidage- une plaque semelle- une buse d'injection et une bague de centrage.

Fonction: centrage- alimentation- mise en forme- refroidissement- éjection.

- **La partie mobile de moule comporte:**

Une plaque porte empreinte male - des bagues de guidage de colonne- des tasseaux- une batterie d'éjection composé de 2 plaques et d'éjecteurs cylindriques et enfin une plaque semelle.

III.3. Autres méthodes de mise en forme des polymères

III.3.1. Thermoformage

Le thermoformage consiste à chauffer une feuille, ou une plaque, à une température permettant sa fusion dans un moule dont elle épouse la forme par action d'une différence de pression entre ses deux faces. Après refroidissement, on obtient l'objet désiré. La mise en forme s'effectue généralement par une pression d'air sur la feuille, ou une dépression d'air sous cette dernière, souvent assistée mécaniquement par un poinçon. C'est un procédé de transformation « basse pression », qui impose de faibles contraintes à la feuille. Les matériaux ne peuvent donc être formés

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

que lorsque leurs propriétés mécaniques ont chuté, dans la zone du plateau caoutchoutique pour les polymères amorphes et dans la zone de la température de fusion pour les semi-cristallins. Le thermoformage est basé sur le phénomène de transition vitreuse (T_g) des thermoplastiques. En effet, leur température de transition vitreuse passée, les thermoplastiques sont à l'état caoutchoutique, il devient alors facile de leur donner une nouvelle forme. Une fois la température descendue en dessous de la transition vitreuse, le polymère retourne à l'état solide (vitreux). Les polymères les plus couramment utilisés et leurs caractéristiques de thermoformabilité de polymères courants sont les suivants: (comme montre la Fig. III.15b)

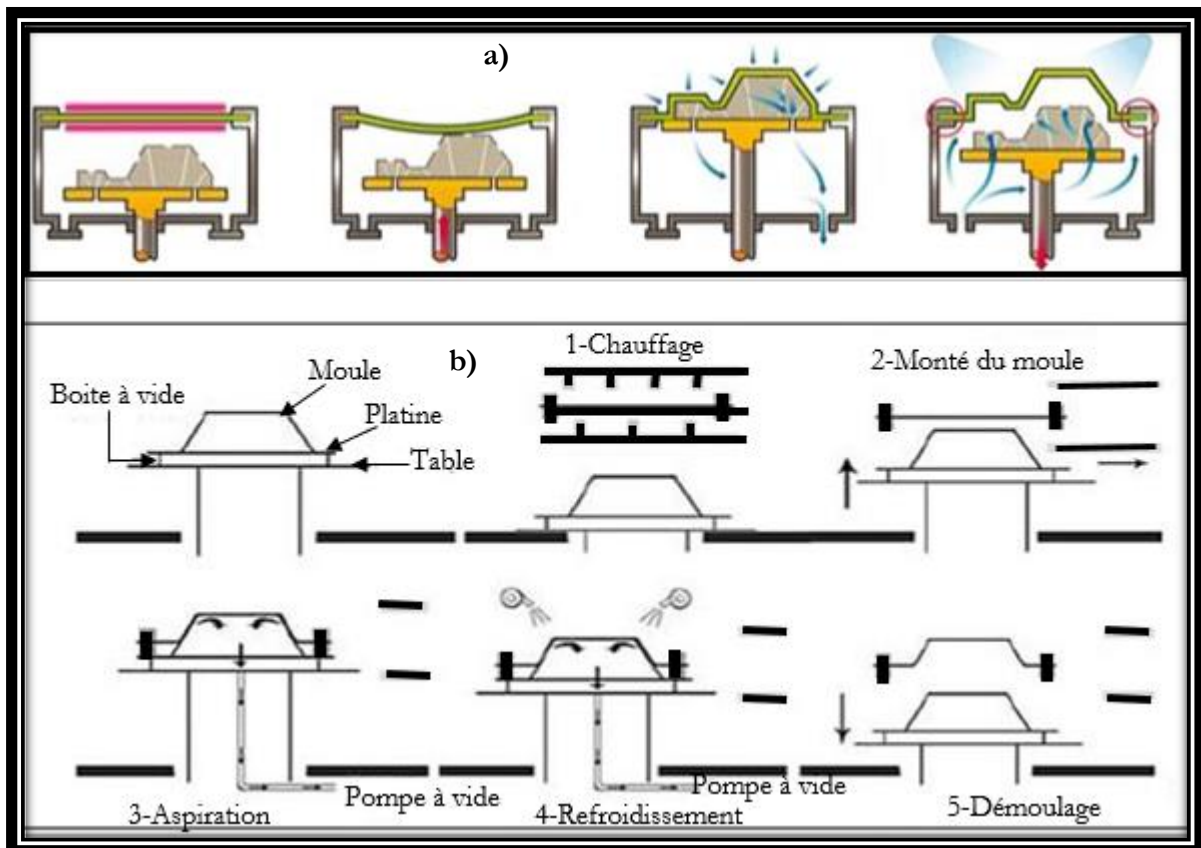


Fig. III.15 : Principe du thermoformage.

a) Les différentes étapes du thermoformage par le vide sont:

1. Chauffage : La première étape consiste à soumettre à la chaleur une feuille de plastique afin de la rendre malléable. Il est essentiel d'ajuster la durée de chauffage en fonction de l'épaisseur de la feuille, de l'efficacité du système de chauffage ainsi que de la couleur et de la nature du matériau à travailler. Il est primordial que la chaleur soit distribuée uniformément pour un résultat idéal. Une fois la température optimum de thermoformage (T_g) du matériau atteint, on retire les appareils de chauffage puis le plateau et le moule sont élevés en position de formage.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

2. Le formage : Une fois la feuille ramollie, elle peut facilement adopter la forme du moule auquel elle sera soumise. Des moules dit mâles (convexes) ou femelles (concaves) peuvent être drapés pour obtenir les pièces. Ainsi, le plastique malléable prend l’empreinte du moule et obtient la forme voulue.

3. Une fois la pièce formée, elle refroidit en restant sur le moule, puis elle est démontée et évacuée. Le refroidissement suit le formage et consiste en une étape importante afin d’obtenir un produit conforme. En effet, il est important de prendre le temps de laisser la pièce se refroidir suffisamment pour s’assurer de la retirer du moule sans déformation, défaut ou adhésion. La période de durcissement dépend de l’épaisseur de la pièce et de l’efficacité du système de refroidissement.

b) Moule pour le thermoformage : Les moules sont généralement en aluminium mais peuvent être en résine époxydes pour de petites séries, voire en bois pour la fabrication d’échantillons. Les pièces sont réalisées avec des moules positifs ou négatifs.

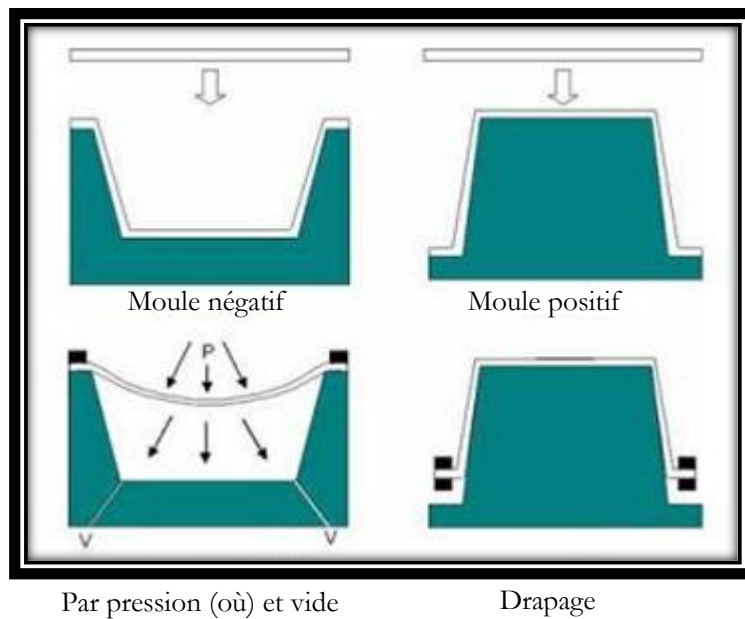


Fig. III.16 : Moule pour le thermoformage.

- 1. Moule Positif :** La fabrication et l’usinage de ce type de moule sont simples et peu onéreux. Le thermoformage avec ces moules est encore appelé « drapage » car la feuille préchauffée est drapée sur le moule par la pression atmosphérique externe. L’air entre moule et feuille est aspiré par une pompe à vide. Par exemple pour le moule de la Figure III.16, l’épaisseur du haut de l’objet est légèrement inférieure à l’épaisseur initiale de la feuille, les flancs par contre sont très étirés et très fins. La forte épaisseur au sommet est accentuée par le refroidissement de la feuille par contact avec le moule. Les propriétés mécaniques à cet

endroit augmentent et la déformation est localisée aux endroits encore chauds, le flanc. Le frottement de la feuille sur le moule empêche également la déformation du sommet. Le chauffage du moule permet une meilleure répartition des épaisseurs, mais réduit les cadences de production, le refroidissement étant plus long. L'augmentation des rayons de raccordement des différentes faces du moule réduit aussi les écarts d'épaisseur sans nuire aux cadences.

- 2. Moule Négatif :** Cette fois-ci le moule vient au niveau de la plaque, la matière vient ensuite s'y "étaler" sous l'effet de la pression ou par le vide. Le moule est conçu comme une cavité percée de petits orifices pour l'évacuation de l'air emprisonné entre la feuille et lui-même (Fig.III.16). Pour déformer la feuille, on emploie généralement une pression d'air. Les poinçons mécaniques, en plus d'une pression d'air sont très utilisés dans le cas des thermoformages profonds. Le coût de fabrication est plus élevé que pour un moule positif, car il faut, en général, enlever plus de matière dans le cas des moules métalliques (aluminium, en général). Le démoulage s'effectue sans difficulté, du fait du retrait des produits lors du refroidissement. Les angles de dépouille sont donc faibles, quelques degrés, et les angles de raccordement peuvent être vifs. Le formage négatif est le plus courant pour les applications barquette, pot, gobelet, film d'emballage. Pour les applications nécessitant de fortes épaisseurs de feuille, on trouve du formage positif; c'est le cas des baignoires, des cuves et des portes de réfrigérateur. Un moule peut être négatif avec des parties positives.

c) Machines de thermoformage

Il y a une très grande diversité de machines de thermoformage, en correspondance avec la diversité des produits et des applications. Une machine de thermoformage (Fig. III.17) est généralement constituée d'un poste de chauffe, d'un poste de formage proprement dit, d'un poste de découpe et d'un poste d'empilage. Pour un fonctionnement optimal de l'ensemble, chaque étape ou poste doit faire l'objet du meilleur réglage. Les machines sont en général équipées d'automates permettant le réglage et le suivi des principales opérations. Il est aujourd'hui impératif qu'elles soient fiables et qu'elles assurent la reproductibilité du cycle de formage pour que les objets thermoformés aient la qualité requise. Dans l'emballage, les épaisseurs de feuille vont de quelques centaines de micromètres à environ 1 mm alors que pour d'autres applications, on peut atteindre plus du centimètre.

