



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Abbès Laghrour Khenchela
جامعة عباس لغرور خنشلة
Faculté de Sciences et Technologie
كلية العلوم و التكنولوجيا
Département de Génie Mécanique



COURS

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Master – LMD

Filière : Génie mécanique « GM »

Spécialité : Génie des matériaux « M2 – S3 »



Dégradation des polymères

Présenté par : Dr. SAOUDI Abdenour



Table des matières

1	Définition de polymère	4
2	Unités monomères et unités de répétition	4
3	Degré de polymérisation et masse moléculaire	5
4	Synthèse des polymères	6
4.1	Polymérisation en chaîne	6
4.1.1	Polymérisation radicalaire	7
4.1.2	Polymérisation ionique ou polaire	8
5	Polymérisation par étapes (polycondensation)	9
6	Technique de polymérisation	9
6.1	Polymérisation en masse	9
6.2	Polymérisation en solution.....	10
6.3	Polymérisation en émulsion	11
6.4	Polymérisation en suspension	12
6.5	Polymérisation en phase gazeuse.....	13
7	Différentes classes de polymères.....	13
7.1	Classification selon l'origine	13
7.2	Classification selon la structure	14
7.3	Classification selon la structure chimique.....	15
7.4	Classification selon les forces moléculaires	16
8	Propriétés des polymères	19
8.1	Propriétés mécaniques	19
8.2	Propriétés physiques.....	21
8.3	Propriétés chimiques	22
8.4	Propriétés thermiques	22
8.5	Propriétés électriques.....	24
9	Comportement sous écoulement des polymères fondus	25
9.1	Rhéologie des polymères	25
10	Mise en œuvre des polymères	29
10.1	Extrusion.....	29
10.1.1	L'extrudeuse de plastification	31
10.2	Moulage par injection	33
10.2.1	Le cycle de moulage par injection	34
10.3	Thermoformage.....	35
10.4	Calandrage.....	37

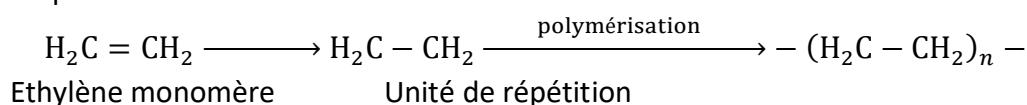
11	Que signifie le mot vieillissement	40
12	Principaux types de vieillissement	40
12.1	Vieillissement physique des polymères	40
12.1.1	Vieillissement physique avec un transfert de masse	40
12.1.2	Vieillissement physique sans un transfert de masse	42
12.2	Vieillissement chimique des polymères	44
12.3	Dégradation thermique et thermo-oxydation des polymères	45
12.4	Dégradation photochimique et photo-oxydation des polymères	46
12.5	Dégradation mécanique.....	46
13	Références.....	47

Partie A : Mise en forme des polymères

1 Définition de polymère

Un polymère est une macromolécule apparaît comme un composé constitué par l'enchaînement covalent de motifs simples identiques appelés motifs monomères ou mères. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (DP), il peut atteindre plusieurs centaines de milliers, ce qui conduit à des masses moléculaires qui peuvent dépasser 10 millions. Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à une trentaine, le produit est désigné sous le terme d'oligomère. Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.).

Exemple :



Polyéthylène polymère

- ✓ La polymérisation : est la réaction qui forme des composés de masse moléculaire élevée à partir des monomères liés.
- ✓ Un homopolymère : est un polymère qui comporte des monomères identiques.
- ✓ Un copolymère : est un polymère qui comporte des monomères de deux ou plus sortes différentes.

2 Unités monomères et unités de répétition

La mise en œuvre d'un monomère unique conduit à un homopolymère. Dans ce cas, unité monomère et unité de répétition se confondent généralement (figure 1).

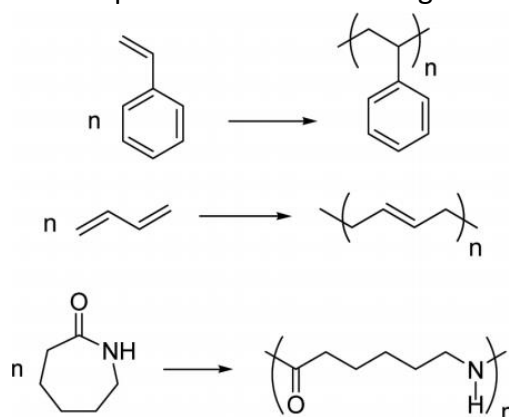


Figure 1– Représentation d'une unité monomère et des unités de répétition qui se réunissent en cas d'un homopolymère.

