



Perfectionnement des salariés des entreprises
Composition et propriétés physiques des familles de
polymères

Mouaouia OUERGHEMMI



Table de matières

1^{ère} Journée

- Sources des polymères
- Rôle des plastiques dans notre vie courante
- Avantages des matières plastiques
- Les thermoplastiques et les thermodurcissables
- Classification technico-économiques des polymères plastiques
- Thermoplastique amorphe ou semi-cristallin
- Indice de fluidité
- Nomenclature matières plastiques
- Lecture des fiches techniques



Introduction

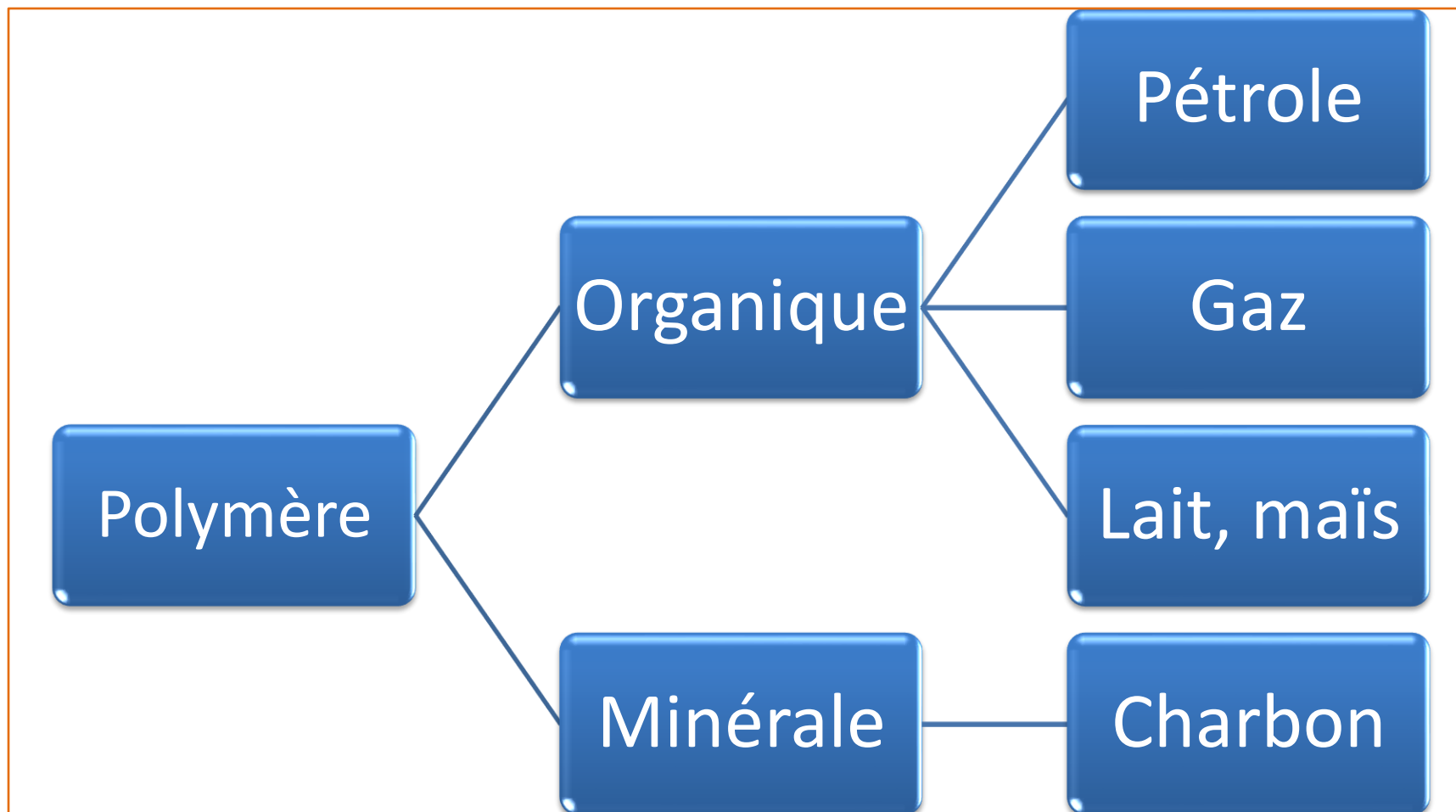
Définition

Une matière plastique est un polymère d'origine organique ou minérale, naturelle ou synthétique .

Cette matière est obtenue suite à une réaction de multiplication dite de polymérisation.



Origines des polymères





Origines des polymères

Synthétique
(plastiques)

- Pétrole, gaz
- Charbon

Naturelle
(bioplastiques)

- Lait, maïs, amidon
- Pomme de terre



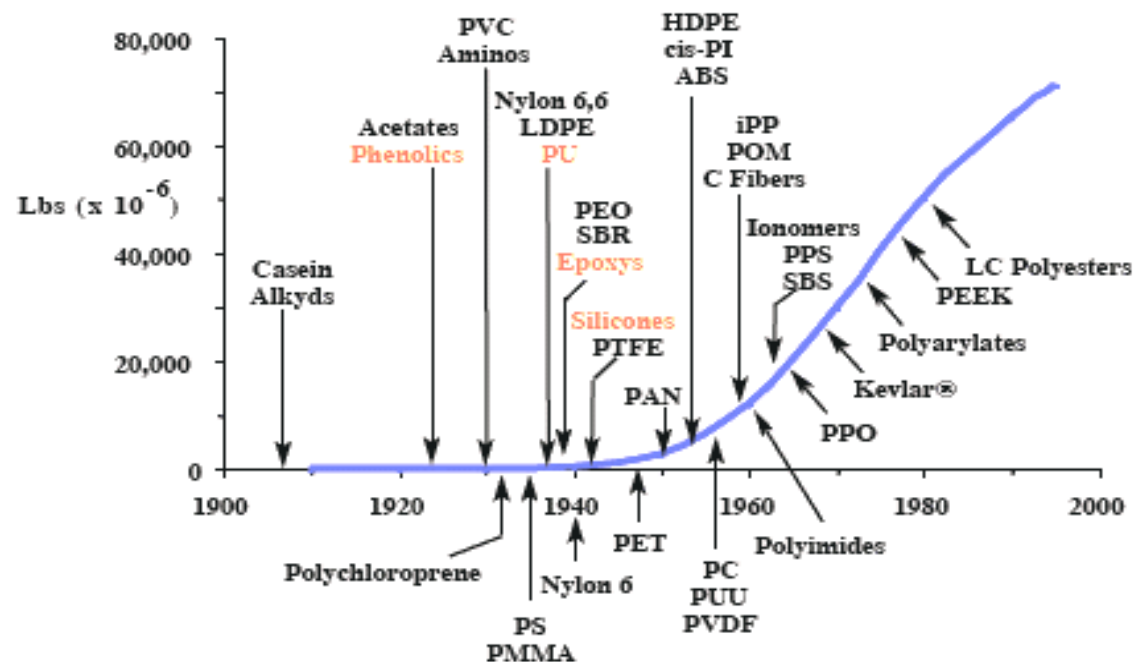
Principalement, le produit de base de toutes les matières plastiques est le pétrole et ses dérivés. Accessoirement, le gaz et récemment les bioplastiques issues principalement de procédés enzymatiques