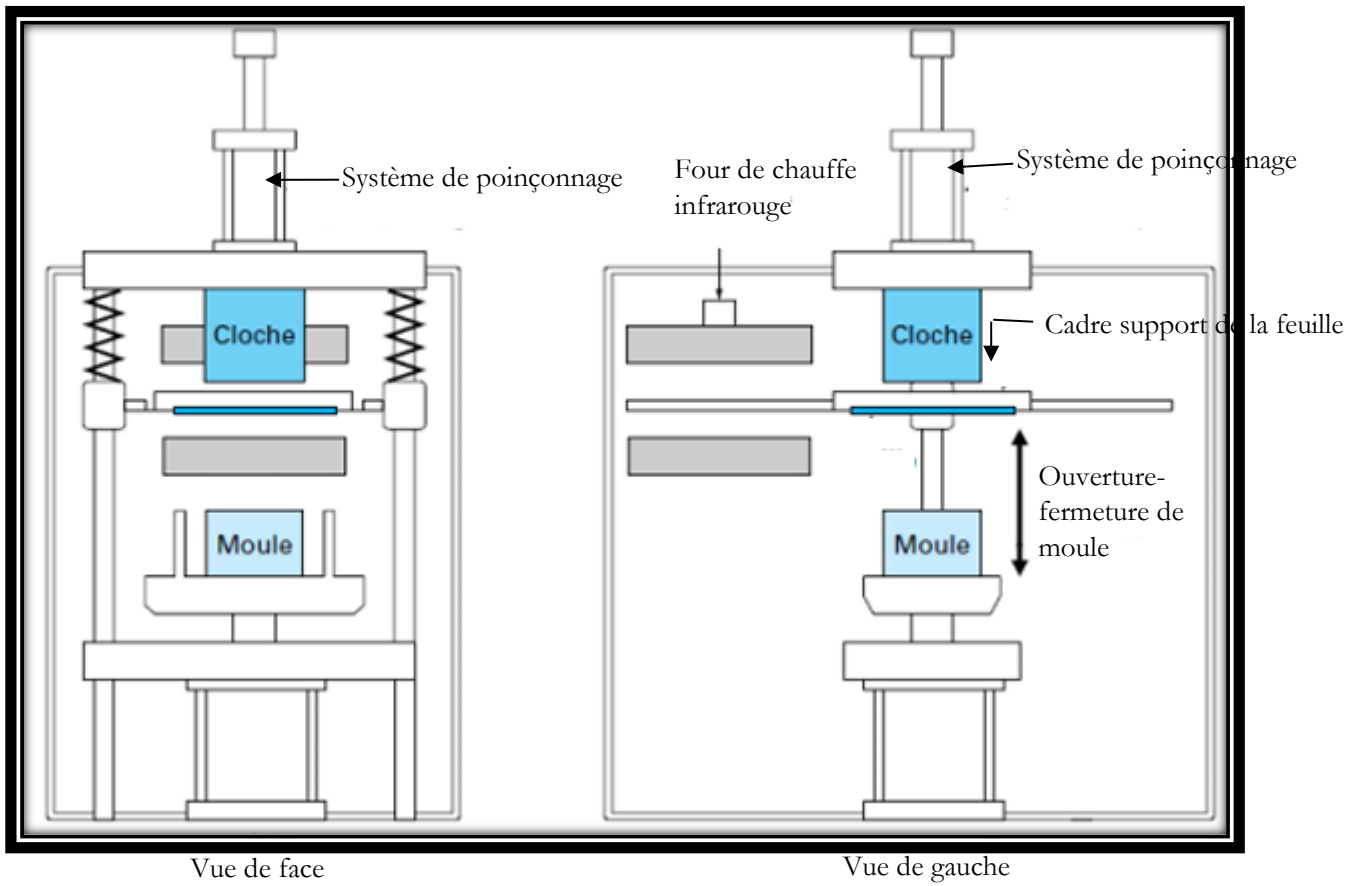


Fig. III.17: Machine de thermoformage discontinue.

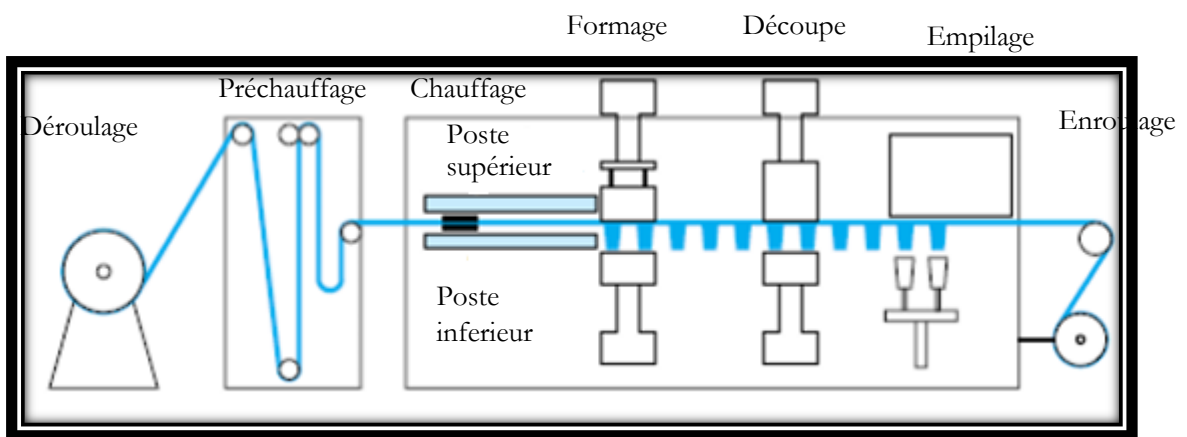


Fig. III.18: Ligne de thermoformage continue.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

Les paramètres à prendre en compte pour une machine de Thermoformage discontinue sont:

- La surface utile ;
- La profondeur de thermoformage ;
- Le système de chauffe : type et puissance ;
- Le système de refroidissement : type et puissance ;
- La taille et le mouvement possible du poinçon ;

Le système de mise sous vide et sous pression ;

- La consommation et la pression d'air utile ;
- La puissance électrique globale. Pour une machine continue (Figure III.19), on considère en plus :
- La cadence maximale de production (la vitesse maximale est de l'ordre de 6 m/min) ;
- La possibilité de découpe intégrée au moule ;
- Le système d'empilage ;
- Le système de transport de la feuille avec les caractéristiques du moteur ;
- Le système de découpe ;
- Les mouvements des tables : mécanique ou hydraulique.



Fig. III.19 : Produits thermoformés par thermoformage.

III.3.2. Le Rotomoulage

Le rotomoulage est une méthode de transformation des polymères permettant la production d'articles creux avec des contenances très diversifiées (de quelques dixièmes du litre à des milliers de litres). Le moulage par rotation permet de produire des petites et des grandes séries de pièces. Le rotomoulage est un procédé de mise en forme des polymères relativement récent. Il permet d'obtenir des pièces creuses grâce à la solidification du matériau chargé à l'état solide après une étape de chauffage du moule pendant laquelle on applique une rotation biaxiale autour de deux axes perpendiculaires. La quantité du matériau est prédéfinie en fonction de l'épaisseur voulue de la pièce. Les pièces creuses obtenues par rotomoulage peuvent avoir des formes complexes et des volumes très variées. Le procédé implique de faibles valeurs aussi bien de la pression que de la vitesse de cisaillement; les articles obtenus ne renferment quasiment pas de contraintes résiduelles et de lignes de soudures. Les moules utilisés ne sont pas onéreux. Le rotomoulage est un procédé plus compétitif pour la réalisation de corps creux volumineux. Lors de la transformation, le polymère ne subit pas d'orientation; les performances mécaniques du produit seront fonction de l'épaisseur.

a) Principales étapes du rotomoulage

De façon générale, on distingue quatre étapes dans le procédé de rotomoulage.

1. **Chargement du moule** : Après avoir positionné et fixé le moule, une quantité prédéterminée de poudre thermoplastique y est chargée. En considérant que l'épaisseur de la pièce finale est constante, la quantité de poudre est calculée à partir de la surface du moule, de l'épaisseur de la pièce désirée et de la masse volumique du polymère. La totalité de la matière est utilisée pour la fabrication du produit, il n'y a pas de déchet. Une masse de poudre m d'un polymère thermoplastique de masse volumique ρ est placée dans un moule de surface interne S . Avant chaque cycle, la quantité de poudre est calculée selon l'épaisseur e souhaitée du corps creux à élaborer. Celle-ci est déterminée à partir de l'expression suivante : $m = \rho.S.e$

2. **Le chauffage** : Une fois le moule verrouillé, la seconde étape débute. Le moule se met en rotation selon deux axes perpendiculaires dans un environnement chaud. Le transfert de chaleur est souvent effectué par convection d'air à l'intérieur d'un four mais d'autres méthodes peuvent être utilisées comme par exemple l'utilisation d'un moule à double parois dans lequel circule un fluide caloporteur. Lorsque la surface du moule atteint une certaine température, les grains de polymère commencent à adhérer. Les vitesses de rotation des axes sont relativement faibles et n'excèdent pas 10 rpm. Une vitesse importante aurait tendance à entraîner le polymère fondu aux endroits du moule où les vitesses sont les plus élevées, créant ainsi un problème de distribution des

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

épaisseurs de la pièce. Pour une bonne répartition de la matière dans le moule, un ratio entre les deux vitesses des axes doit être déterminé. Celui-ci dépend de la géométrie de la pièce et ne doit pas être un nombre entier.

3. **Le refroidissement :** La troisième étape consiste à refroidir le moule afin de solidifier le thermoplastique et de figer la géométrie de la pièce. Durant cette phase le moule continue de tourner afin de garder l'épaisseur de la pièce constante et d'homogénéiser le refroidissement. Ici, le refroidissement est généralement effectué par convection forcée d'air associé à la pulvérisation de gouttelettes d'eau. Le refroidissement ne doit pas être trop brutal afin d'éviter le gauchissement de la pièce dû au retrait différentiel.

4. **Le démoulage :** La rotation est stoppée après le refroidissement du moule et la solidification de la pièce. Le moule est ensuite ouvert et la pièce retirée. Un nouveau cycle peut alors débuter. Un agent démoulant est souvent utilisé avant le remplissage du moule pour faciliter le démoulage. Cet agent démoulant est un liquide que l'on étale sur la paroi pour éviter à la matière de se coller sur le moule. Comme nous venons de le voir, le polymère doit subir plusieurs transformations physiques pour être mis en forme. Grâce à un cycle thermique, le matériau peut passer de l'état solide à l'état liquide pour épouser les formes du moule, puis inversement de l'état liquide à solide pour figer les géométries de la pièce. Il est donc important de suivre l'évolution de la température durant ce cycle thermique. Expérimentalement il est possible de placer des thermocouples à différents endroits afin de mesurer le changement de température.

La Figure III.20 représente de manière schématisée l'évolution de la température au cours des différentes étapes du procédé.

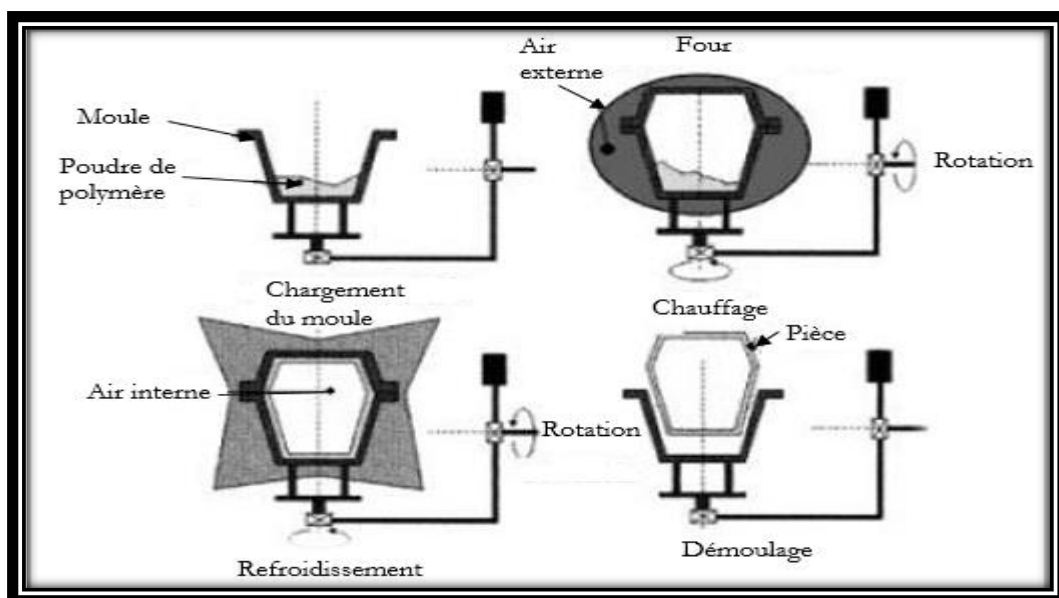


Fig. III.20: Différentes phases d'obtention d'une pièce par rotomoulage.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

Grâce au rotomoulage, on peut ainsi fabriquer des kayaks, des canoës, des barques, des planches de stand (Voir Fig. III. 21). Cette technique a commencé à être mise en œuvre de manière industrielle dans les années 70. Elle a permis à de nombreuses marques de développer et mettre sur le marché de nombreux produits en vente.