Lorsque deux ou plusieurs monomères sont impliqués dans la construction de macromolécules, il arrive rapidement des complications (des défaut) (voir la figure 2). Cependant, l'obtention d'un copolymère dans lesquels la répartition des différents motifs monomères dans les macromolécules dépend de l'interaction des monomères et de leurs concentrations relatives. En revanche, l'intégration coïncidente de butadiène et de styrène vis-à-vis un amorceur anionique ou radicalaire amène à la création des copolymères statistiques. D'autre part, l'intégration en série de deux ou

plusieurs monomères de même nature en face d'un amorceur anionique en produisant un copolymère à bloc dans lesquels les longueurs sont régies par la relation initiale $[\text{monomère}]/[\text{amorceur}]$. Généralement, impossible de préciser les caractérisations des unités en série (en répétition). Contrairement, l'élaboration d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol amène à produire des copolymères parfaitement modéré (PET) dans lesquels les masses molaires moyennes dépendent de la procédure expérimentale. Tout simplement, les unités en série (en répétition) présentent de deux unités monomères, et que la quantité des unités monomères est complètement opposée du nombre d'unités qui sont en répétition.

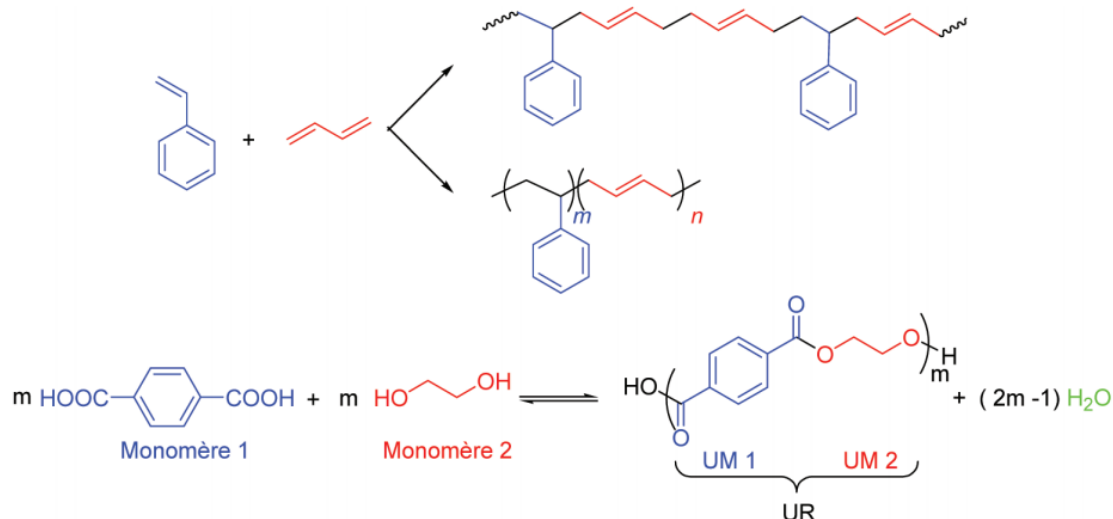


Figure 2– Représentation des unités en série (en répétition) hétérogènes, comme par exemple les unités monomères en cas d'un copolymère statistique à bloc et alterné (la polymérisation est 1,4 du butadiène).

3 Degré de polymérisation et masse moléculaire

La polymérisation signifie les réactions chimiques, ou les processus interagissant à la composition d'un polymère dès la réactivation de molécules en arrivant à l'obtention d'un prépolymère linéaire ou d'un monomère. Généralement, les polymères sont caractérisés par une masse moléculaire qui signifie le degré de polymérisation.

Le degré de polymérisation (DP) désigne le nombre global de monomères rentré dans une macromolécule. Une grandeur plus aisée à manipuler est le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}$ de l'échantillon. $\overline{DP}$ est la moyenne arithmétique des DP des molécules constituant l'échantillon :

$$\overline{DP} = \frac{\text{Somme des DP des molécules constituant l'échantillon}}{\text{Nombre total de molécules}}$$

Les polymères synthétisés ou naturels, sont généralement constitué d'une composition de chaînes macromoléculaires dont les tailles sont hétérogènes ainsi que les degrés de polymérisation sont différents. Il existe deux méthodes pour calculer la masse moléculaire M d'un polymère :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

M_w : présente la moyenne de la masse moléculaire des macromolécules entières existantes dans le polymère,

M_n : présente la masse moléculaire principale dans le composé.

N_i : présente le nombre de masses et de chaînes moléculaires.

Dans le cas où $M_n = M_w$, le degré de polymérisation et la masse moléculaire sont identiques pour toutes les chaînes macromoléculaires du polymère. Un copolymère est obtenu d'une union ordonnée ou désordonnée de plusieurs motifs monomères hétérogènes.

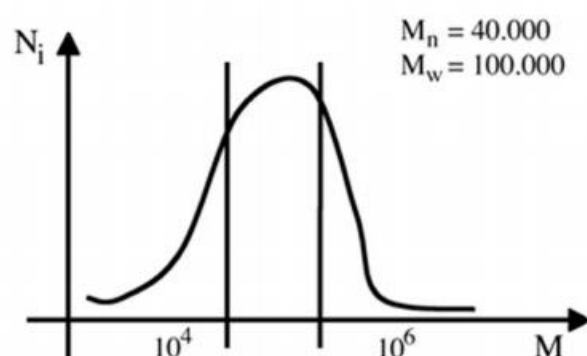


Figure 3– Distribution de la masse moléculaire d'un polymère polydispersé.