Consommations mondiales

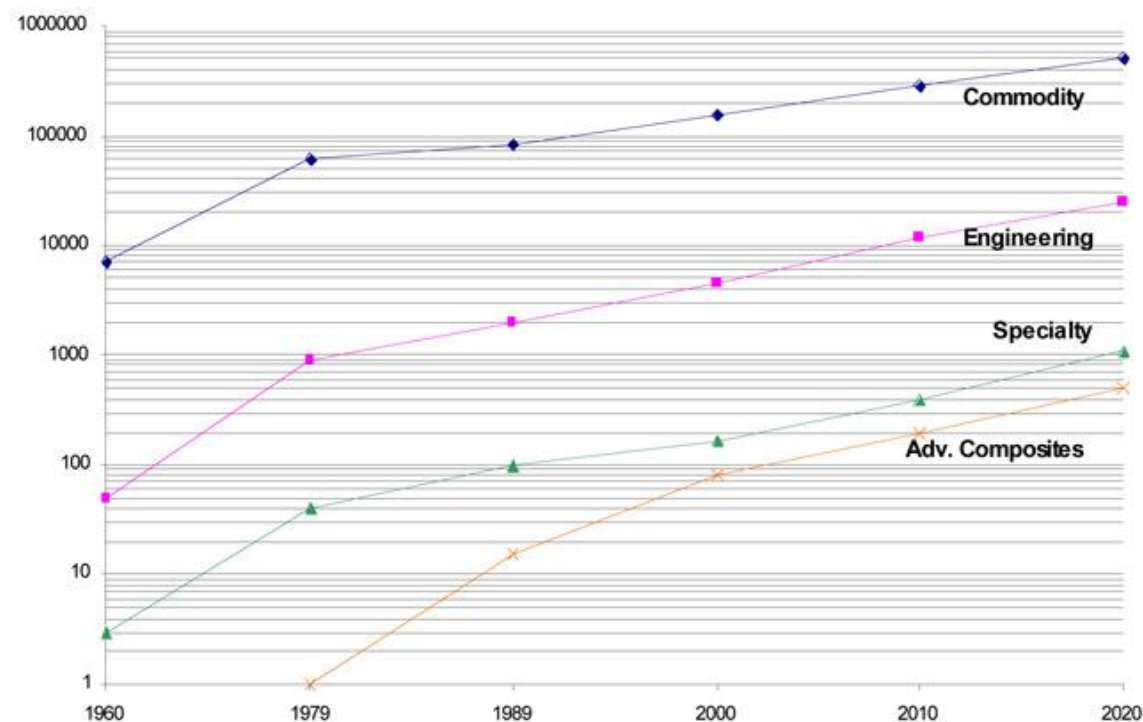
La majorité des polymères plastiques ont été créés au cours des deux guerres mondiales :





Consommations mondiales des plastiques (en MT)

World plastics, in thousands of tons





Les matières plastiques dans notre vie courante

Dans notre vie courante, les matières plastiques sont utilisées dans presque tous les domaines :



Médecine



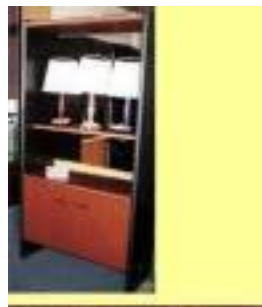


TIC : Technologies de l'information et de la communication





Les ménages et l'habitation



Automobile





Textile (gilets imperméables)



Articles de chaussure



Agriculture





Sports & loisirs



Emballage





Pourquoi est due cette notable inflation ?

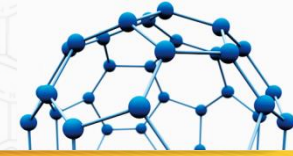


Avantages qu'offrent les matières plastiques :

- ✓ Des propriétés qui ne peuvent pas être trouvées à la fois dans un matériau naturel (bois, métaux, verre, céramique, etc.)

Il est dit que les matières plastiques sont :

«DU METAL TRANSPARENT ET DU VERRE OPAQUE !!!»



Métal = dureté

Transparent = cassant (verre)
(contradictoire)

Métal transparent : ex. : vitre pare-balle





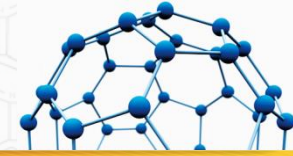
Verre = transparent

Opaque = non transparent

(contradictoire)

Verre opaque : DVD, Blue-ray





Avantages et propriétés des matières plastiques

Légèreté : la majorité des matières plastiques ont une densité inférieure à celle de l'eau





Imperméabilité





Elasticité





Electriquement Isolants



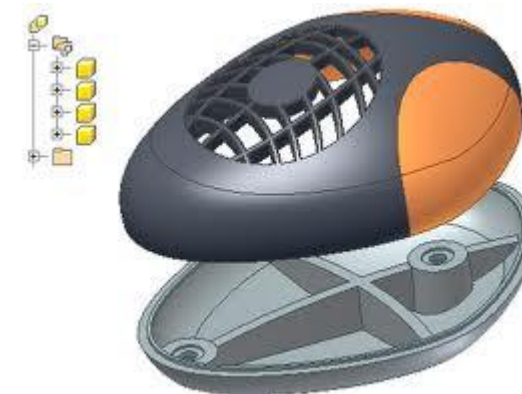


- Coût de transformation plus intéressant

La température de transformation de la majorité des plastiques ne dépassent pas 400°C, alors que pour les métaux, elle commence à partir de 900°C==> Coût de revient inférieur



Possibilité de donner des formes complexes



Possibilité de réaliser des petites pièces
(micro-injection)





- Possibilités d'usinage :

Soudure



Collage





Découpage



Décoration



Pas besoin d'entretien (cas de volets et fenêtres en PVC)





Relative abondance par rapport aux autres matériaux

La majorité des matières plastiques synthétiques sont issues du pétrole :



Les plastiques biodégradables sont sources naturelles (lait, maïs, de pomme de terre, biomasse)



Autres avantages

- Possibilité d'ajouter des additifs (plastifiants, anti-UV, charges, etc.) pour améliorer certaines propriétés
- Possibilité de faire des alliages en plastiques (PE/PP, PC/ABS);
- Possibilité de faire des "composites" avec association avec les fibres ou d'autres matériaux.



Les polymères

Définition

un polymère est une molécule d'hydrocarbures de poids moléculaire haut (nombre de polymérisation) et ayant une structure constituée de multiples unités appelés monomères.

Un hydrocarbure est une molécule constituée essentiellement de de liaison H-C



Polymère : un mot composé

Poly → plusieurs

Mero → parties

Partie : monomère qui se répète dans un polymère



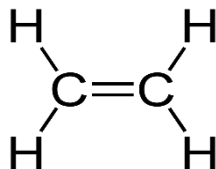
1 – Polyaddition

Au cours d'une réaction de polyaddition, il y a attachement de molécules de base identiques (monomère) pour obtenir le polymère.

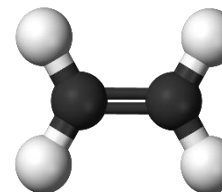
Monomère A + Monomère A + + + =====> Polymère

n fois

Exemple : Ethylène



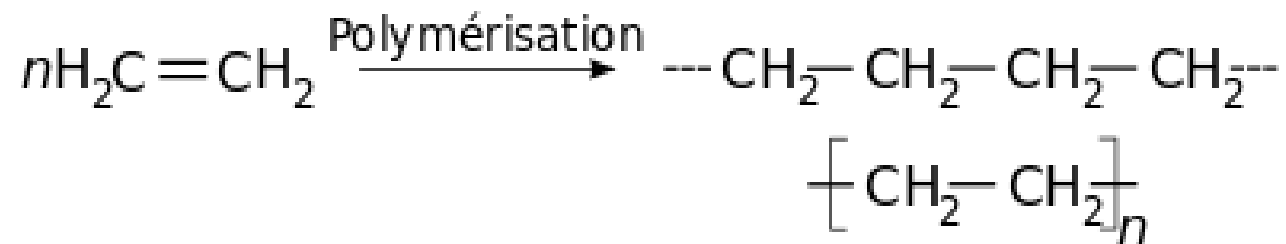
ou





1 – Polyaddition

La polymérisation est obtenue par enchaînement des molécules d'éthylène : Chaque double liaison d'éthylène C=C s'ouvre pour faire la liaison entre une autre molécule d'éthylène. La réaction se fait en série et le nombre de polymérisation augmente.