Fig. III.21: Différents objets finis fabriqués par rotomoulage.

III.3.3. Le calandrage

Le calandrage permet de fabriquer des produits semi-finis, comme des films. Dans une machine appelée calandre, les matières thermoplastiques, mélangées à des additifs et des stabilisants, sont écrasées entre plusieurs cylindres parallèles (Fig. III.22)

1. La matière est chauffée puis malaxée par une vis sans fin spéciale, pour donner une pâte épaisse.
2. Elle le passe plusieurs fois entre les rouleaux pour une homogénéisation parfaite, un peu comme une guimauve.
3. Pour permettre la gélification de la matière, celle-ci passe entre 2 calendres chauffées, réglées selon différents paramètres (température calendres, pressions, vitesse rotation...).
4. L'écartement, la pression et le type de rouleaux vont donner les dimensions et les aspects des films (le grainage).
5. Les films sont mis en bobine ou coupés et empilés pour faire des feuilles, aux dimensions et épaisseurs souhaitées des objets à former.

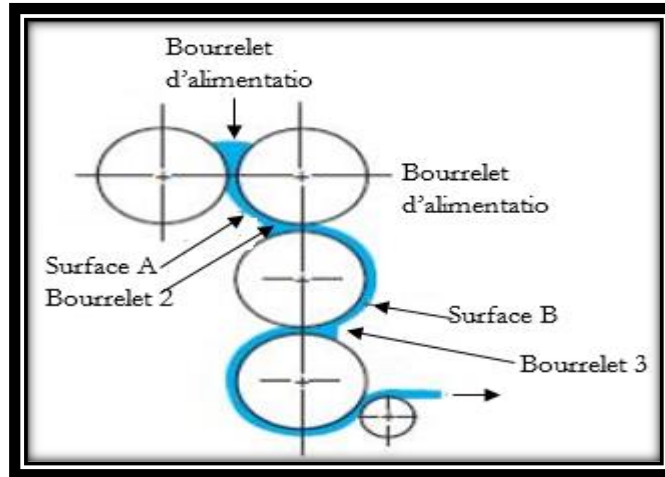


Fig. III.22 : Principe du calandrage à quatre cylindres.

- **Applications:**

Le calandrage permet de fabriquer des produits semi-finis :

- Des feuilles ou des films qui seront transformés par la suite pour devenir des pots, des barquettes ou des gobelets.

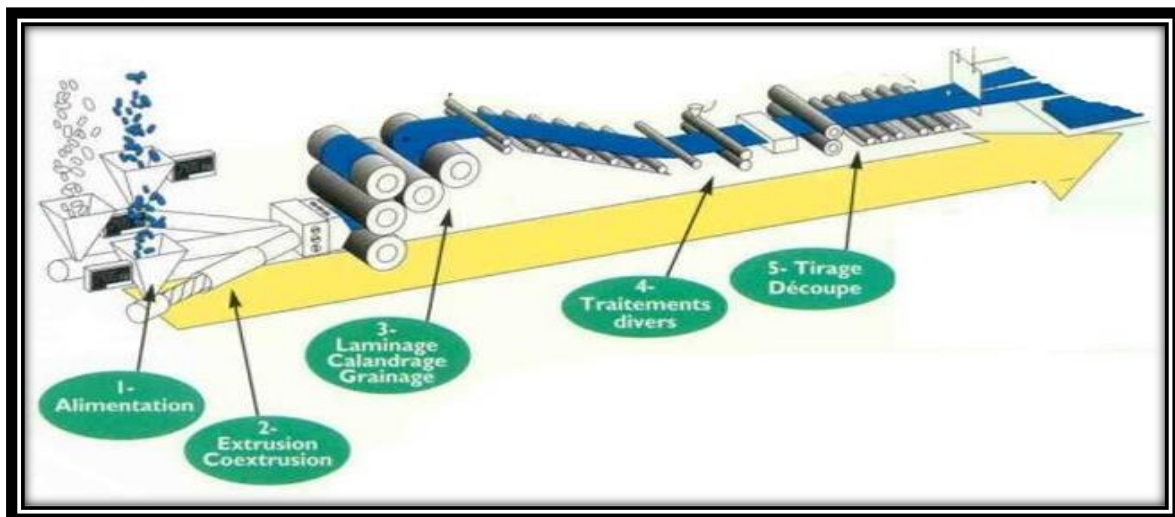


Fig. III.23: Schéma de principe d'une chaîne de calandrage.

III.3.4. Extrusion-soufflage et injection-soufflage

Les techniques d'extrusion-soufflage et d'injection-soufflage sont des méthodes de mise en œuvre des matières thermoplastiques pour la fabrication d'objets tridimensionnels creux. Depuis les petits flacons de quelques millilitres utilisés en pharmacie jusqu'aux cuves de mazout de 5000 L, ces corps creux en matières thermoplastiques sont utilisés au conditionnement de toutes sortes de produits liquides, pâteux, pulvérulents, qu'ils soient alimentaires, d'entretien, chimiques etc... Parmi les différents corps creux autres que ceux fabriqués par extrusion soufflage ou par injection-soufflage, citons :

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

- Les sachets ou pochons, réalisés à partir de films souples extrudés ;
- Les gobelets, pots thermoscellés, etc., fabriqués à partir de feuillets rigides par thermoformage ;
- Les cuves et enceintes fabriquées par les techniques de mise en œuvre des plastiques renforcés : bobinage filamentaire, centrifugation, etc.

III.3.5. Extrusion-soufflage

Le soufflage est couramment utilisé dans les lignes de production de gaines et de films en continu. Il consiste à extruder un tube, à le pincer à quelque distance de la filière à l'aide de deux panneaux et de rouleaux de direction, et à le gonfler en envoyant de l'air sous faible pression à travers l'axe de la filière. Cette technique permet d'obtenir des gaines plastiques continues de plus de 4 m de diamètre donnant des films de plus de 12 m de largeur avec des épaisseurs de l'ordre de 200 μm à des débits dépassant 300 kg/h. Pour l'obtention des corps creux par extrusion-soufflage à partir d'un polymère plastifié par la chaleur, on produit une « paraison » tubulaire en forçant la matière à passer dans l'entrefer circulaire avant de s'écouler à l'air libre, puis on procède à l'emprisonnement de cette paraison dans un moule et au soufflage à l'aide d'air comprimé de la paraison encore chaude pour qu'elle prenne les formes du moule (Fig. III. 24).

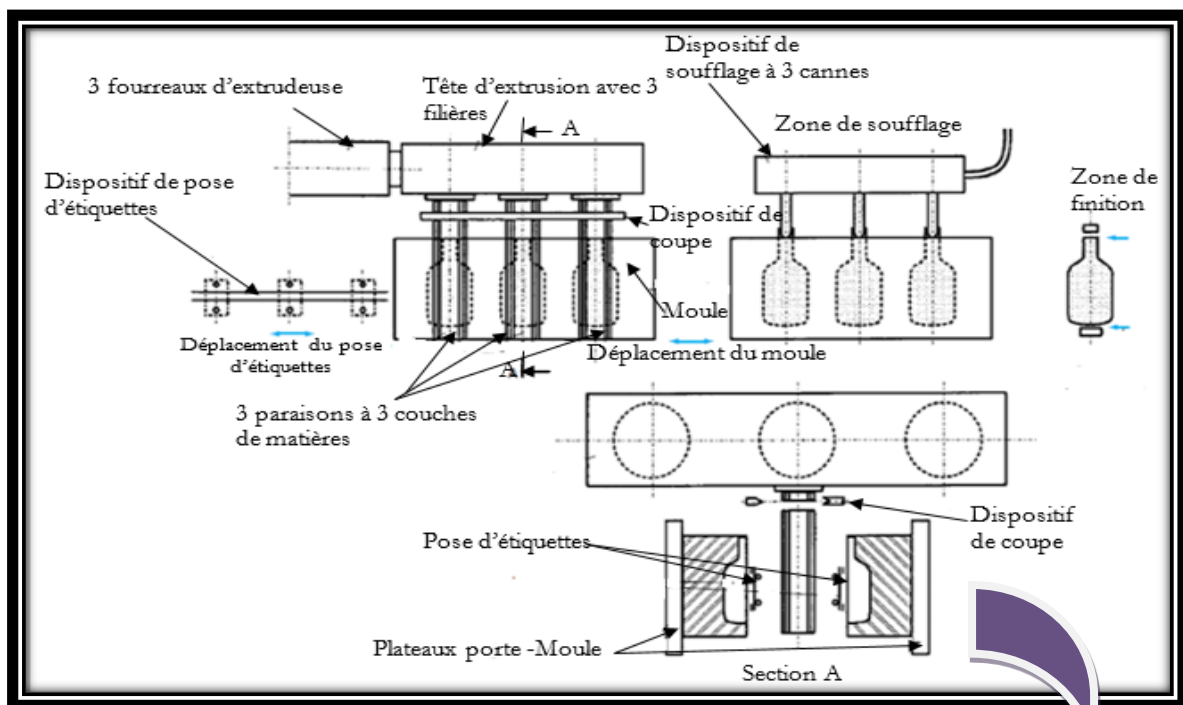




Fig. III.24: Extrusion-soufflage.

a) Moulage des corps creux par soufflage

Les machines de ce type comprennent :

- Une extrudeuse comportant un ou plusieurs fourreaux d'extrusion, le nombre étant déterminé par le nombre de couches de matière constituant la paraison ;
- Une tête d'extrusion équipée d'une ou plusieurs filières qui délivrent les paraisons dont le nombre correspond au nombre d'empreintes du moule ;
- Une unité de moulage composée du mécanisme de fermeture et de déplacement, entre le poste de moulage et le poste de soufflage, des plateaux porte-moule ;
- Un dispositif de soufflage constitué soit d'une aiguille qui traverse la paroi du moule et qui permet le gonflage de la paraison dans l'empreinte pour obtenir des objets tels que des jouets, des arrosoirs de jardin, des contenants de grand volume..., soit d'une canne qui est introduite dans l'orifice supérieur de la bouteille ou du flacon à mouler.