4 Synthèse des polymères

Il existe de nombreuses réactions de synthèse d'un polymère. Généralement la synthèse est faite selon deux grandes méthodes de réactions chimiques qui permet à l'élaboration d'un polymère à partir de :

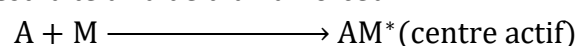
- La production d'un polymère comme le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène, etc., par la polymérisation en chaîne.
- La production d'un polymère comme le PET (Polyéthylène téréphtalate) par la polymérisation par étapes.

4.1 Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne est une réaction chimique qui nécessite l'apport d'un centre actif (noté *) (Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carboanion (Polymérisation anionique)). Globalement, les centres actifs possèdent une réactivité très hétérogène que celle des monomères. Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomères, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

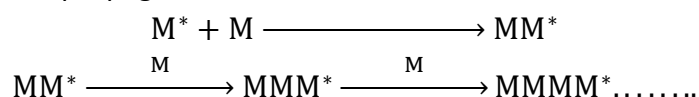
1) La phase d'amorçage (initiation)

Cette phase signifie l'étape de l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M est faite à l'aide d'un amorceur A.



2) La phase de propagation

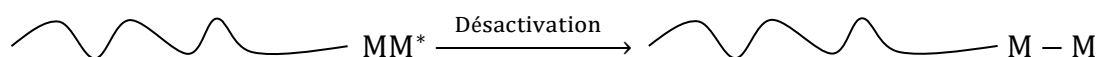
Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères.



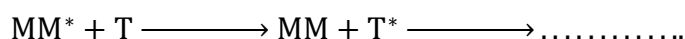
Pour symboliser $M_n M^*$, on va écrire simplement M^* . Pour que, le monomère activé M^* soit identique thermodynamiquement ou la cinétique du polymère de terminaison est M^* ($M_n M^*$).

3) La phase de terminaison

C'est la phase finale d'un polymère qui contient des monomères activés à la fin des chaînes, en présence des espèces qui interviennent à la désactivation de ces monomères.

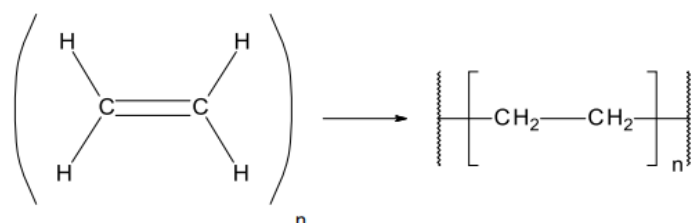


La désactivation se fait par transfert sur un agent ajouté (T) sur une petite molécule présente, sur le monomère, sur le polymère ou sur l'initiateur :

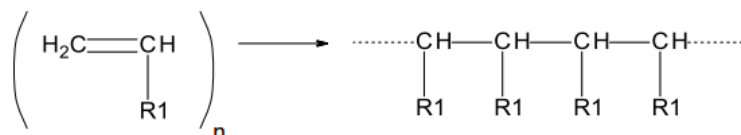


4.1.1 Polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction fait intervenir comme espèce réactive R^* appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre, la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide. Les cas types de polymérisation radicalaire sont ceux des monomères à double liaison éthylénique tels que l'éthylène, le chlorure de vinyle et en général de tous les dérivés vinyliques. Pour l'éthylène, la réaction peut s'exprimer :



De manière générale la réaction de polymérisation radicalaire est :

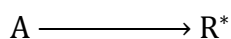


R_1 étant un radical organique plus ou moins complexe : $-\text{CH}_3$ (polypropylène), $-\text{Cl}$ (polychlorure de vinyle), $-\text{C}_6\text{H}_5$ (polystyrène), etc.

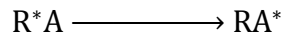
Les différentes phases de la polymérisation sont :

1) L'amorçage (initiation)

C'est la réaction de l'activation d'une molécule de monomère R^* (radical libre) qui se fait grâce à un amorceur A dans le but de produire des radicaux libres.

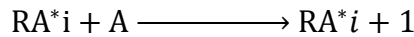
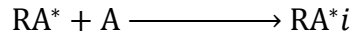


Une molécule de monomère s'additionne sur le radical en donnant un autre radical.

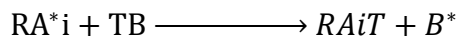
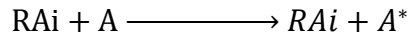


2) La propagation

La propagation est faite par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère en formant de nouveaux radicaux.



Durant la propagation, les réactions de transfert se produisent, soit avec le monomère lui-même, soit avec autre molécule TB présente dans le milieu :

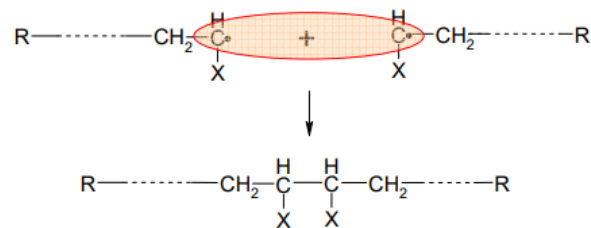


Alors dans ce cas-là, il y a terminaison de la croissance de la macromolécule et formation d'un autre radical pouvant amorcer la formation d'une nouvelle macromolécule.