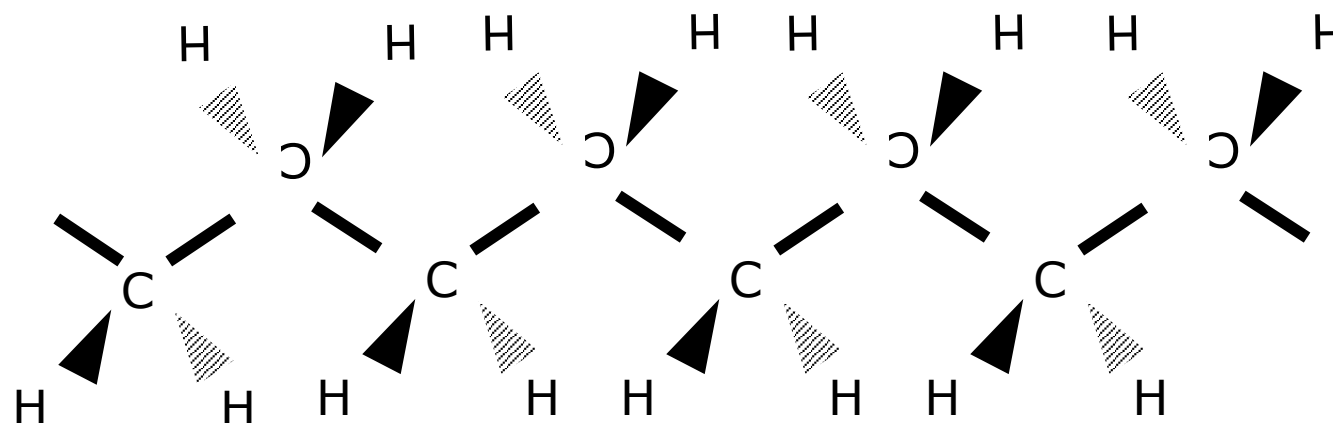


Monomère :
éthylène

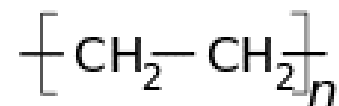
Polymère :
polyéthylène

Polymère obtenu : Polyéthylène : PE

La formule développée du polyéthylène peut être présentée de la façon suivante :

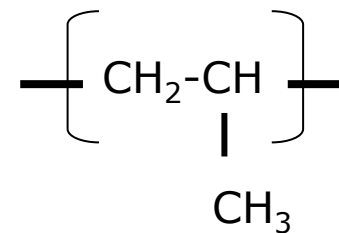


Et la formule semi-développée (la plus utilisée) est de la façon suivante :

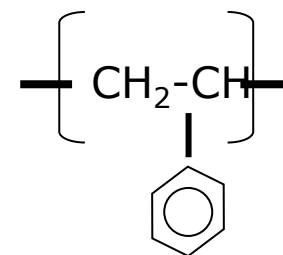




Polypropylène : PP



Polystyrène : PS :





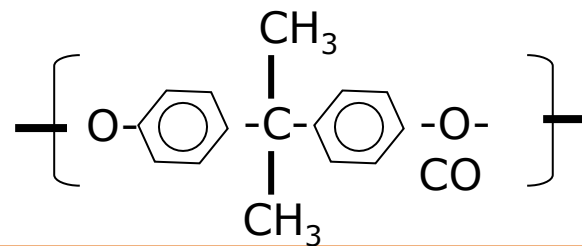
Polycondensation

Au cours de cette réaction, il y a accrochage de 2 molécules différentes et élimination d'un corps simple (p.ex. H₂O, NH₃)

Mono A + Mono B =====> Polymère + corps simple (H₂O, NH₃, etc)

Polymères obtenus par polycondensation :

Polycarbonates : PC :





III – Structure chimique des polymères

1 – Homopolymères : Polymères constitués du même motif

- Homopolymère polymérisé

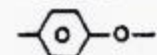
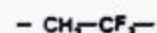
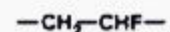
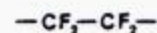
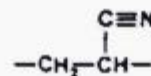
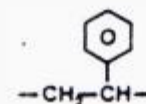
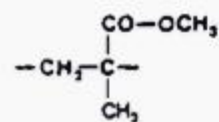
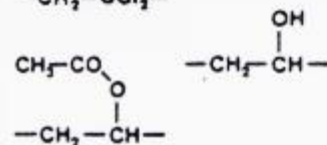
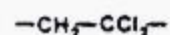
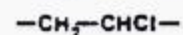
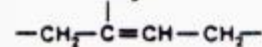
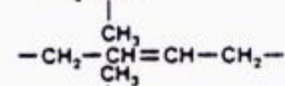
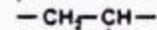
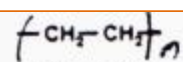


- Homopolymère poly condensé





Exemple homopolymères



Polyéthylène (PE)

Polypropylène (PP)

Polybutadiène (PB)

Poly-isoprène (PiP)*

Polychlorure de vinyle (PVC)

Polychlorure de vinylidène (PVDC)

Polyalcool vinylique (PVAL)

Polyacétate de vinyle (PVAC)

Polystyrène (PS)

Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Polyacrylonitrile (PAN)

Polytetrafluoréthylène (PTFE)

Polyfluorure de vinyle (PVF)

Polyfluorure de vinylidène (PVDF)

Polyoxyméthylène (POM)

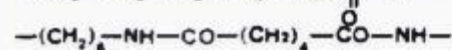
Polyoxyphénylène (PPO)



Homopolymères - suite



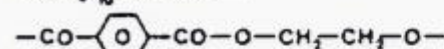
Polyamide 6 (PA6)



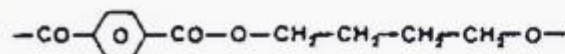
Polyamide 6-6 (PA 6-6)



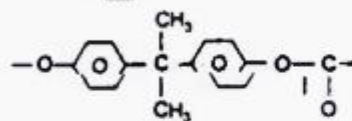
Polyamide 11 (PA 11)



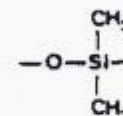
Polytéréphtalate d'éthylène (PETP)



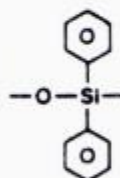
Polytéréphtalate de butylène (PBTP)



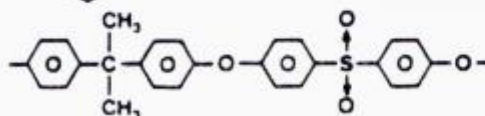
Polycarbonate (PC)



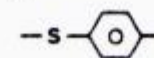
Polydimethyl siloxane (PdMS)*



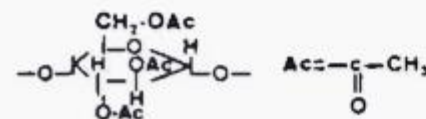
Polydiphenyl siloxane (PdPS)*



Polysulfone (PPSU)



Polysulfure de phénylène (PPS)*



Triacétate de cellulose (CA)

* Désignation non normalisée



Copolymères

2 ou plusieurs motifs sont incorporés dans la chaîne =====> plusieurs possibilités de structures

Exemples de copolymères usuels :