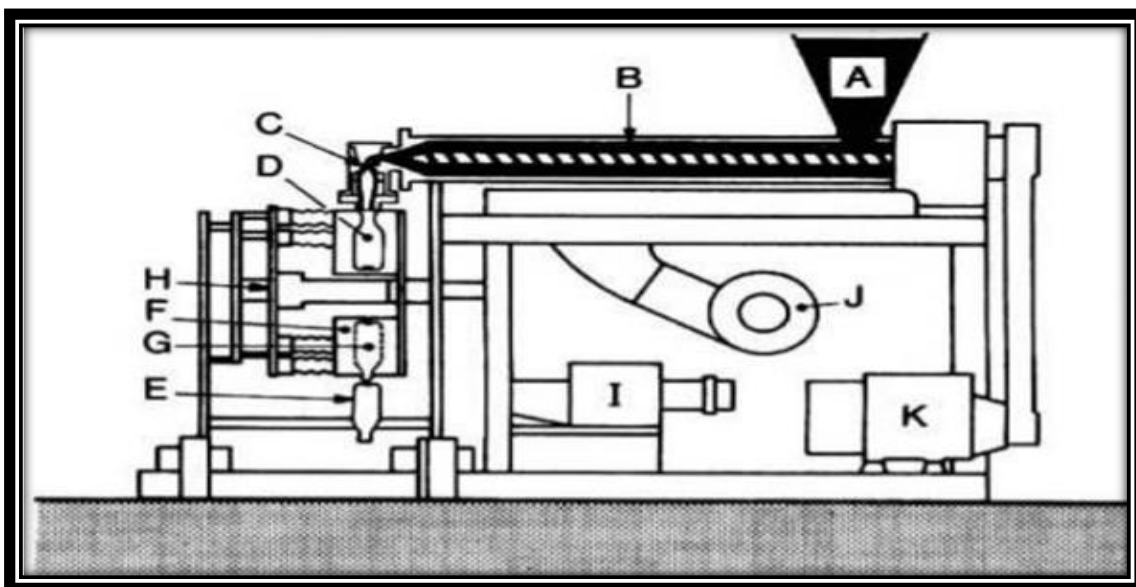


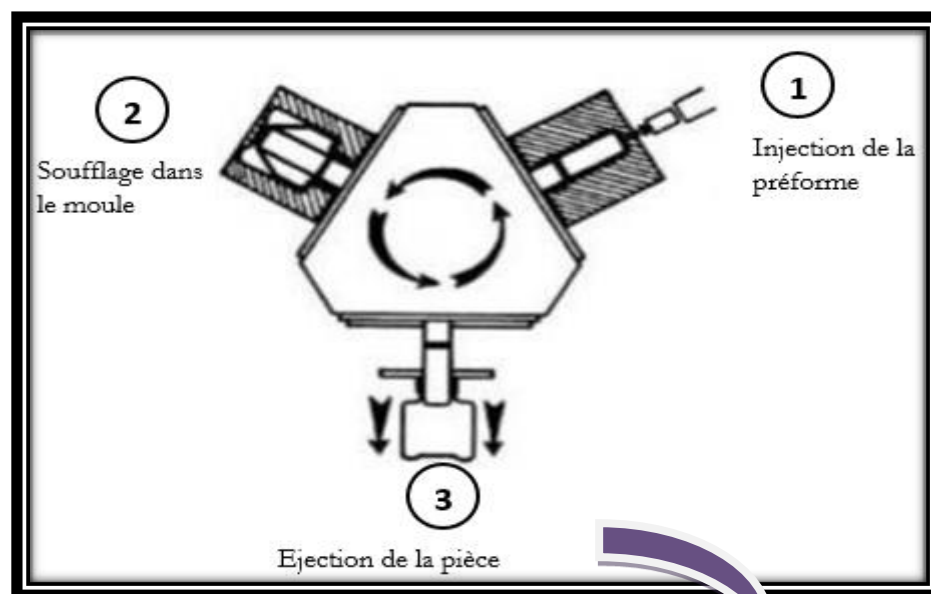
Fig. III.25: Machine d'extrusion-soufflage de bouteilles.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

- A. Trémie d'alimentation en granulé
- B. Extrudeuse
- C. Tête d'équerre
- D. Bouteille en cours de soufflage
- E. Bouteille en cours d'éjection
- F. Moule
- G. Empreinte
- H. Roue de soufflage
- I. Moteur d'entraînement de H
- J. Ventilateur d'air de refroidissement
- K. Moteur d'entraînement de la vis d'extrusion

III.3.6. Injection-soufflage

La technique de mise en œuvre des polymères thermoplastiques qui se trouve associée au soufflage est le procédé d'injection. À partir d'un matériau plastifié par la chaleur, on procède à l'injection sous forte pression (jusqu'à 120 MPa) de ce matériau à travers une buse de faible diamètre, dans une cavité du moule à préforme. Sous l'effet de la pression, le matériau plastifié remplit la cavité et se solidifie au contact des parois du moule. On obtient la préforme, c'est la phase d'injection. Puis cette préforme encore chaude (120 à 220 °C suivant les matériaux) est transférée dans le moule de soufflage (appelé aussi moule de finition). L'air comprimé est alors introduit au travers du noyau portant la préforme. Le matériau se trouve alors plaqué contre les parois du moule de finition refroidi et se solidifie pour donner l'objet final: c'est la phase de soufflage. La succession des opérations décrites ci-avant est présentée sur la Figure III.26.



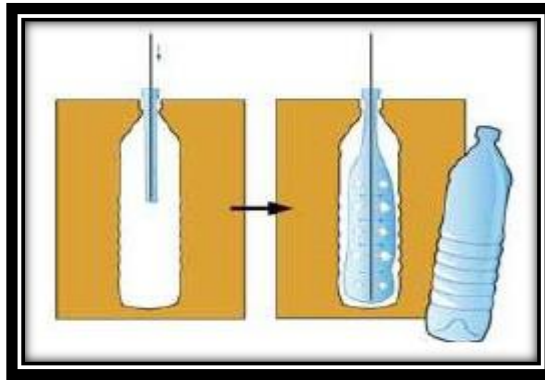


Fig. III.26: Poste d'injection-soufflage de corps creux.

III.3.7. Extrusion gonflage (gaine)

Pour l'extrusion gonflage, le film est appelé gaine, c'est pour cette raison que ce procédé de fabrication est aussi nommé soufflage de gaine. Il fait appel à une extrudeuses mono-vis longue (entre 24 et 32D), ou bi-vis pour les débits très élevé.

L'élaboration d'un film plastique peut être réalisée à l'aide du processus d'extrusion-gonflage. Une filière circulaire est utilisée à travers laquelle sort un tube plastique creux quasiment fondu, puis tiré verticalement vers le haut de la tour. Le tube est gonflé d'air introduit à travers la filière pour former une bulle plastique dont le diamètre et l'épaisseur du film dépendent du dimensionnement de la machine (diamètre de la filière, débit, etc.) et de variables opératoires (vitesse de tirage, refroidissement, etc...). En haut de la bulle plastique, plus refroidie que le reste, elle est écrasée et aplatie en film fin prêt à utilisation. Les films produits par extrusion-gonflage sont largement utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que l'agriculture (Housses pour ensilage, films de paillage, couvertures de serres agricoles), les emballages technique et alimentaire, la construction et les travaux publics, l'hydraulique, etc. (voir la Fig. III.27).

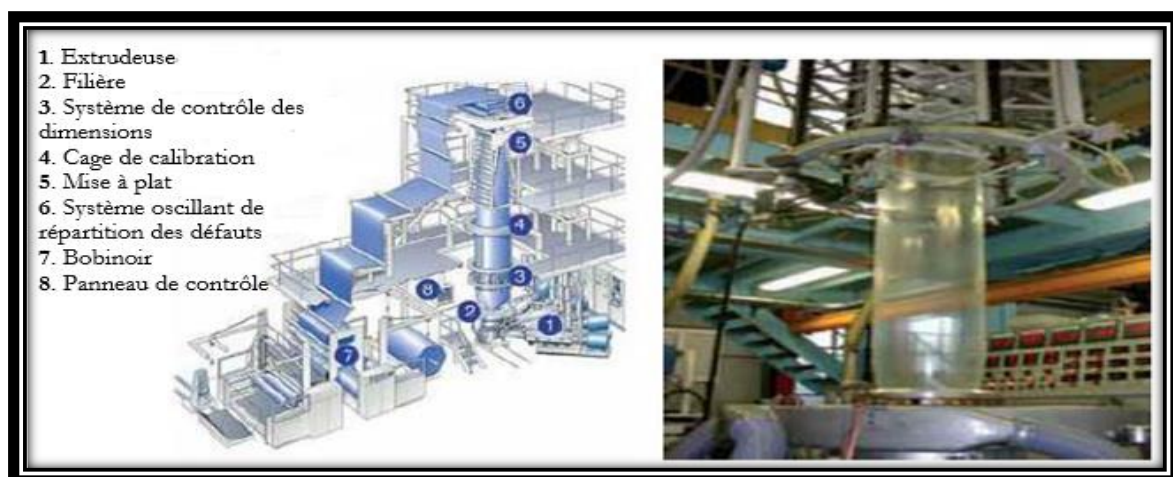


Fig. III.27: Extrusion gonflage.

a) La filière d'extrusion gonflage

Dans le cas le plus général, l'alimentation d'une filière fait un angle de 90° avec la direction de la sortie extrudeuse. La tête d'extrusion gonflage comporte les pièces suivantes : une carcasse externe, constituée généralement de deux ou trois parties superposées, solidement assemblées. La dernière partie est couramment désignée sous le nom de filière. Un poinçon interne, généralement en deux parties : Dans sa partie inférieure, le poinçon est fixé au corps de la filière, soit par une torpille (cas de l'alimentation centrale), soit directement par emboîtement et vissage à la base de la carcasse (cas de l'alimentation latérale). Entrefer : c'est la largeur du passage entre la filière et le poinçon au niveau du land. Afin de régulariser l'écoulement de la matière fondue, le passage entre filière et poinçon comporte généralement de zones d'étranglement ou de laminage, disposées de préférence dans la partie amont. La filière doit permettre de délivrer le polymère fondu de façon régulière, c'est-à-dire sans présence de ligne de résoudre qui pourrait se traduire par la présence de défauts de surface, de défauts optiques ou de défauts structurels pouvant engendrer des faiblesses du film.

b) Système de refroidissement

Le refroidissement de la bulle est effectué à l'aide d'un anneau de refroidissement reposant au-dessus de la filière. L'anneau est alimenté en air, pouvant préalablement être refroidi, grâce à un compresseur. L'utilisation du compresseur permet d'obtenir une vitesse d'air très importante, ce qui est vital car la vitesse du fluide de refroidissement est un paramètre clef dans l'efficacité du refroidissement par convection forcée. Plus la vitesse est élevée, plus le coefficient de transfert de chaleur par convection est élevé. L'efficacité de refroidissement est maximale au voisinage de l'anneau de refroidissement. La vitesse maximale est limitée par la nécessité de ne pas déstabiliser la bulle. Un refroidissement trop intense peut aussi engendrer un figeage prématuré de la bulle, ce qui peut causer dans certains cas sa rupture. L'air de refroidissement permet aussi d'accélérer le gonflement de la bulle à l'intérieur de l'anneau, ce qui permet d'en augmenter la stabilité comme montre la Fig. III. 28.

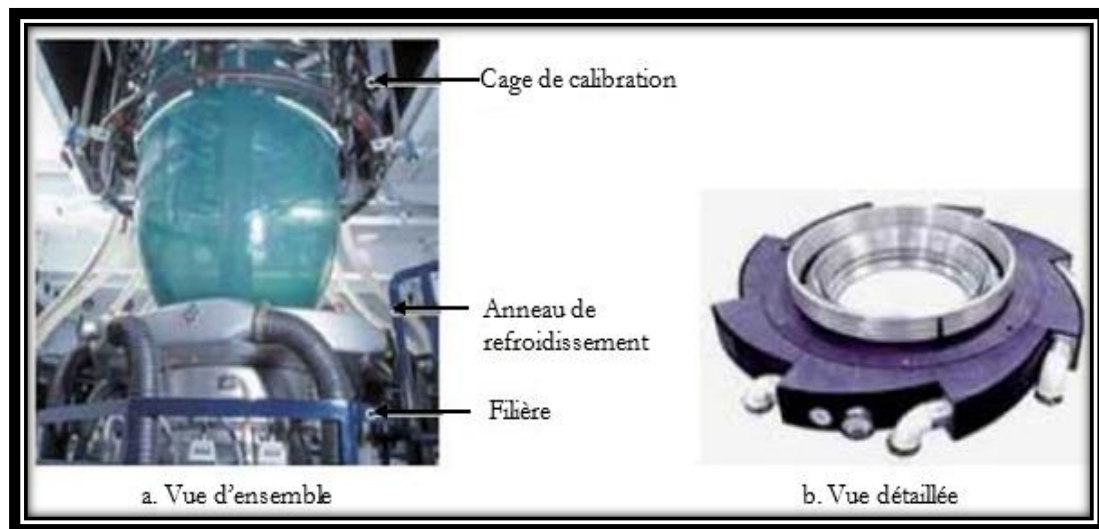


Fig. III.28: Anneau de refroidissement.

c) Paramètres affectant la géométrie des bulles

La différence principale entre le soufflage de gaine et la majorité des autres procédés de mise en œuvre des polymères est la présence d'une surface libre de plusieurs mètres. En soufflage de gaine, la présence d'une surface libre entraîne une multitude de profils de bulle. Les paramètres pilotant la géométrie doivent être bien compris afin de pouvoir produire une bulle stable possédant les dimensions et les propriétés souhaitées. La géométrie de la bulle est pilotée par :

- a. Les conditions d'étirage;
- b. Le taux de refroidissement ;
- c. Les propriétés (thermique et rhéologique) des matériaux utilisés.