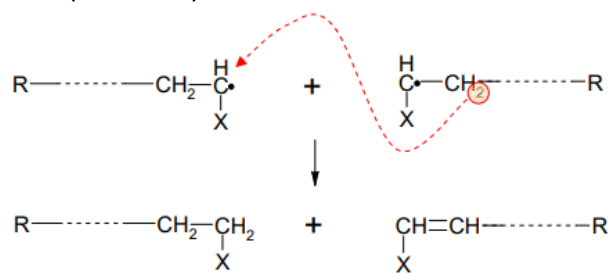
3) La terminaison

La polymérisation radicalaire se termine par la destruction du centre actif (réaction de terminaison) par combinaison (addition) ou soit par dismutation (transfert). Les différentes étapes de la terminaison sont schématisées ci-dessous :

- Par combinaison (addition)



- Par dismutation (transfert) : transfert d'un atome H



4.1.2 Polymérisation ionique ou polaire

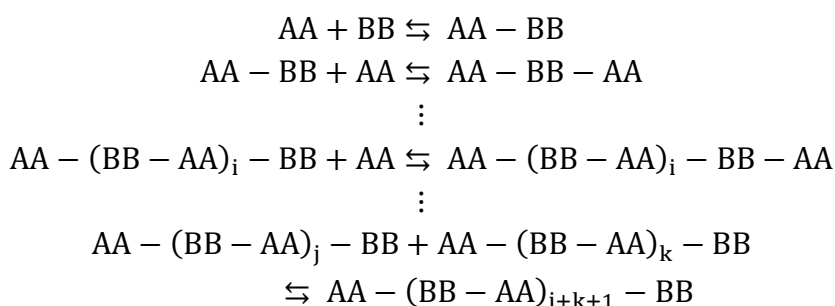
La polymérisation ionique est une réaction d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. Les centres actifs sont présentés d'un ion et non plus un radical libre. Il existe deux méthodes des réactions de polymérisation ionique (polaire) :

- Polymérisation cationique : où les carbones des centres actifs de chaînes en croissance portent des charges positives.

- Polymérisation anionique : un phénomène inverse de la polymérisation cationique où les carbones des centres actifs de chaînes en croissance contiennent des charges négatives.

5 Polymérisation par étapes (polycondensation)

Généralement, polymérisation est faite par la polycondensation est une interaction chimique entre les molécules de base possédant des groupements plurifonctionnels. Cette réaction agit à la composition d'un macromolécule dénommé polycondensat. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels en éliminant à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, alcool ou l'hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule. Le mécanisme des réactions de polycondensation est illustré ci-dessous :



Au bout de chaque chaîne la conservation de chaque bloc réactionnel est assurée par la réactivation et l'édification des molécules de polycondensat pendant toute la réaction.

6 Technique de polymérisation

6.1 Polymérisation en masse

Tout se déroule en présence du monomère seul qui agit comme réactif et comme solvant. Le monomère pur auquel l'initiateur et/ou un catalyseur est l'ajouté directement, généralement miscible(s) dans le monomère.

- Si le polymère formé est soluble dans son monomère, la polymérisation se réalise alors en milieu homogène et la viscosité augmente et le milieu devient de plus en plus solide.

Exemple : polystyrène (PS) obtenu à partir du styrène.

- Si le polymère formé n'est pas soluble dans son monomère, on assiste alors à la précipitation du polymère à partir d'un certain degré de la polymérisation.

Exemple : polychlorure de vinyle (PVC) obtenu à partir du chlorure de vinyle (gazeux) sous pression.

✓ Avantages

- Pas de solvant, pas de sous-produits pour la radicalaire.
- Le polymère obtenu est relativement pur et peuvent avoir une masse molaire élevée.

- Degré de polymérisation élevé et cinétique assez rapide.
- Précipitation de polymère dans les monomères (PAN, polychlorure de vinylidène $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$).
- Présence d'un nombre minimum de substances.

✓ **Inconvénients**

- Élimination difficile des calories composées par les réactions.
- Concernant les radicalaires : les ramifications sont obtenues en cas d'un grand transfert intramoléculaires.
- Difficile d'assurer le mixage et le chauffage de manière uniforme dans le réacteur car la viscosité du mélange réactionnel va s'accroître rapidement.
- La polymérisation nécessite d'être dans plusieurs réacteurs placés en série. Ces réactions exothermiques présentent un risque d'explosion.

6.2 Polymérisation en solution

Cette polymérisation se diffère de la polymérisation en masse, la différence venant de l'utilisation d'un solvant du monomère et du polymère, par lequel le but est de maîtriser la réaction chimique en contrôlant la température du milieu réactionnel. Ce traitement industriel est utilisable lorsque l'élimination du solvant n'est pas nécessaire (polymère utilisable directement comme par exemple : la peinture et la colle). Ce solvant peut dissoudre ou non le catalyseur et l'initiateur (s'il y en a). Le solvant peut être inerte ou il peut agir comme agent de transfert (exemple : CCl_4 tétrachlorure de carbone en polymérisation radicalaire).