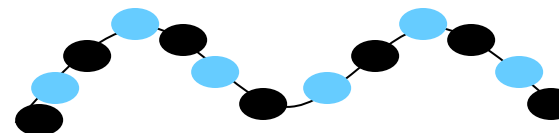
ABS : Acrylonitril-Butadiène-Styrène

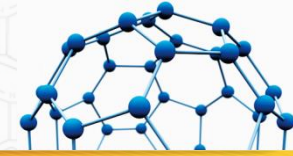
EVA : Ethyl-vinyl-Acétate

SAN : Styrène-Acrylo-Nitryl

➤ Copolymère alterné :

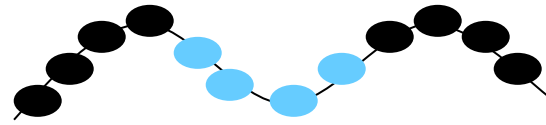
-A-B-A-B-A-B- :





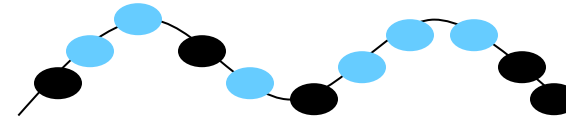
➤ **Copolymère séquencé ou par blocs**

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



➤ **Copolymère statistique : polymères complexes où il est difficile de décrire avec précision la distribution des longueurs de séquences**

-A-A-B-A-B-B-B-A- :

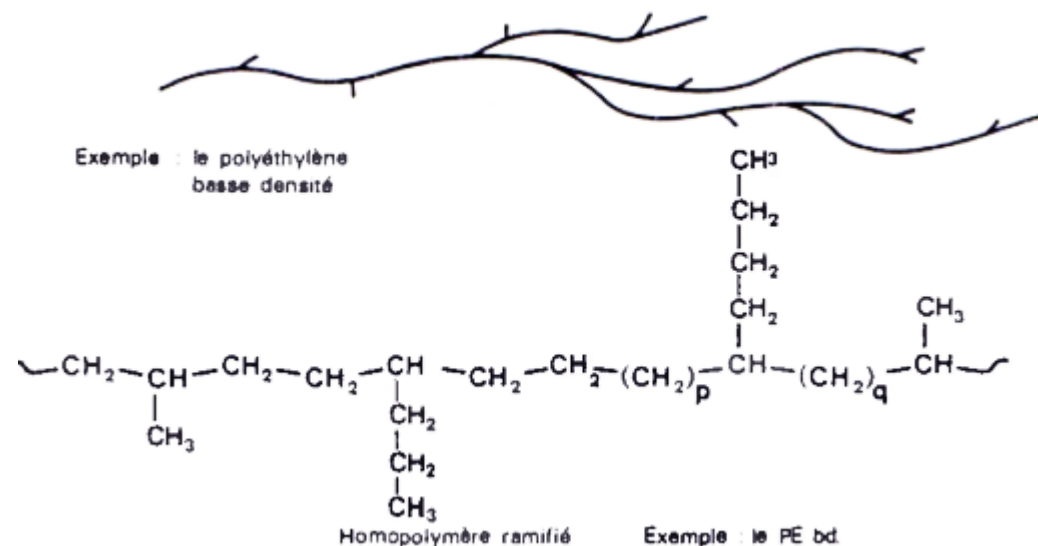


IV – Polymères ramifiés

1 – Homopolymères ramifiés:

Dans certains cas, les polymérisations industrielles ne conduisent pas à des macromolécules rigoureusement linéaires. On observe la formation de ramifications courtes (généralement moins de 6 atomes) qui jouent un rôle dans le comportement rhéologique de la matière.

Exemple : PEbD, PVC

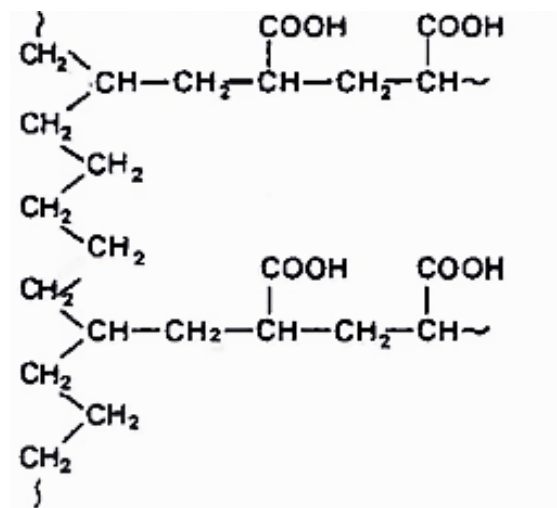


IV – Polymères ramifiés

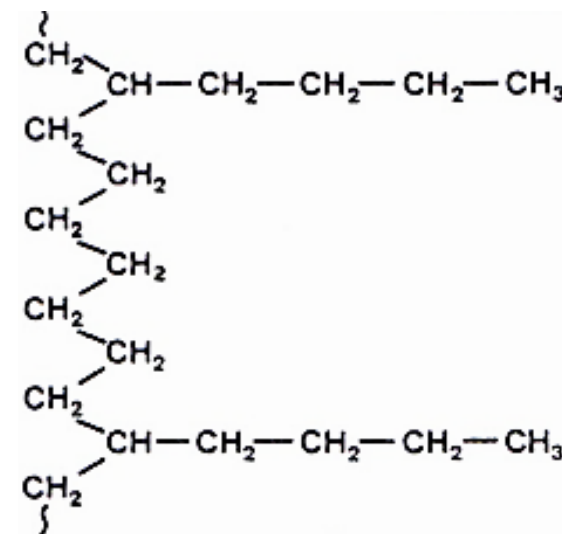
2 – Copolymères ramifiés:

La ramification est recherchée dans certains copolymères. Sur un tronc d'une macromolécule linéaire on greffe des chaînes plus ou moins longues.

Les greffons peuvent être des copolymères ou des homopolymères.



Polyéthylène greffé polyacide acrylique

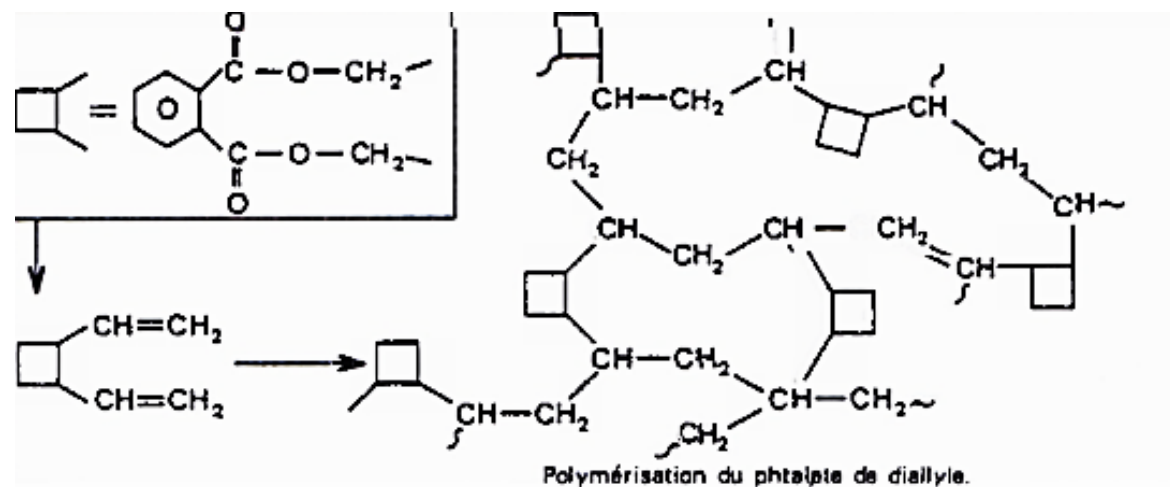


Copolymère éthylène — hexène

V – Polymères tridimensionnels

1 – synthétisés à partir de molécules:

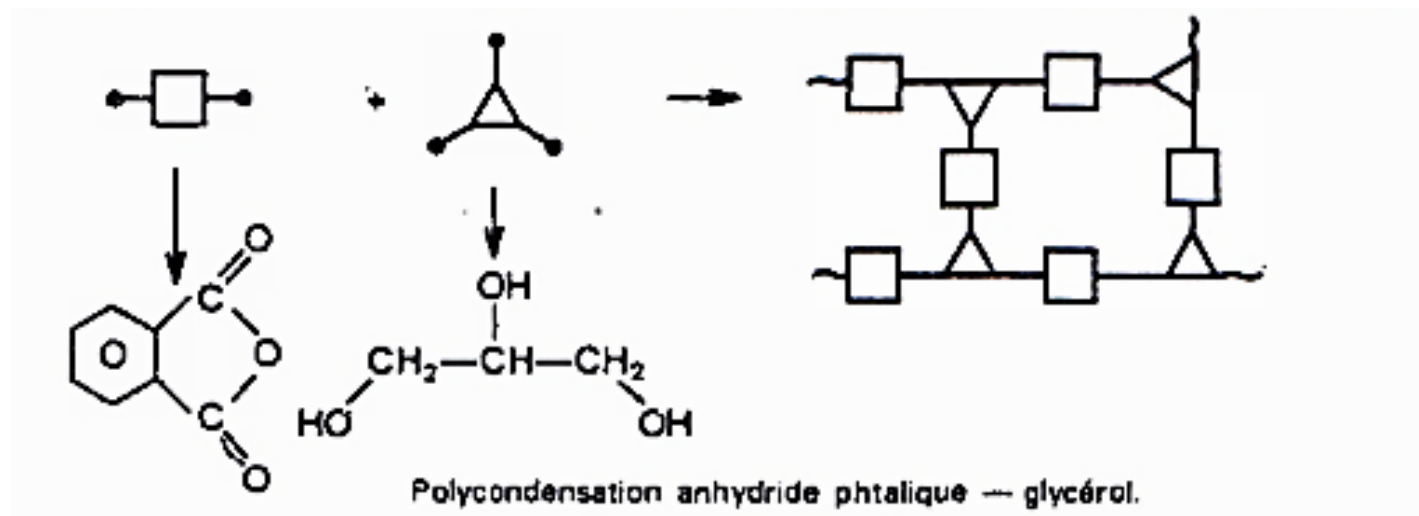
- Polymérisation à partir d'un monomère comportant plusieurs double-liaisons ex : phtalate diallyle.



V – Polymères tridimensionnels

1 – Synthétisés à partir de molécules

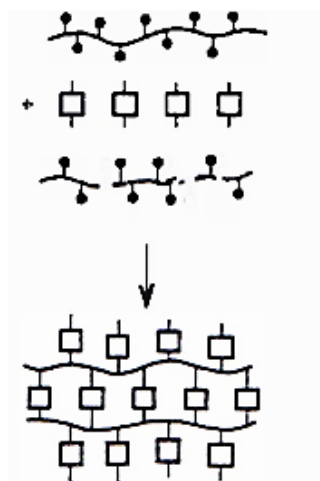
Polycondensation d'une molécule bi-fonctionnelle et d'une molécule tri-fonctionnelle, ex : anhydride phtalique – glycérol



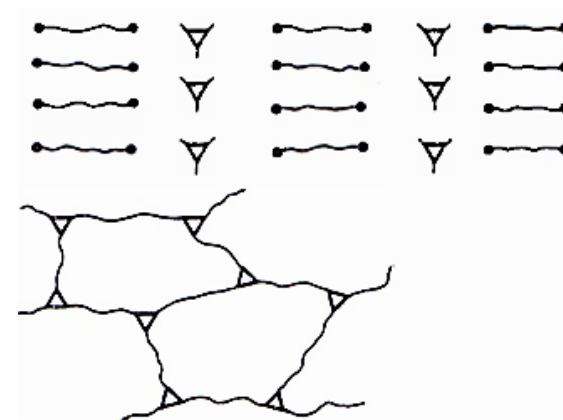
V – Polymères tridimensionnels

2 – Synthétisés à partir de polymères linéaires

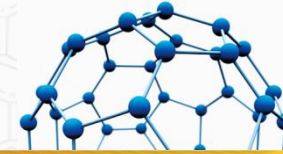
Si un polymère possède une fonction active dans la chaîne (ex. double liaisons de polyesters insaturés) ou en bout de chaîne (ex. polyols), réagit un polymère polyfonctionnel on obtient un réseau tridimensionnel. L'opération s'appelle réticulation ou vulcanisation dans le cas de caoutchoucs.



Réticulation d'un polymère
à fonctions réactives latérales.



Réticulation d'un polymère à fonctions
réactives en bout de chaîne.



Raffineurs

Matières Premières

- Pétrole
- Gaz naturel
- Charbon
- Produits animaux et végétaux
- Sels

Producteurs M.P.

Matières Premières

- Gaz naturels (éthylène, propylène
- Styrène,
- Uréthane
- Esters, amides, etc

ENERGIE

PRESSION

Produits plastiques

- Poudres, granulés, pâtes, liquides, dispersions, compounds, polymères, résines.

Formulateurs

Additifs

- Plastifiants
- Lubrifiants
- Stabilisants
- Colorants
- Antioxydants

Plasturgie

- Extrusion, injection, compression,
- Moulage, calandrage, soudage, moussage, laminage