Les films produits par soufflage de gaine peuvent être utilisés pour fabriquer :

- Des sacs ;
- Des bâches agricoles ;
- Des films imper respirant (films barrière à l'eau mais perméable à la vapeur d'eau) pour bâtiments ;
- Des films architecturaux servant de filtre UV ;
- Des films industriels (toitures pour serres) ;
- Des structures flexibles servant à l'emballage alimentaire ou au suremballage. Environ 60 % des films fabriqués sur le marché sont produits grâce au procédé de soufflage de gaine.

Les principales qualités recherchées lors de l'élaboration de films sont :

- La résistance aux chocs ;
- L'adhésion ;
- La brillance ;
- La transparence ;

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

- L'imperméabilité ;
- La compatibilité alimentaire ;
- La résistance au vieillissement (oxydation, UV, etc).

III.3.8. Moulage par compression

Cette technique consiste à presser, à chaud, la matière dans un moule. La matière dosée est placée dans un moule ouvert. Le moule est ensuite fermé à l'aide d'une presse hydraulique. Sous l'action de la chaleur et de la pression, la matière commence par se fluidifier et prend la forme du moule puis la réaction de réticulation se produit. Il est nécessaire de laisser la matière sous presse le temps de la réaction, appelé temps de cuisson (Fig. III.29). Cela impose des immobilisations importantes de matériel.

a) Cycle de moulage : Il se décompose de la façon suivante :

- a) Chargement du moule ;
- b) Fermeture du moule ;
- c) Dégazage éventuel ;
- d) Cuisson ;
- e) Ouverture du moule ;
- f) Ejection des pièces ;
- g) Evacuation des pièces ;
- h) Nettoyage du moule ;
- i) Préparation du moule pour la « moulée » suivante.

➤ **Chargement du moule :** La quantité de matière doit être soigneusement ajustée avant son introduction dans le moule. Les poudres à mouler sont dosées soit par pesée, soit à l'aide d'un doseur volumétrique ou encore en utilisant des pastilles d'une masse connue. La matière ainsi dosée est placée dans le moule soit à la main, soit à l'aide d'un chargeur manuel (cas des moules à empreintes multiples). La mise en place dans le moule doit être étudiée avec soin en fonction de la géométrie de la pièce.

➤ **Fermeture du moule :** La fermeture doit être lente pour permettre aux gaz de s'échapper (gaz dus à la polycondensation et à l'humidité, mais aussi air contenu dans les empreintes du moule). Dans le cas du moulage des SMC et des stratifiés, une fermeture lente évite le déplacement des flans dans le moule. Il est conseillé d'utiliser des presses à deux vitesses,

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

avec une vitesse d'approche rapide. Cela permet de diminuer le temps entre le chargement du moule et l'application de la pression pour éviter une réticulation prématurée.

- **Dégazage éventuel** : On procède à une réouverture du moule, limitée dans le temps et dans l'espace, pour l'évacuation des gaz. Le dégazage est effectué juste en fin de fermeture du moule. Il n'est pas toujours nécessaire et doit être réalisé avec précaution car il peut provoquer des traces de recollement de matière sur la pièce.
- **Cuisson** : Cette opération de réticulation conduit à l'état rigide permettant le démoulage à chaud. Elle demande un certain temps qui peut être, par exemple, de l'ordre de 1 min par mm d'épaisseur de pièce. Généralement, dans le cas de presses à commandes programmées, le temps de cuisson est compté à partir de la fin de la fermeture du moule [ou de la fin du dégazage (s'il est pratiqué)] jusqu'à l'ouverture du moule.
- **Ouverture du moule** : Elle doit être lente pour ne pas détériorer les pièces.
- **Évacuation des pièces** : Les pièces sont enlevées à la main. Il peut être nécessaire de les placer sous un conformateur pour le refroidissement, ce qui diminue les risques de déformation.
- **Nettoyage du moule** : On utilise généralement de l'air comprimé pour enlever les bavures.
- **Préparation du moule** : pour la « moulée » suivante elle consiste à :
 1. Remettre en place les parties amovibles du moule si nécessaire ;
 2. Positionner les inserts si la pièce en comporte ;
 3. Appliquer un agent de démoulage si nécessaire.

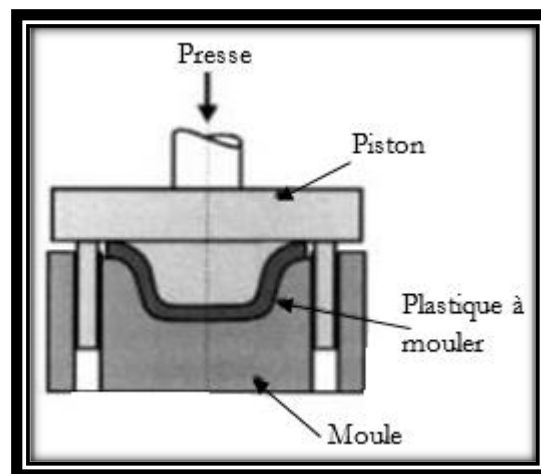


Fig. III.29 Moulage par compression.

b) Avantages et inconvénients de moulage par compression

✚ Avantages

- Pression relativement faible d'où possibilité : de moulage de pièces de grande surface ; d'un nombre d'empreintes plus grand qu'avec les autres méthodes de moulage.
- Pertes de matière plus faibles (absence de « carotte »).
- Retrait plus faible.
- Déformation des pièces moulées moins prononcée.
- Prix des presses plus bas.

✚ Inconvénients

- Temps de cycle plus longs.
- Nécessité de dosage pour chaque empreinte.
- Moule nécessitant une chambre de compression.
- Difficulté d'exécution des moules positifs et semi-positifs.
- Cotes des pièces dépendant du sens de fermeture plus difficiles à respecter.
- Difficulté de moulage de pièces : présentant de grandes différences d'épaisseur; avec des broches fines ou des inserts mal tenus au moment de la fermeture.
- Opération d'ébavurage importante.

III.3.9. Moulage par transfert

Le moulage par transfert consiste à transférer, sous pression, la matière à mouler placée dans une cavité auxiliaire dénommée pot de transfert, vers les empreintes d'un moule chaud fermé. **Le transfert n'est possible que si la viscosité de la matière est faible (ou la fluidité élevée).** (Fig. III.30)

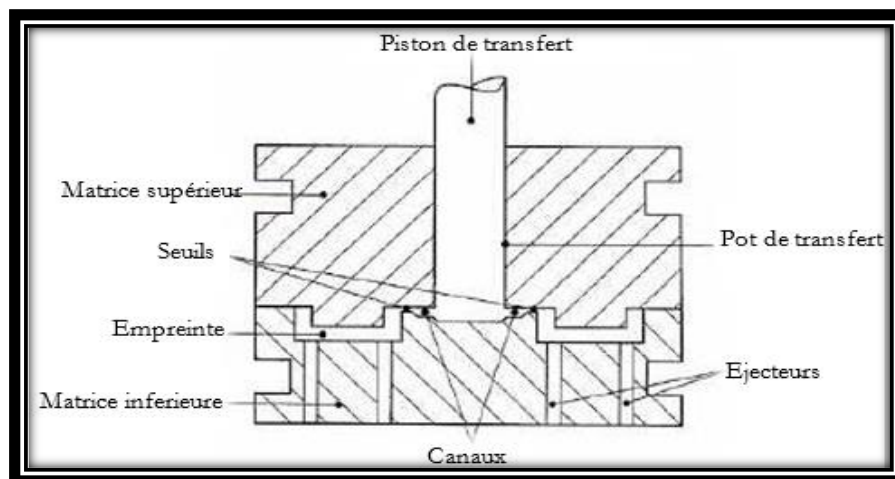


Fig. III.30: Moule à transfert supérieur.

Chapitre III. Mise en forme des matériaux plastiques

a) Cycle de moulage

Dans le cas d'une presse de transfert à deux vérins avec vérin de transfert supérieur, le cycle de moulage se décompose de la façon suivante :

- a) Fermeture du moule ;
- b) Mise en place de la matière préchauffée dans le pot de transfert ;
- c) Application de la pression de transfert ;
- d) Cuisson ;
- e) Ouverture du moule ;
- f) Ejection ;
- g) Evacuation des pièces ;
- h) Nettoyage du moule ;
- i) Préparation du moule pour la « moulée.

III.4. Vidéos sur les procédés de mise en forme des matières plastiques

Mise en œuvre des matières plastiques: <https://www.youtube.com/watch?v=UgKG5OylCUk>

L'extrusion-gonflage: https://www.youtube.com/watch?v=I_OG-L_fRGA.

L'injection – soufflage: <https://www.youtube.com/watch?v=hLuzp3Vn0T8>.

Le thermoformage : <https://www.youtube.com/watch?v=-NYZIQcILg8>.

Le rotomoulage : <https://www.youtube.com/watch?v=eb0tjB0oYu0>.

Calandrage : <https://www.youtube.com/watch?v=67CgGCLiOXU>.

Moulage par compression : <https://www.youtube.com/watch?v=AUnSTqiBHTs>.

Moulage et thermoformage plastique sous vide:
<https://www.youtube.com/watch?v=naKizSAvTZI>

Travaux dirigés avec corrections



Fiche de TD N°1 :

(Structure des polymères et leurs classifications)

Questions de cours

1) Les noms des trois états physiques des polymères lors d'un chauffage ?

- Isotactique :
- Syndiotactique :
- Atactique :
 - Définir la température de transition vitreuse **T_g**.

➤ Pour tous les exercices suivants, on donne:

Éléments :	H	C	N	O	F	Cl
Masse molaire (g.mol ⁻¹) :	1	12	14	16	19	35,5

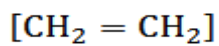
Exercice 1:

Parmi les hydrocarbures suivants, quels sont ceux qui appartiennent à la famille des alcanes ? des alcènes?

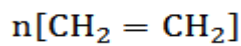
C₃H₆ ; C₅H₁₂ ; C₂₁H₄₄ ; C₉H₁₈ ; C₇H₁₆.

Exercice 2 :

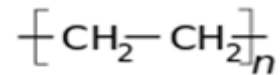
L'éthylène a pour formule semi-développée CH₂=CH₂. La formule du polyéthylène (PE) est :



Formule A



Formule B



Formule C

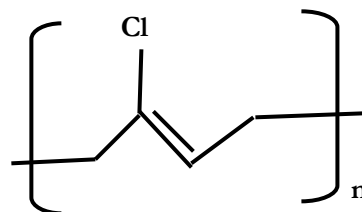
Exercice 3 :

Parmi les monomères ci-dessous, quel est celui qui peut former un polymère par polyaddition ?

- a) HOOC-CH₂-NH₂
- b) CH₂=CH-CH₃
- c) CH₃-CH₂OH
- d) CH₃-COOH

Exercice 4

Par polymérisation radicalaire du chloroprène, on obtient le néoprène, polymère de formule : C₄H₅Cl



Polychloroprène ou néoprène

Un échantillon de néoprène a une masse molaire moyenne de 12500 g.mol⁻¹. Quel est son degré de polymérisation moyen ?