✓ **Avantages**

- Possibilité d'assurer le contrôle thermique du réacteur car le solvant va agir dans ce sens.
- La viscosité sera moins élevée en raison de l'existence du solvant et le mixage sera facile d'où moins de dépense en énergie.
- La température de réaction est dépendant de la dissipation thermique.

✓ **Inconvénients**

- Si la précipitation du polymère n'est pas faite en présence d'un solvant, c'est nécessaire de faire une précipitation et un lavage.
- L'évolution de la réaction est très difficile.
- Ce processus n'est pas bien convenable pour produire de masses moléculaires élevées.
- Le solvant est souvent toxique et coûteux à éliminer pour le récupérer et récupérer le polymère également.
- Le volume du réacteur risque d'être plus important.

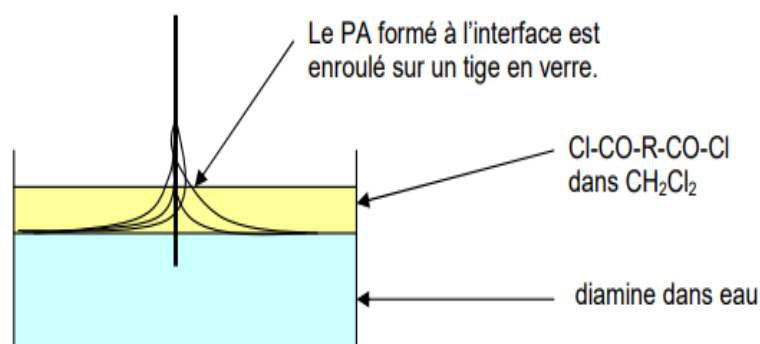


Figure 4— Schéma montrant la préparation de composites à base de nylon 6,6 par polycondensation interfaciale.

6.3 Polymérisation en émulsion

La première description qualitative cohérente de ce type de polymérisation en émulsion a été donnée par William. La polymérisation se fait en dispersant le monomère en gouttelettes dans un liquide non miscible comme l'eau et un agent tensioactif ou émulsifiant (un savon) (qui peut être ionique ou non) qui forme des micelles (agrégats sphériques) avec une agitation adaptée. L'agent émulsifiant comporte une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il se forme ainsi dans l'eau des agrégats micellaires de molécules d'émulsifiant contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. L'amorçage de la polymérisation se produit dans l'eau (nucléation homogène) et les radicaux formés pénètrent et activent les micelles. À la fin de la réaction, le produit obtenu est un latex c'est-à-dire une phase continue (l'eau), dans laquelle se trouvent en suspension des particules de polymères.

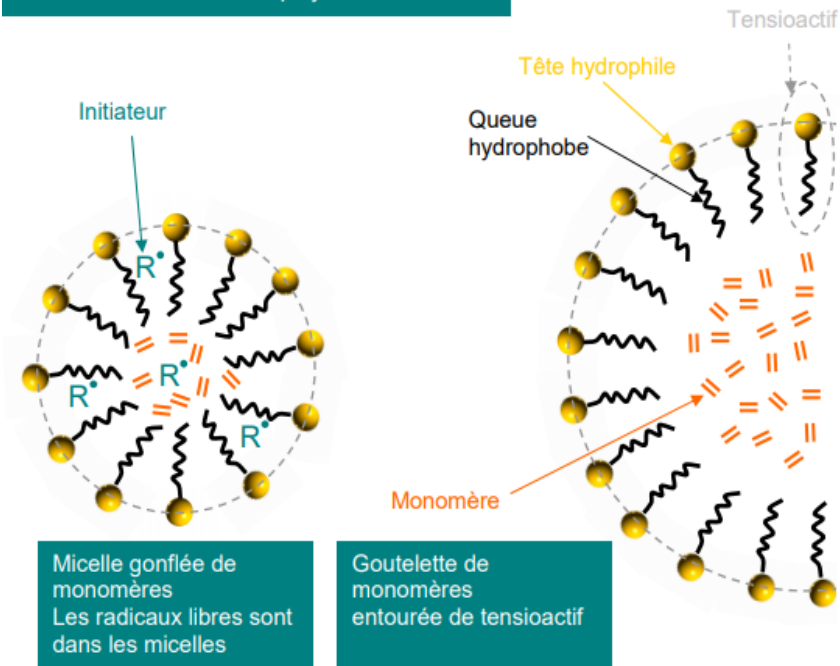
✓ Avantages

- Possibilité d'obtenir des polymères à haut poids moléculaires avec des vitesses élevées de réaction.
- Les températures de réaction sont facilement à exploiter.
- L'obtention des masses moléculaires et de degré de polymérisation élevés.
- L'obtention des chaînes bien isolées et des émulsions stables avec des particules fines qui sont utilisables en l'état ou coagulées.
- Avoir un milieu de faible viscosité compte tenu du solvant.
- Les échanges thermiques sont faciles en présence de l'eau.
- Stabilité de l'émulsion dans le temps même en l'absence d'agitation.