Transformateurs

PRESSION

ENERGIE

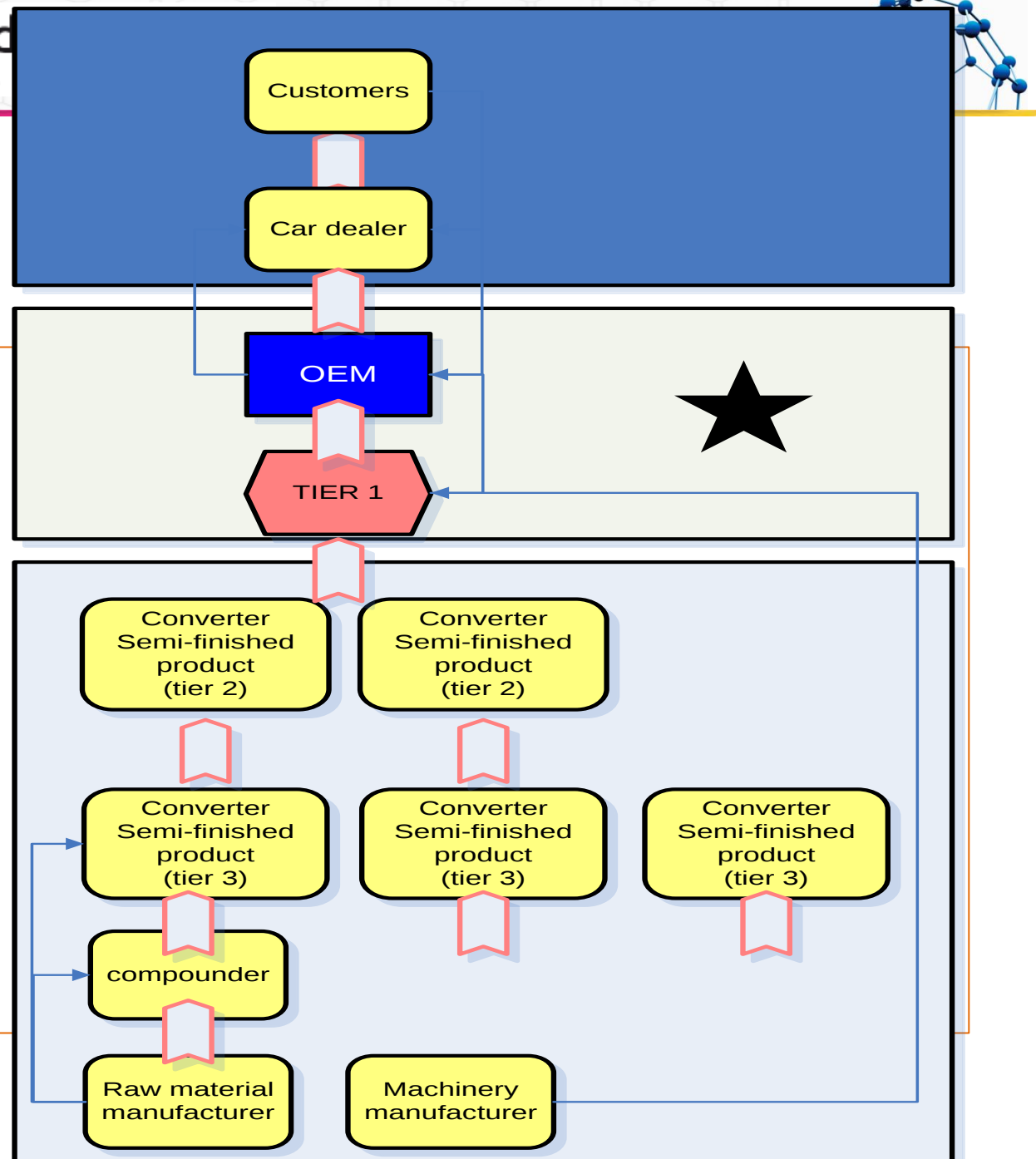
Fabrication et utilisation

Assemblage en produits finis pour la consommation et pour l'industrie

Chaîne de valeurs des matières plastiques (du pétrole jusqu'au produit fini)



Cas de pièces automobiles





Les grandes familles des plastiques

Thermoplastiques (TP)

Les thermoplastiques peuvent être transformés plusieurs fois sous l'action de la chaleur et des efforts mécaniques apportés par les machines, et de façon réversible.

Une de leurs caractéristiques, la plus facile à mettre en évidence et qui justifie leur désignation, est la **thermoplasticité**.



Exemple de thermoplastiques :

Polyéthylène (PE)

Polypropylène (PP)

Polystyrène (PS)

Polycarbonates (PC)



Les thermodurcissables (TD)

Les thermodurcissables sont des polymères dont la réaction de polymérisation se fait au moment de la transformation. Après solidification, le polymère garde sa forme de façon irréversible.



Exemples de thermodurcissables :

Polyuréthane, mousse ou rigide (PUR)

Résines de polyester (UP)



Caoutchoucs et élastomères

- Thermoplastiques ayant subi polymérisation et vulcanisation (ponts entre les chaînes de molécules)
- Déformation élastique
- Insolubles dans les solvants

Exemple : caoutchoucs, TPE.



Les plastiques spéciaux

Ils sont appelés aussi les plastiques à hautes performances qui ont des propriétés élevées notamment thermiques (température d'utilisation jusqu'à 250° C), mécaniques et électriques.

Exemple : fluoropolymères, polysulfones,
Polyimides (PI), PPS, PEI, PEEK(polyethylen-ether ketons), etc....



Les plastiques techniques, les plastiques de grande diffusion

La classification suivante est une classification technico-économique des polymères.

Elle présente une comparaison horizontale (polymères de grande diffusion, polymères techniques) et une comparaison verticale (TP et TD) :



THERMOPLASTIQUES (TP)

polyéthylène : PE BD
basse densité

polyvinyle : PVC

polystyrène : PS

QUALITE
COURANTE

*caractéristiques limitées
mais coût intéressant
pour de grosses pièces*

polyéthylène : PE HD
haute densité

polypropylène : PP

acrylonitrile-butadiène
-styrène : ABS

QUALITE
INTERMEDIAIRE

*bon compromis
prix-performances*

polyméthacrylate de
méthyle : PMMA

cellulosiques : CA, CAB

QUALITE
D'ASPECT

POLYMERES DE GRANDE DIFFUSION

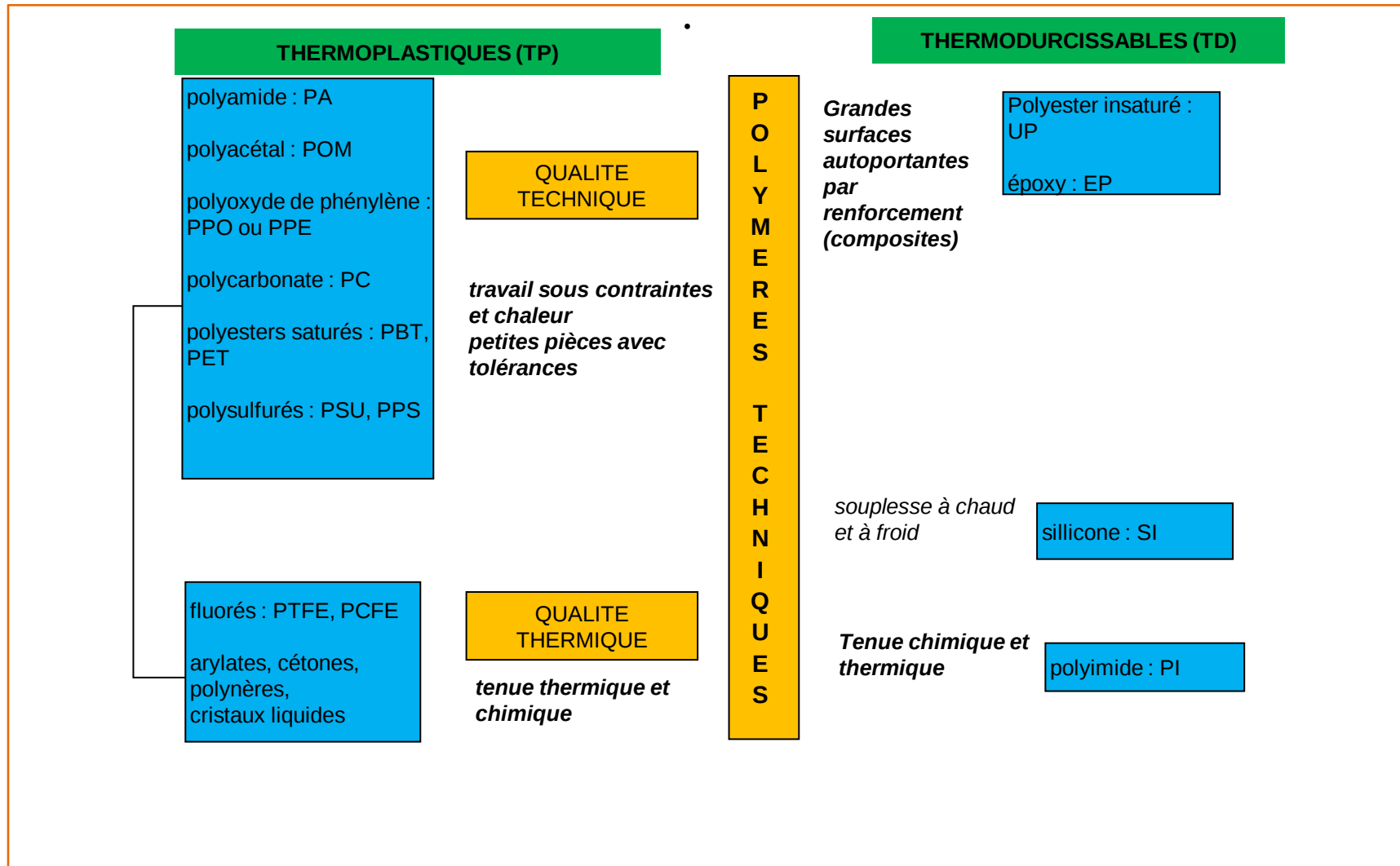
THERMODURCISSABLES (TD)