Exercice 5:

On considère un échantillon "théorique" de deux famille mono dispersées composé de 8 moles de macromolécules de masse molaire 1000g/mol et de 2 moles de macromolécules de masse molaire de 10000 g/mol.

- ✓ Calculer les fractions en nombre et en masse des deux familles.

Exercice 6:

Le propylène a pour formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ sa polymérisation conduit au polypropylène dont son degré de polymérisation moyen est 2500. Masses molaires atomiques: C=12g/mol, H=1g/mol

- ✓ Calculer la masse molaire moléculaire du propylène.
- ✓ Ecrire la formule du polypropylène.
- ✓ Déterminer la masse molaire moléculaire moyenne du polypropylène.

Exercice 7:

Par la méthode de chromatographique sur le polymère de polypropylène on a le tableau suivant :

M_i (g/mol)	g(masse)	g/mol*	w_i	W_i/M_i	$W_i \times M_i$
100-200	40				
500-200	80				
800-1000	120				
Σ					

Calculer : M_n : masse moyenne en nombre, M_w : masse moyenne en poids, masse molaire moyenne de propylène.

Exercice 8 :

Le polychlorure de vinyle (PVC) peut être décrit comme la répétition de n fois le motif unitaire – CH_2-CHCl - provenant de la polyaddition de monomère de chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Le PVC peut donc être décrit comme suit :

$-\text{[CH}_2-\text{CHCl]}_n-$. Admettons que dans un procédé de fabrication, ce motif soit répété 5000 fois pour former du PVC homodispersé : le degré de polymérisation (DP ou n) vaut 5000 pour toutes les chaînes macromoléculaires formées.

- 1- Déterminer la masse molaire moléculaire du monomère, M_{PVC} .
- 2- Déterminer la masse molaire moléculaire d'une macromolécule de PVC, M_{PVC} .

Exercice 9:

Le polyéthylène (PE) est obtenu à partir de l'éthylène C_2H_4 . Sachant que la masse molaire du PE vaut $5,6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculez son degré de polymérisation.

**Exercice 10:**

Le polystyrène (PS) est obtenu par polymérisation du styrène C_8H_8 . Sachant que le degré de polymérisation du PS vaut 800, calculez la masse molaire du PS.

Exercice 11:

Le polychlorure de vinyle (PVC), ayant comme formule $\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{---})_n$ est un polymère

obtenu par addition.

- 1- Donner la formule du monomère correspondant.
- 2- Calculer la masse molaire M de ce monomère.
- 3- La masse molaire moyenne du polymère est $M' = 121000 \text{ gmol}^{-1}$. Calculer le degré n de polymérisation de ce polymère.

Exercice 12:

Par la méthode de chromatographique sur le polymère de polystyrène on a le tableau suivant :

Poids moléculaire M_i (g/mol)	% en poids (w_i)	$\Sigma W_i/M_i$	$\Sigma W_i \times M_i$
500	12		
1000	50		
2500	8		
5000	20		
Σ			

Le poids moléculaire du polystyrène est de 103g/mol.

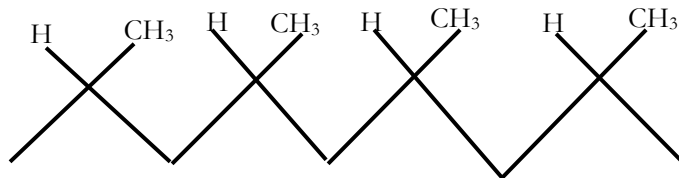
Calculer : M_n : masse moyenne en nombre, M_w : masse moyenne en poids, I_p : indice de polymérisation et D_p : degré de polymérisation ?



Solution de la fiche de TD N°1 :
(Structure des polymères et leurs classifications)

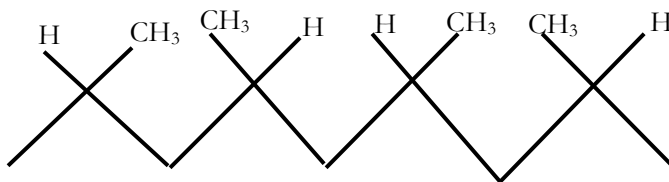
Réponses :

- Les noms des trois états physiques des polymères lors d'un chauffage :
Les thermoplastiques ; les thermodurcissables et les élastomères.
- **Polymère isotactique :** la répartition des substitutions sur les carbones est uniforme le long de la chaîne principale.



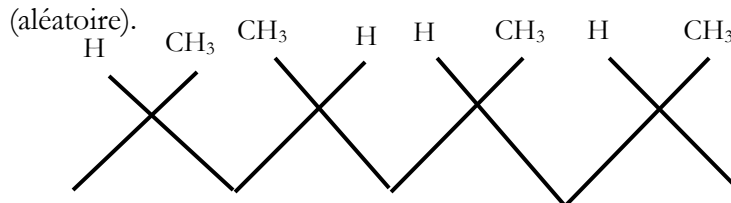
Exemple : PP (Polypropylène) isotactique

- **Polymère syndiotactique :** la répartition des substitutions sur les carbones est alternativement.



Exemple : PVC (Poly Vinyle de chlorure)

- **Polymère atactique :** la répartition des substitutions sur les carbones est sans ordre (aléatoire).



Exemple : Radicaux (Cl, F, CH3, C2H5...)

- La température de transition vitreuse T_g : c'est la température au-dessous de laquelle le matériau atteint les propriétés d'un verre (fragile, cassable et dure). Elle caractérise les polymères amorphes.

Exercice 1: Alcane : C_nH_{2n+2} Alcène : C_nH_{2n} (dans les alcènes \Rightarrow présence de double liaisons)

C_3H_6 : Alcène (C_nH_{2n})

C_5H_{12} : Alcane (C_nH_{2n+2})

$C_{21}H_{44}$: Alcane (C_nH_{2n+2})

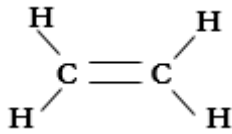
C_9H_{18} : Alcène (C_nH_{2n})

C_7H_{16} : Alcane (C_nH_{2n+2})

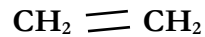


Exercice 2 :

Formule C $\Rightarrow \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$: Polyaddition



Forme développée plane



Forme semi-développée

Exercice 3:

c) Parmi les monomères ci-dessous, le polymère qui peut former par polyaddition c'est la réponse B), il forme le polypropylène.

Exercice 4 : $M_0 = 4 * 12 + 5 * 1 + 35.5 = 88.5 \text{ g/mole}$

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}}{M_0} = \frac{12500}{88.5} \sim 141$$

Exercice 5: Famille 1) $N_i = 8 \text{ moles}$; $M_i = 1000 \text{ moles}$

Famille 2) $N_i = 2 \text{ moles}$; $M_i = 10000 \text{ moles}$

1) Les fractions en nombre et en masse des deux familles

- La fraction en nombre :

$$\text{Famille 1) : } f_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{8}{2+8} = \frac{8}{10} = 0.8$$

$$\text{Famille 2) : } f_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{2}{2+8} = \frac{2}{10} = 0.2$$

- La fraction en masse : $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ (m_i : masse moléculaire de la masse molaire)

$$\text{Famille 1) : } m_i = N_i \cdot M_i \Rightarrow m_i = 8 \cdot 1000 = 8000 \text{ g ; } \sum m_i = 8000 + 2 * 10000 = 28000 \text{ g}$$

$$w_i = 0.28$$

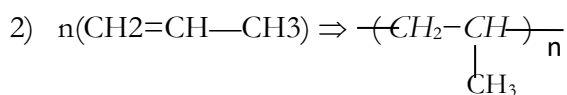
$$\text{Famille 2) : } m_i = 2 * 10000 = 20000 \text{ g}$$

$$w_i = \frac{20000}{28000} = 0.71$$

Exercice 6:

1) Masse molaire du monomère propylène :

$$M_0 = 12 * 3 + 6 * 1 = 42 \text{ g/mol}$$



3) Masse molaire moyenne de polypropylène

$$M = M_0 \cdot \overline{DP}_n \Rightarrow M = 42 * 2500 = 105000 \text{ g/mol.}$$



Exercice 7:

M_i (g/mol)	g(masse)	g/mol*	w_i	W_i/M_i	$W_i \times M_i$
100-200	40	150	$40/240=0.16$	$0.16/150$	0.16×150
500-200	80	350	0.34	$0.34/350$	0.34×350
800-1000	120	900	0.5	$0.5/900$	900×0.5
Σ	240	1400	1	2.59×10^{-3}	593

$$\sum m_i = 40 + 80 + 120 = 240g$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{40}{240} = 0.16$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{2.59 \cdot 10^{-3}} = \frac{386g}{mol}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{593}{1} = 593g/mol$$

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n \Rightarrow 593 > 386$$



3) Masse molaire moyenne de monomère :

$$M_0 = 3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 42g/mol$$

Exercices 8, 9, 10, 11 et 12 Sans correction.

Fiche de TD N°2 :

(Propriétés mécaniques des polymères)

Définitions :

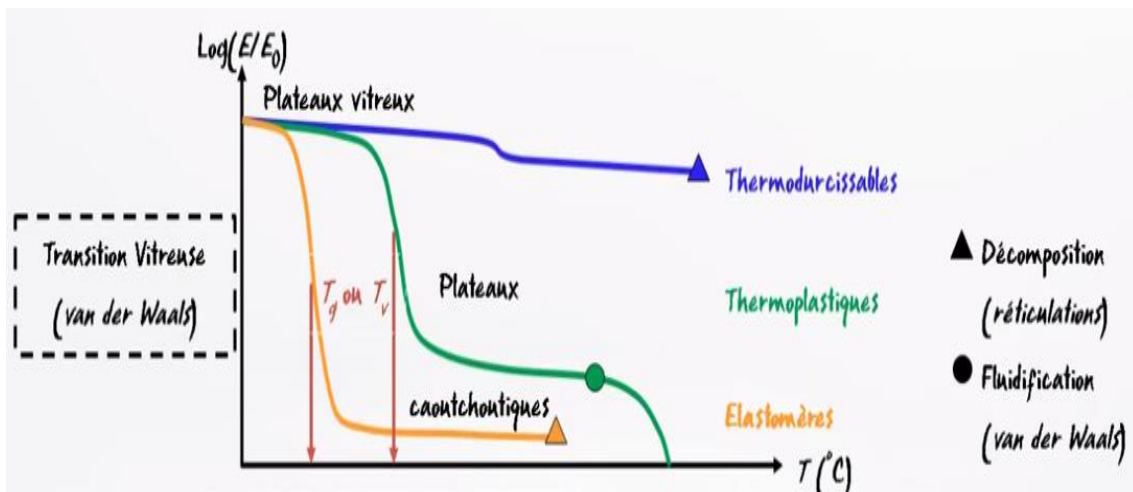
- 1- Définir la **conformation** de la chaîne.
- 2- Représenter dans chaque cas l'évolution de module de Young en fonction de la température d'un polymère semi-cristallin et amorphe.

Exercice 1 :

Le polyéthylène peut présenter trois types de comportements selon la température :

- a- Pour $t < t_v$ (état vitreux), il a un comportement purement élastique;
- b- Pour $t_v < t < t_g$ (état caoutchoutique), il a un comportement viscoélastique;
- c- Pour $t > t_g$ (état visqueux), il a un comportement viscoplastique.

-Dessiner schématiquement la courbe $\varepsilon=f(t)$ du polyéthylène dans les trois cas possibles s'il est soumis à une contrainte inférieure à sa limite d'élasticité ; la contrainte variant dans le temps de la façon indiquée ci-dessous.



Exercice 2 :

On considère un polymère décrit par le modèle de **Maxwell**.

1. Tracer le modèle de **Maxwell** avec les courbes déformation, contrainte.
2. Déterminer les équations de contraintes et déformations.



Exercice 3 :

Un câble de post-contrainte doit retenir une structure pour une période d'un an. La contrainte dans le câble doit être supérieure à 150MPa pour agir efficacement. Trouvez la contrainte initiale qui doit être appliquée sachant que le même matériau a affiché une perte de 2MPa après six semaines alors que la contrainte initiale appliquée était de 100 MPa.