✓ Inconvénients

- Polymère contaminé par l'émulsifiant d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'applications.
- Les particules de polymère obtenu sont assez petites (taille $<1 \mu\text{m}$), en compliquant la séparation.
- La séparation du latex coûte cher car le séchage est assez long.

Milieu réactionnel avant la polymérisation



Polymérisation dans la micelle par diffusion des monomères depuis les gouttelettes vers les micelles

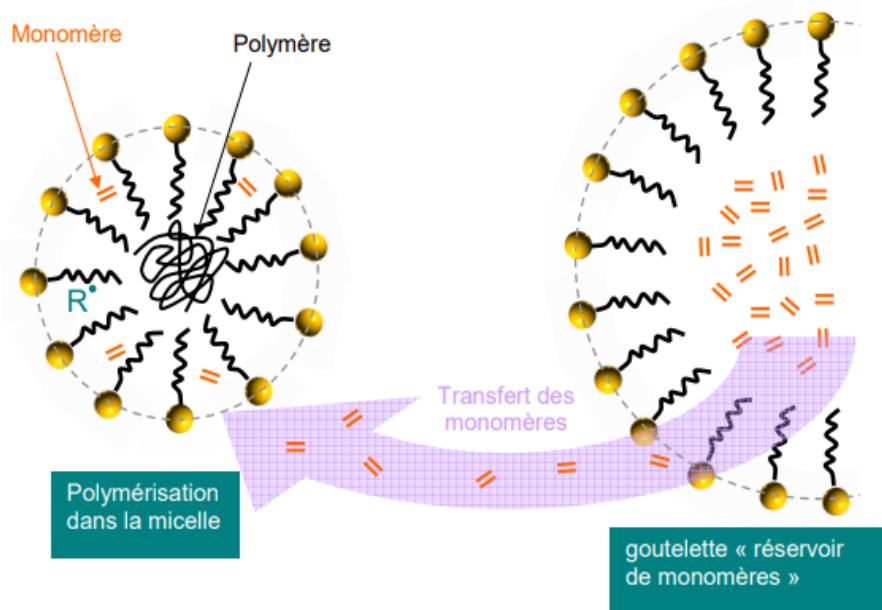


Figure 5— Représentation schématique de la polymérisation en émulsion.

6.4 Polymérisation en suspension

Dans cette polymérisation est très utilisée pour la radicalaire où le monomère est dispersé (10-25%) sous forme de fines gouttelettes dans un liquide non miscible (ni avec le monomère, ni avec le polymère) comme l'eau. Une forte agitation doit être suffisante pour former des gouttelettes de monomères sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des émulsifiants puisque le monomère et le polymère ne sont solubles dans l'eau. L'initiateur est soluble dans le monomère par agitation mécanique. Cependant

pour stabiliser la dispersion, des agents de mise en suspension (des colloïdes protecteurs) sont utilisés, comme la gélatine, cellulose, gomme.

✓ **Avantages**

- Aucune contamination de polymère par les émulsifiants.
- La séparation devient plus simple qu'en émulsion car les particules deviennent plus grosses.
- Généralement, les solvants organiques n'existent pas puisque le milieu est aqueux.
- Récupération facile de polymère sous forme de granulés.

✓ **Inconvénients**

- Possibilité de dégrader l'amorceur, s'il est soluble dans dispersant (peroxydes).
- Le polymère obtenu n'est pas pur : résidus d'eau et d'autres agents.
- Adaptation partielle pour obtenir des masses moléculaires élevées.
- Stabilité partielle des gouttelettes à cause de manque d'émulsifiants. L'agitation doit être permanente et l'utilisation d'agents de mise en suspension est obligatoire pour stabiliser la dispersion en retardant la coalescence.

6.5 Polymérisation en phase gazeuse

L'obtention des monomères en phase gazeuse sous forme de flux gazeux est possible en utilisant de micrograins d'un catalyseur solide précieusement fractionné. Le courant gazeux à l'effet de suspendre les particules de catalyseur. L'élaboration des monomères est possible en absence du solvant dans la polymérisation en masse. Le polymère récupéré est sous forme de poudre utilisé directement. Cette méthode utilisée pour le PP et le PEHD a permis des réductions d'investissements intéressants en nécessitant des températures modérées (80 à 100°C) et de basses pressions (2 à 4 MPa) ainsi que de faibles quantités de catalyseur et ne nécessite pas la séparation du solvant. Tous ces avantages ainsi que la baisse du coût font que cette technique soit utilisée le plus souvent dans la mise en œuvre des oléfines.

7 Différentes classes de polymères

On peut classer les polymères suivant différents critères où les composés macromoléculaires peuvent être proposées selon l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

7.1 Classification selon l'origine

- 1) **Les polymères naturels** : présentent des compositions organiques produisant des matières vivantes obtenues à partir de sources végétales ou animales, ils sont sous forme de fibres. Les fibres végétales sont (le bois, le papier, le coton, le latex (extrait de l'arbre L'hévéa) ...). Les fibres animales sont (cuir, soie et laine...). Les polymères biologiques dont la cellulose est formée de motifs (glucose) et les protéines, ADN, ARN, etc.