*stabilité à chaud
faible tenue
mécanique*

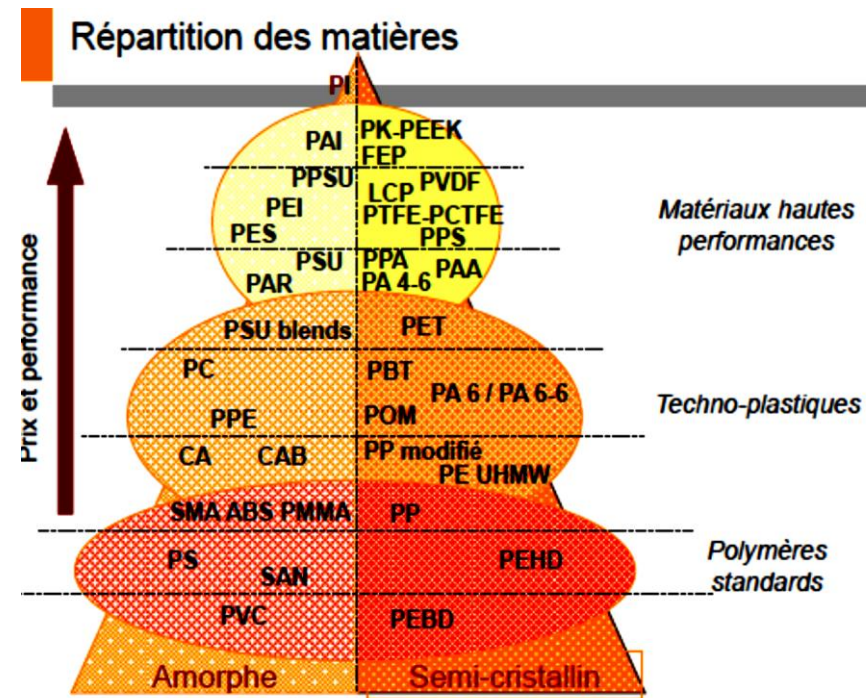
phénoplaste : PF
aminoplastes : LF,
MF

*versabilité
souple ou rigide*

polyuréthane : PUR



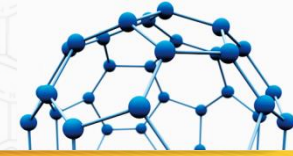
Classification amorphe/semi-cristallin selon prix-Performance





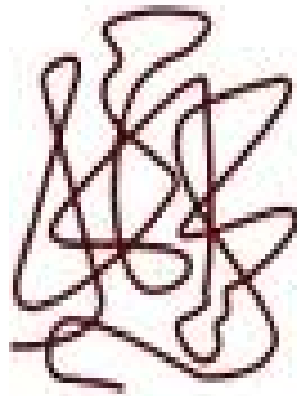
Il faut noter que les prix des polymères techniques est de 2 à 4 fois /Kg celui des polymères de grande diffusion.

Le prix des polymères spécifiques, ou qualité thermique revient de 5 à plus de 10 fois celui des polymères de grande diffusion au Kg.

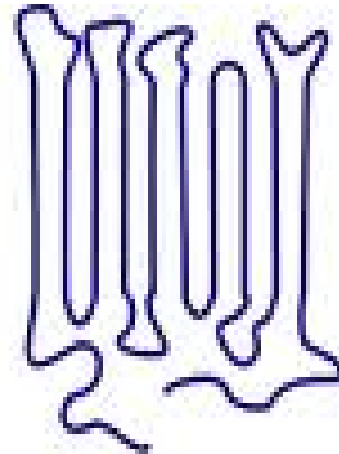


Structure amorphe, structure semi-cristalline

La structure du polymère est déterminé par l'organisation des chaînes de macromolécules.



amorphe



semi-cristallin



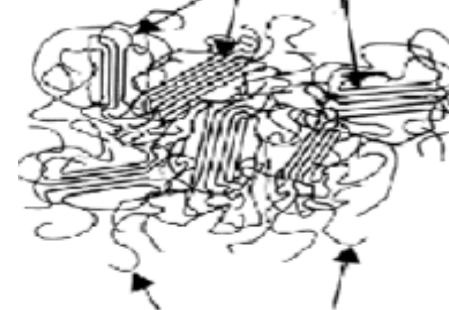
Amorphe



Chaînes non-orientées :
⇒ désordre
⇒ polymère transparent

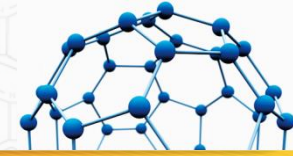
Semi-cristalline

Zones semi-cristallines



Zones amorphes (non orientées)

Organisation partielle :
⇒ une phase amorphe
⇒ une phase cristalline
⇒ Polymère opaque



Amorphe

Transparence, retrait faible, phase de ramollissement, faibles caractéristiques mécaniques.

Semi cristalline

Opacité, retrait plus important, température de fusion, bonne résistances mécaniques, bonne tenue aux agents chimiques, bon maintien caractéristiques avec la température.

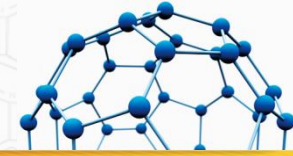


Structure Amorphe

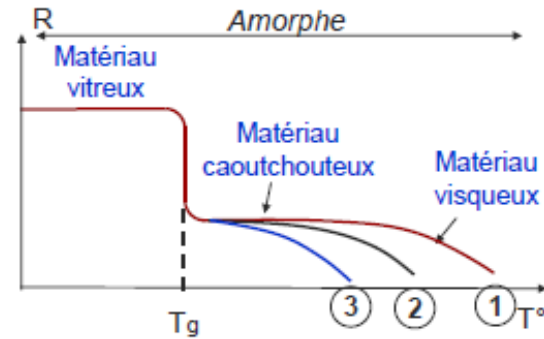
A basse T° , la résistance à la déformation R demeure constante jusqu'à une T° caractéristique : température de transition vitreuse (T_g).

A T° élevée, la résistance à la déformation R chute rapidement jusqu'au plateau caoutchoutique (état visco-élastique).

Ensuite le matériau devient visqueux. C'est à partir de là qu'il peut être injecté.

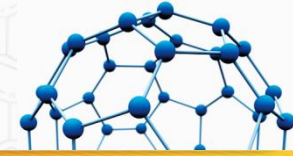


Structure Amorphe



Le taux de décroissance de la résistance à la déformation R dans la région visqueuse dépend de la masse moléculaire :

- ① • Masse moléculaire élevée
- ② • Masse moléculaire intermédiaire
- ③ • Masse moléculaire basse

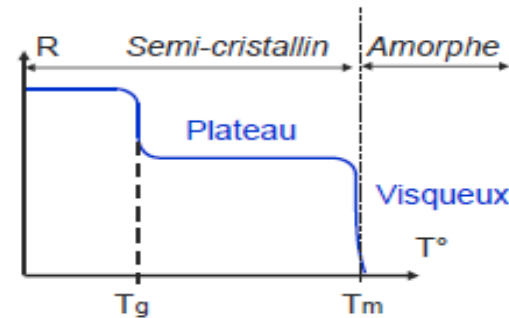


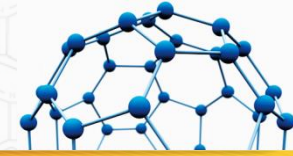
Structure semi-cristalline

Avec les thermoplastiques cristallisables, la résistance à la déformation, R demeure constante jusqu'à ce que la T_g des parties amorphes soit atteinte.