Exercice 4:

On considère un polymère décrit par le modèle de **Poynting-Thomson**.

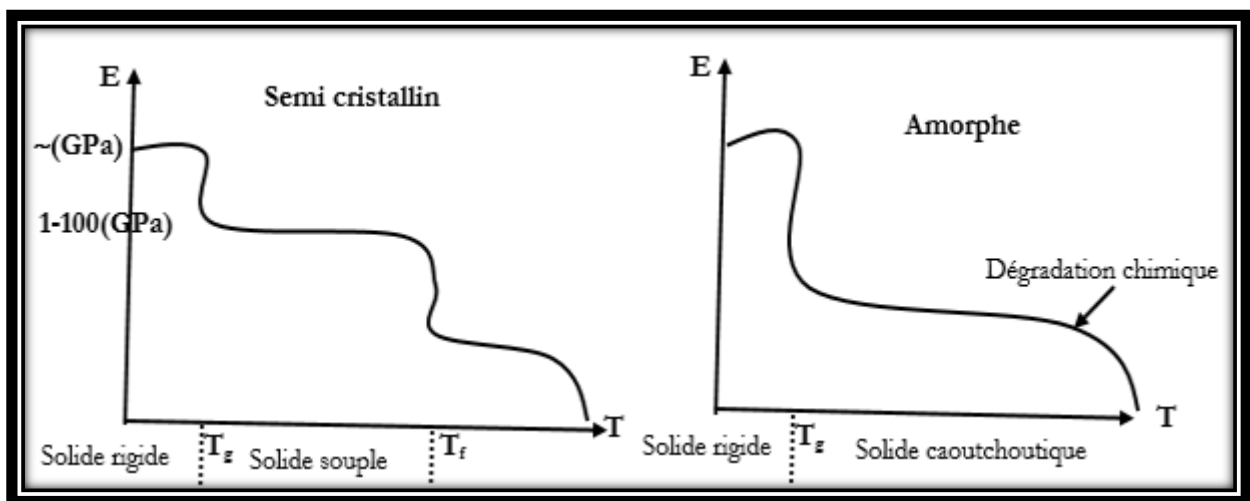
1. Tracer le modèle de **Poynting-Thomson**.
2. Déterminer les équations de contraintes et déformations.



**Solution de la fiche de TD N°2 :
(Propriétés mécaniques des polymères)**

Réponses :

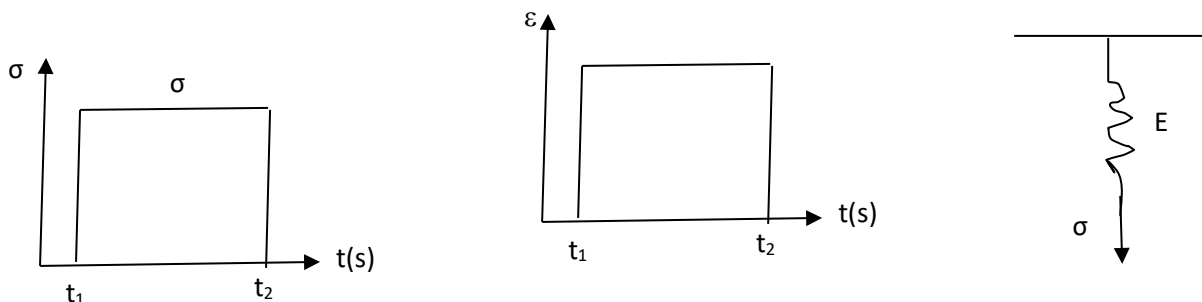
- 1- On appellera **CONFORMATION** de la chaîne l'arrangement spatial de tous les groupements d'atomes étant donnés les degrés de liberté laissés par la chimie (positions sur les cônes de valence).
- 2- Représenter dans chaque cas l'évolution de module de Young en fonction de la température d'un polymère semi-cristallin et amorphe.



Exercice 1 :

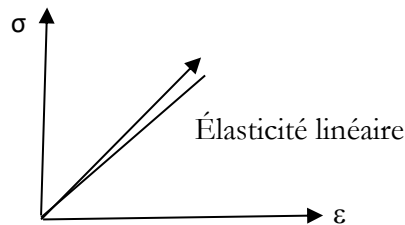
a) Pour $T < T_v$ (état vitreux) \Rightarrow un comportement rigide

J'applique une contrainte qui ne passe pas à sa limite d'élasticité à certain temps t_1 , et je la laisse constante, et puis je lâche cette contrainte au temps t_2 .



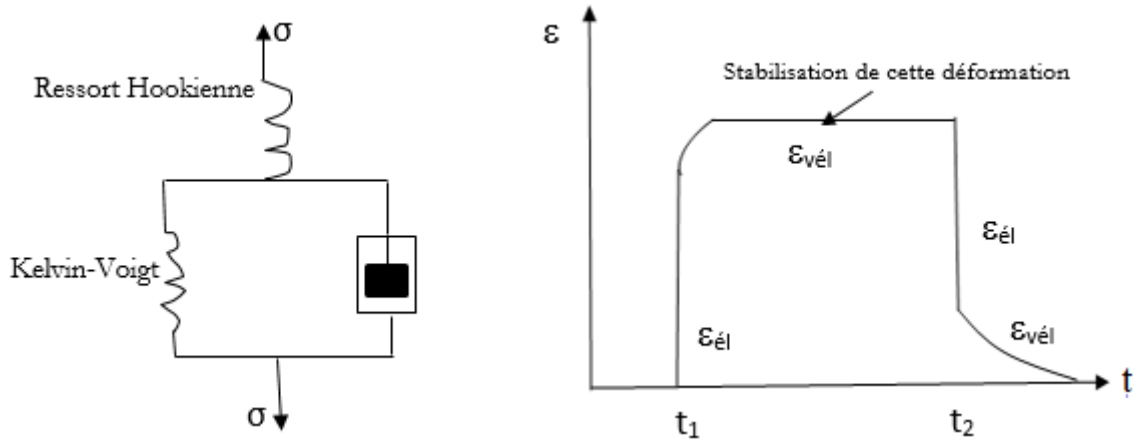
En prend un ressort de type Hookienne (élastique linéaire) : $\sigma = E \cdot \epsilon \Rightarrow \epsilon = \sigma / E$

Si on applique la contrainte constante, alors la déformation (ϵ) est élastique linéaire (elle sera constante) c'est-à-dire dès que je relâche ma contrainte la ϵ va disparaître instantanément (une élasticité linéaire).



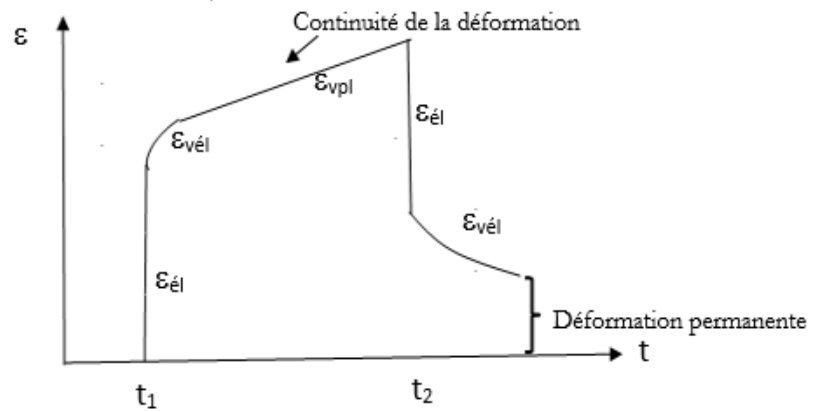
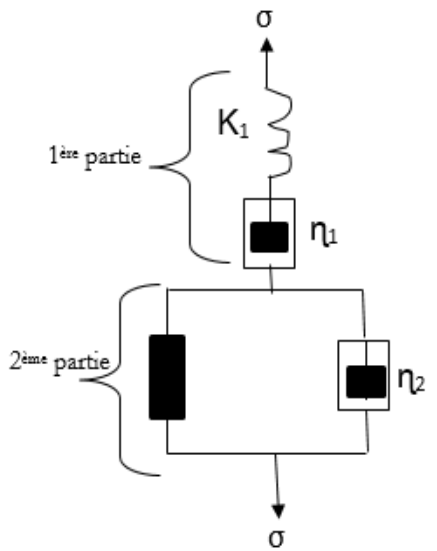
b) Pour $T < T_v < T_g$ (état caoutchoutière) \Rightarrow un comportement viscoélastique

Dans ce cas on va rajouter un amortisseur qui a le rôle de faire un retard dans le temps c'est à dire je vais fariner mon système. Comme on a une viscosité, cette dernière va nous donner un retard dans le temps, le comportement du système c'est la **déformation** (ϵ).

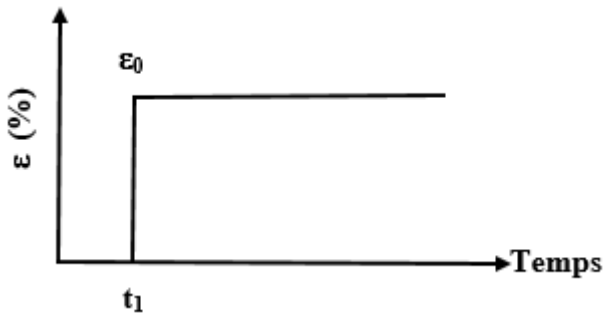


C) Pour $T > T_g$ (état visqueux) \Rightarrow un comportement visco-plastique

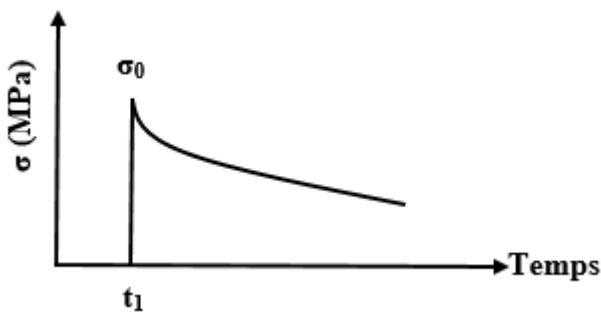
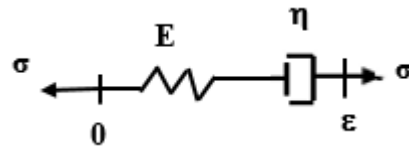
Ce système se compose de deux parties, la première contient le comportement viscoélastique d'où on a mis le ressort linéaire avec le piston. La deuxième partie de comportement viscoplastique, on a pris le choix de mettre un palet glissant et une partie visqueuse (piston).



Exercice 2 : Essai de relaxation



Modèle de Maxwell



$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \text{ car } \epsilon = \epsilon_0$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

Avec : $\tau = \frac{\eta}{E}$ et $\sigma_0 = E \cdot \epsilon_0$

- Si $t \ll \tau$: comportement élastique,
- Si $t \sim \tau$: comportement viscoélastique,
- Si $t \gg \tau$: comportement visqueux.