- 2) **Les polymères artificiels** : sont obtenus par la modification chimique des chaînes macromoléculaires naturelles, en transformant certaines de leurs propriétés. Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'un traitement chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose (ex : les esters cellulosiques, caoutchouc, soie artificielle, collagène réticulé, ... etc.).
- 3) **Les polymères synthétiques** : sont totalement fabriqués artificiellement à partir de molécules monomères qui n'existent pas naturellement. Les structures réalisées par la synthèse (polymérisation) sont souvent proches de celles des polymères naturels. Ex : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET), etc.

7.2 Classification selon la structure

1) Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

C'est la structure des polymères la plus simple qui est formée d'un alignement de monomères, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères. Les monomères sont liés entre eux par des liaisons orienter dans une seule direction. Il s'agit donc de macromolécules filiformes, que l'on qualifie de linéaires. Exemple : le Teflon.



Figure 6– Schématisation de la chaîne d'un polymère linéaire.

2) Les polymères ramifiés (bidimensionnels)

Polymère présentant au moins un pont de ramification (branchement), dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Au cours de la polymérisation, les polymères ramifiés sont découlés par des réactions de transfert de chaîne, ou bien par la génération des réactions de greffage lorsque sa composition est différente de celle de la chaîne principale.

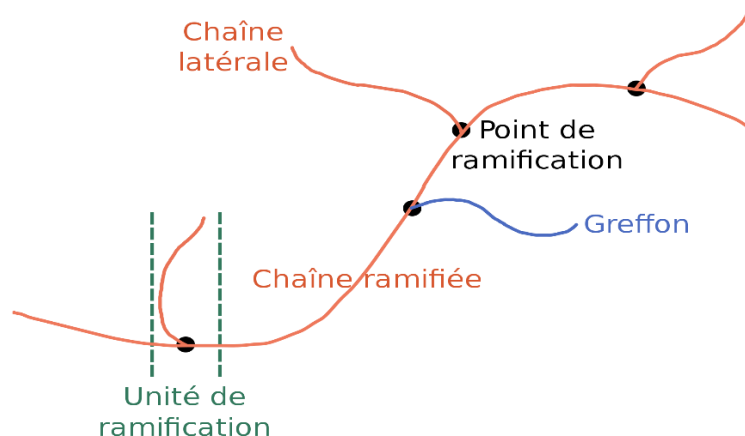


Figure 7– Schématisation de la chaîne d'un polymère linéaire.

3) Les polymères réticulés (tridimensionnels)

Sont des polymères tridimensionnels trouvés naturellement (lignine...) ou bien formant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est plus à deux, ils peuvent aussi être obtenus par la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, c'est le cas de la réticulation en formant un réseau tridimensionnel, ou par voie physique ou chimique de polymères linéaires. Leurs dimensions moléculaires peuvent être considérées comme infinies puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente en formant une seule macromolécule. Les liaisons chimiques se développent selon les trois dimensions.

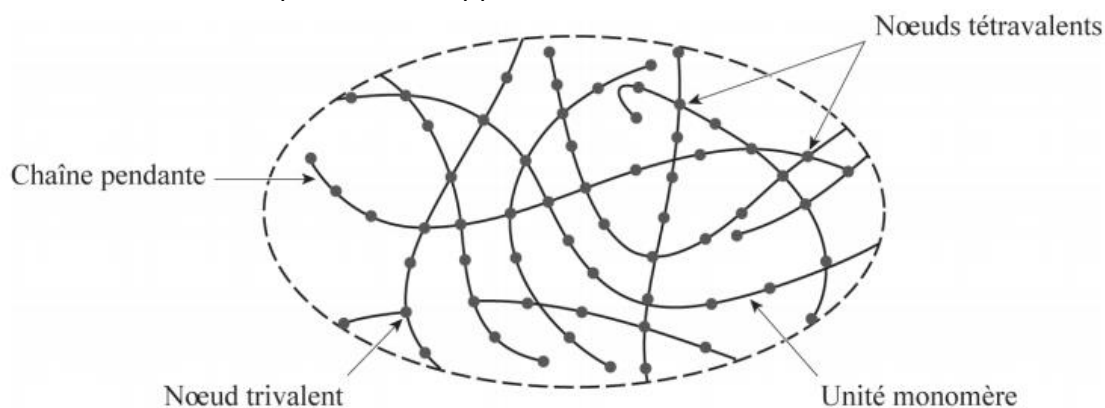


Figure 8– Schématisation de la chaîne d'un polymère linéaire.

7.3 Classification selon la structure chimique

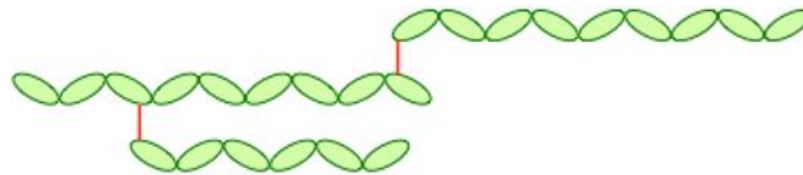
1) Les homopolymères

Sont des polymères obtenus d'une seule espèce de monomère « mono-unité constitutive ». Les homopolymères sont basés sur des longues chaînes obtenant à partir de la répétition d'un monomère. Généralement, les structures chimiques sont de nature identique à la longueur des chaînes et aux monomères qui déterminent leurs écoulements à l'état fondu, leurs propriétés mécaniques et optiques. Il se trouvent sous différentes formes : linéaires, branchés, réticulés.