A la T_g , R décroît un peu et demeure relativement constante (plateau), jusqu'à la température de fusion T_f .

Au-delà, le polymère est un fluide visqueux qui peut être transformé.

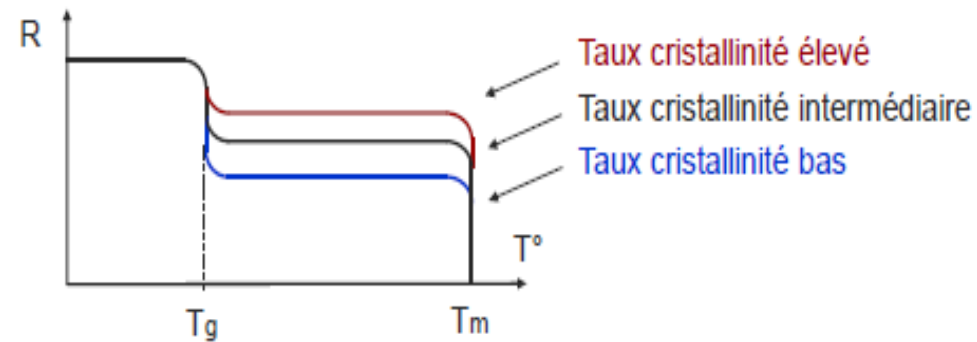


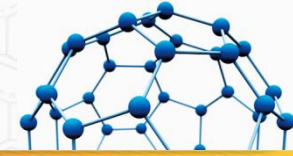


Structure semi-cristalline

Le niveau auquel le plateau apparaît dépend du taux de cristallinité du polymère :

- Un taux de cristallinité élevé $\rightarrow$ module élevé sur le plateau.
- Un faible taux de cristallinité $\rightarrow$ module faible sur le plateau.





Structure amorphe et semi-cristalline (vidéo)

Vidéo



Taux de cristallinité de certains TP

Plastique	Densité	Taux de cristallinité (%)	Tg (°C)	Tf ou Tr (°C)	Tmaxi d'usage (°C)
ABS	1,06-1,12	0	85-125	105-120	70-85
PA-6	1,13	50	52	215	85
PA-6,6	1,14	50	57	260	90
PC	1,20	0	150	220-250	120
PE-HD	0,95	80-95	-110	124-135	90
PE-LD	0,92	50-70	-110	100-125	70
PET amorphe	1,30	0	65-80	255	100
PET cristallin	1,40	40	65-80	260	100
PMMA	1,18	0	105	100	60-90
PP	0,91	60-70	-10	165	100
PS « cristal »	1,05	0	80-100	100	60
PVC rigide	1,38	<5	80	100-120	65



Indice de fluidité ou grade matière

Une matière plastique est constituée d'un assemblage de macromolécules.

Quelque soit le mode d'obtention de polymères, les longueurs de macromolécules sont différentes (longues, moyennes ou courtes).

Le degré de polymérisation est le nombre de motifs de monomères qui se répètent dans la macromolécule, qu'on note par $\underline{n}$.



La longueur des macromolécules influe directement sur la fluidité à chaud et les caractéristiques mécaniques du polymère.

Ordres de grandeurs :

$n = 150\,000 - 200\,000$: Bas poids moléculaire

$n = 300\,000 - 500\,000$: Moyen poids moléculaire

$n > 500\,000$: Haut poids moléculaire

Si la longueur de chaînes $\nearrow$, alors $n \nearrow$.



La longueur de chaînes donne une indication sur l'indice de fluidité à chaud (MFI ou IF) de la matière.

Plus les chaînes sont longues, plus la matière opposera une résistance à la transformation.

Une matière avec un IF (ou Grade) de 5 sera moins fluide qu'une matière avec un IF de 15.



Ainsi, les plastiques à faible MFI sont beaucoup valables pour l'extrusion (polymères à longues chaînes macromoléculaires).

Les plastiques à haut MFI sont plus réservées à l'injection, et peuvent être facilement chargées avec des fibres ou utilisées dans des alliages matières,

Pour certaines applications, des TP à faible MFI peuvent être injectées.



Inconvénients des matières plastiques

Sensibilité et dégradation à la haute température.

Écart limité de températures de fonctionnement.

Comportement fragile à des basses températures et des propriétés molles ou brûlure (inflammation) à des températures élevées.

Faible résistance au rayonnement UV et d'autres effets météorologiques.

Combustible.

Mémoire rhéologique.

Perméabilité aux arômes et au gaz.

→ On utilise des adjuvants et additifs pour essayer de remédier à ces inconvénients.



Modifications apportées aux matières plastiques

Pour rejoindre les propriétés recherchées de la matière plastique, on y ajoute des additifs

Matière plastique = polymère brut (résine de base) +
additifs (charges, renforts, etc.) + **adjuvants**
(plastifiants, stabilisants, colorants, + autres



Additifs et améliorations des propriétés

Les propriétés des TP peuvent être améliorées par l'ajout d'additifs, de colorants ou de charges. Cette branche s'appelle formulation ou compoundage et le produit s'appelle compounds. Les rôles des additifs sont les suivants :

Additifs	Rôle
Antistatiques	Evitent l'accumulation des charges électrostatiques aux surfaces polymères
Ignifugeants	Augmentent la tenue au feu
Anti-chocs	Augmentent la tenue au choc
Plastifiants	Modifient le comportement mécanique
Processing-aids	Facilitent la transformation du polymère
Lubrifiants	Facilitent la mise en œuvre par réduction du frottement
Anti-oxydants	Protègent le polymère en retardant l'oxydation



Additifs	Rôle
Agents nucléants	Créent des sites de nucléation
Fongicides	Protègent contre les micro-organismes
Agents gonflants	Allègent les pièces
Anti-chocs	Augmentent la tenue au choc
Colorants	Colorent la matière



Lecture des Fiches Techniques

Les fiches techniques des matières plastiques ou compounds peuvent être obtenues de leurs fournisseurs.

Généralement les fiches matières premières sont beaucoup plus précises et donnent les conditions thermiques de transformation, à côté des propriétés physico-chimiques, thermiques.



Des bases de données des propriétés des matières peuvent être consultées et peuvent donner une bonne idée sur la matière.

Exemple : www.matwab.com (base de données très riche qui permet de consulter la fiche technique online)

Granta materials (base de données via abonnement gratuit. L'abonnement offre des webinars).



Nomenclature des compounds de plastiques

Pour faciliter la connaissance de la matière plastique à injecter, certains formulateurs de matières utilisent une nomenclature qu'il faut suivre par le transformateur pour faciliter la connaissance de la MP.

Exemple : TECHNYL® (Rhodia Engineering Plastics)
Grades standards

Type de polymère : A = PA 6.6 B = PA 6.6/6 C = PA 6

TECHNYL A 218 V 30 BLUE 59 CF

Niveau de viscosité :

2 : standard (*injection*)

3 à 4 : haute (*injection et extrusion*)

5 : très haute (*soufflage*)

Nucléation / modifié impact :

0 : non nucléé

1 : nucléation standard

2 : nucléation fine

3 à 5 : modifié impact

CF = N =
Cadmium free
N° couleur

% charge (*en poids*)

Nature de la charge :

V : fibre de verre

S : bille de verre

MT, MX ou MZ : minéral

Types de protection :

0, 5, 6 : légère ou sans spécif.

7 : stabilité chaleur médium

8 : stabilité chaleur haute

9 : protégé chaleur, huile & graisse



Nomenclature des matières plastiques

Un autre exemple

Exemple : TECHNYL STAR™ (Rhodia Engineering Plastics)
Grades « Flame Retardant »