Exercice 3 :

La relaxation est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda)$$

Où λ est le temps de relaxation (valeur propre au matériau).

$$98 = 100 \exp(-6/\lambda)$$

$$-6/\lambda = \ln\left(\frac{98}{100}\right)$$

$$\lambda = 297 \text{ semaines}$$

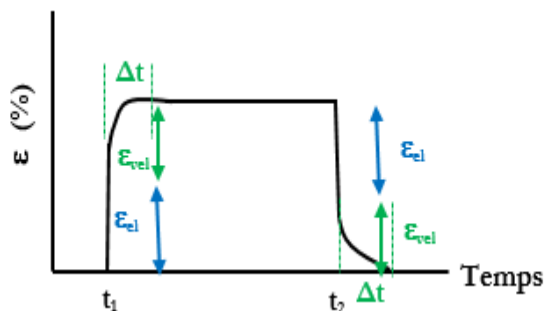
$$150 = \sigma_0 \exp(-52/297)$$

$$\sigma_0 = 178.8 \text{ MPa}$$

Exercice 4 :

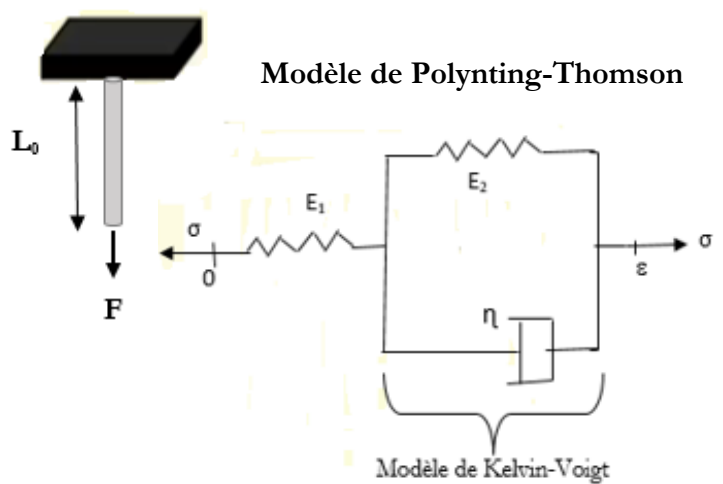
Essai de fluage :

Visco-Elasticité



$$\epsilon = \epsilon_{el} + \epsilon_{vel}$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = E_1 \epsilon_{el} = E_2 \epsilon_{vel} = \eta \frac{d\epsilon_{vel}}{dt}$$



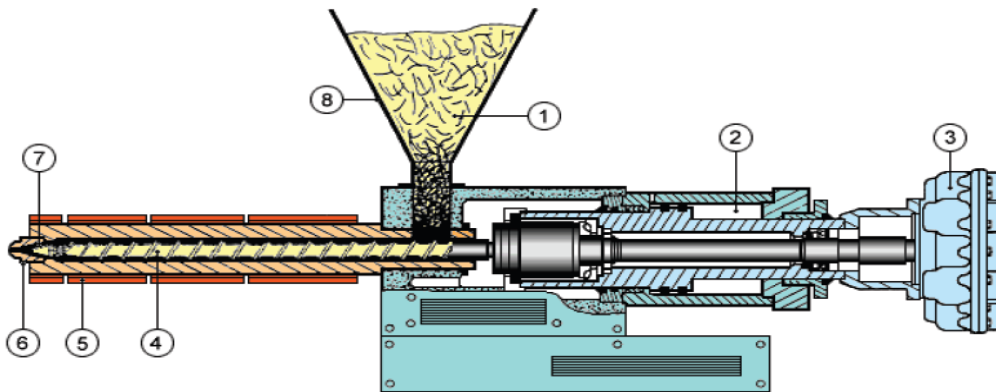
$$\epsilon = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[1 - e\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \right]$$

$$\lambda = \frac{\eta}{E_2}$$

Fiche de TD N°3 :

(Mise en forme des matériaux plastique)

- De quelle unité s'agit-elle ? Indiquer les parties numérotées.



- Quel est le but de la fonction alimentation, compléter le schéma ci-dessous ?

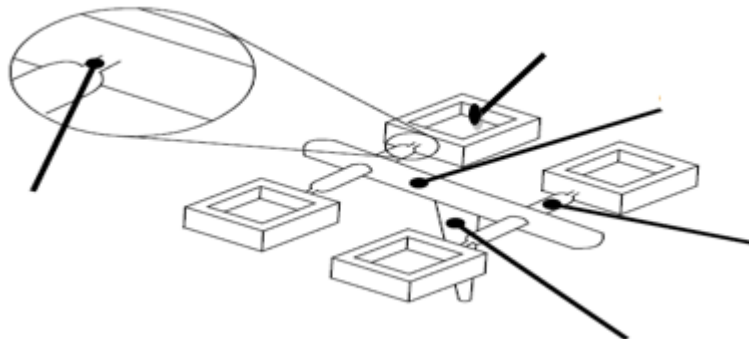


Fig. III.1 : Schéma de la fonction d'alimentation.

- Que signifie un remplissage de pièce moulée incomplet ?

- Une extrudeuse sert à :

- a) malaxage de la matière avec une vis sans fin.
- b) introduire de la matière plastique dans une trémie d'alimentation.
- c) fabriquer des objets finis.

- Un mauvais choix de la température conduit à :

- a) un mauvais écoulement
- b) la dégradation de la matière.
- c) collage de la matière avec les parois de l'extrudeuse.

- Un moule plastique assure :

- a) La forme des objets à fabriquer.
- b) refroidissement et démoulage des produits finis



c) les deux

- La matière très visqueuse subit un écoulement :

a) Newtonien

b) Non newtonien

- La matière extrudé passe sur :

a) Une zone de chauffage

b) Deux zones de chauffages

c) Trois zones de chauffages

• Numéroté les courbes de Fig. III.2

selon les matières suivantes :

- a) Matière viscoélastique sans seuil.

- b) Matière viscoélastique avec seuil.

- c) Matière viscoélastique.

- d) Matière rigide.

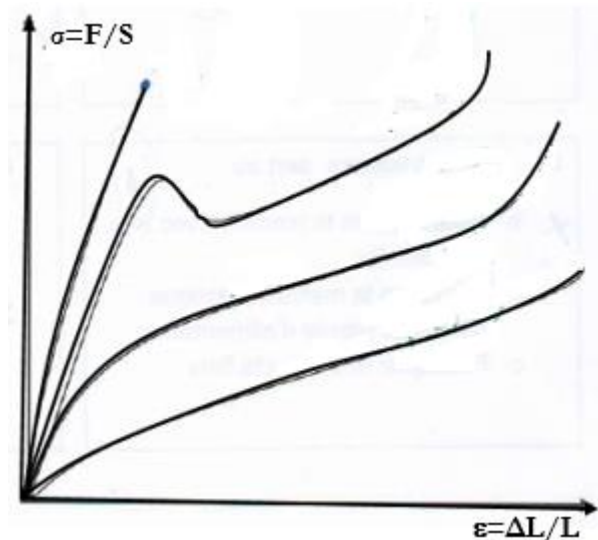


Fig. III.2: Courbe de traction des matières plastiques.

Solution de la fiche TD N° 3**(Mise en forme des matériaux plastique)**

- L'unité de plastification, 1 – Granulés, 2 – Vérin d'injection, 3 – Moteur d'alimentation, 4 – Vis sans fin, 5 – Fourneau chauffant, 6 – Buse d'injection, 7 – Clapet, 8 – Trémie.

- Amener la matière plastique à l'état visqueux de la buse de la presse vers l'empreinte à l'aide d'un réseau plus ou moins complexe de canaux.

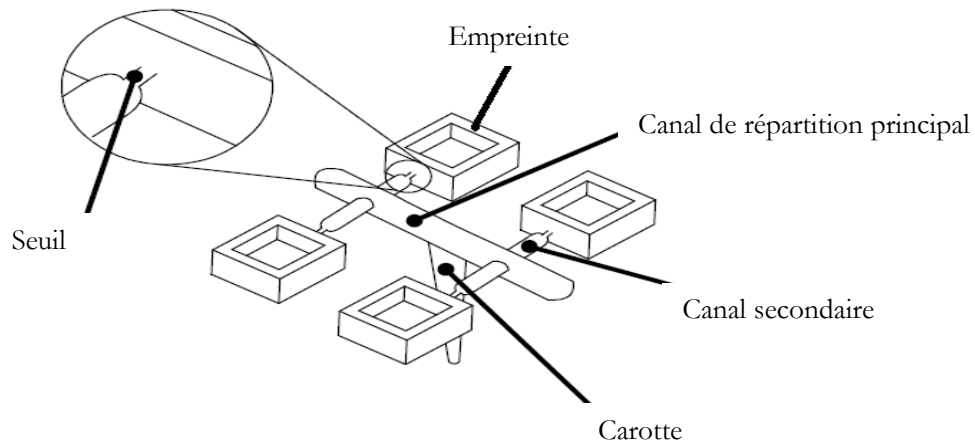


Fig. III.1 : Schéma de la fonction d'alimentation.

- Remplissage incomplet de l'empreinte, notamment à la fin du parcours de coulée ou aux emplacements de faible épaisseur dû à une vitesse d'injection trop lente ou à une matière pas assez fluide.

- Une extrudeuse sert à :

a) malaxage de la matière avec une vis sans fin.

- Un mauvais choix de la température conduit à :

b) la dégradation de la matière.

- Un moule plastique assure :

c) les deux

- La matière très visqueuse subit un écoulement :

b) Non newtonien

- La matière extrudé passe sur :

c) Trois zones de chauffages



- Numéroté les courbes de Fig. III.2 selon les matières suivantes :

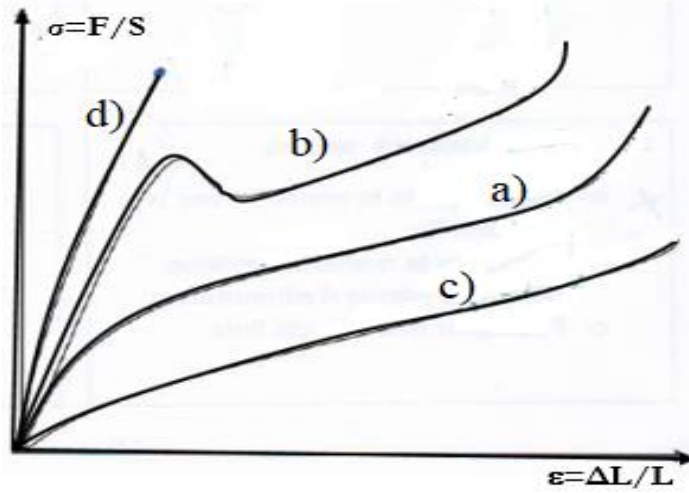


Fig. III.2: Courbe de traction des matières plastiques.



Références bibliographiques

1. J. Lecomte-Beckers, physique des matériaux: partie polymères.
2. Chouchene Slim, Chapitre I, "Procédés de mise en forme. Classification et Principe", Machines et techniques de mise en forme des matières plastiques. Article cours et TP. 2018.
3. Hocine Mustapha, "Cours polymère", Chapitre I; Chapitre 2; Chapitre 3; Cours destiné aux étudiants licence 3 en Génie mécanique option génie des matériaux, Université Mohamed Boudiaf – M'SILA, Faculté de technologie, Département Génie mécanique.
4. Aicha Metehri, "Matériaux non métalliques", polycopié de cours, licence L3, option : construction mécanique, 2019.
5. Lalaoui Hichem, Arbia Oussama Abdelghani, "Procédure De Conception D'un Moule A Injection Plastique D'un Couvercle Pour Goblet", Université Saad Dahlab Blida1. Mémoire De Fin d'Études. Option, Fabrication Mécanique Et Production. 2021.
6. Derardja Akila ; "Propriétés Physico-Chimiques Et Mécaniques Des Polymères", Cours destiné aux étudiants de Master 1 Génie des matériaux, Université Batna 2, Faculté de Technologie, Département de Mécanique 2020.
7. Anne Mertens, Polymères - V. Rhéologie des polymères 2^{ème} partie, "PHYS0904 : Physique des Matériaux", Univ Liège, 26/03/2019.
8. Philippe Marguerès, " Cours 3-1C de la science de matériaux" pour le GMP (S1) (Fluage, relaxation, Torsion et Flexion). Iut – Toulouse, Vidéo.
9. Chimie industrielle smc S6 [part 4-2] Grandeurs caractéristiques d'un polymère. Coursuniver.blogspot.com. Vidéo.
10. Blablareau au tableau, "TD polymères (1/n) : Applications du cours (1/2)"; <https://www.youtube.com/watch?v=NdbGTUv80X8>.