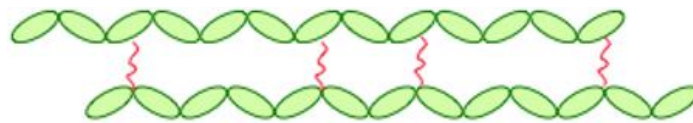
- Les homopolymères linéaires



- Les homopolymères branchés



- Les homopolymères réticulés



2) Les hétéropolymères

Sont constitués de plusieurs types de monomère liés entre eux par des liaisons covalentes. Les hétéropolymères artificiels sont plus communément appelés copolymères. L'association de deux homopolymères h_1 et h_2 immiscibles conduit à la création des macroséparations de phases qui permet à la coexistence d'une phase pleine d'homopolymère h_1 , et d'autre riche en h_2 . D'autre part, le copolymère à bloc possède des liaisons chimiques situées entre les blocs en permettant à la réduction des séparations de phases. Ces liaisons chimiques de microséparations de phases conduisent à des domaines d'une échelle nanoscopique. Il existe différentes classes de copolymère : le mode bloc (séquencé), alterné, statistique (aléatoire) et greffé.

- Les copolymères blocs (séquences)



- Les copolymères alternés



- Les copolymères statistiques (aléatoires)



- Les copolymères greffés

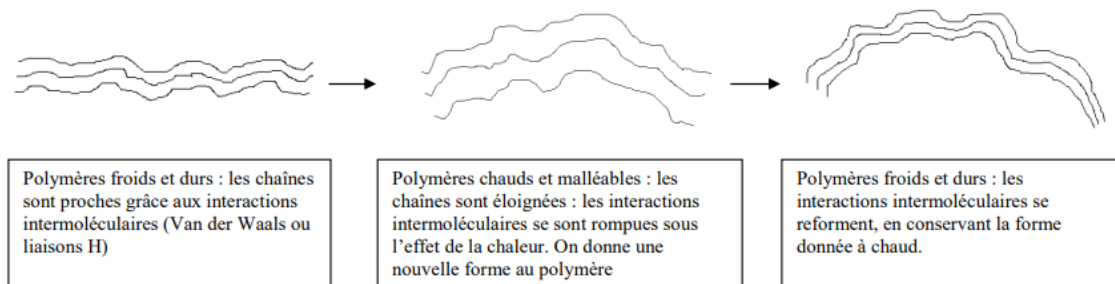


7.4 Classification selon les forces moléculaires

1) Thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramification. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères présentent la particularité de s'écouler à la chaleur, ce qui facilite leur mise en forme. Les polymères ramollissent (jusqu'à la liquéfaction) en reposant généralement sur

l'application simultanée de chaleur et de pression lorsqu'ils sont chauffés et durcissent en refroidissant, ces deux processus sont d'ailleurs entièrement réversibles et peuvent être répétés. À l'échelle moléculaire, l'élévation de la température provoque un affaiblissement des forces de liaison de Van Der Waals ou d'hydrogène, de sorte que le mouvement relatif des chaînes adjacentes devient plus libre à l'application des contraintes. Après refroidissement, la forme finale donnée est figée. On peut répéter cette opération plusieurs fois : à nouveau chauffé, le polymère redevient malléable et peut être remis en forme exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques, ce caractère permet la recyclabilité de ces polymères.



Les thermoplastiques se répartissent selon leurs structures, en polymères amorphes et semi cristallins.

➤ Les polymères amorphes

À l'état amorphe, les chaînes se replient et se déploient dans l'espace pour adopter une configuration dans laquelle on ne distingue aucun ordre moléculaire à grande échelle. Les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et à grande échelle, mais cette structure donne quelque chose d'assez homogène. En revanche, l'absence d'ordre moléculaire amène à une absence de point de fusion, la présence d'une température de transition vitreuse amène au passage à l'état vitreux (où le polymère se comporte comme un verre, c-à-d dur et cassant) ou à l'état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

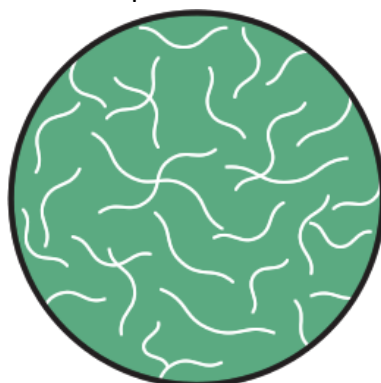


Figure 9– Structure amorphe d'un polymère.

✓ Les polymères semi cristallins

Aucun polymère n'est cristallin car tous les polymères cristallins contiennent des quantités considérables de matière amorphe. Ainsi, les

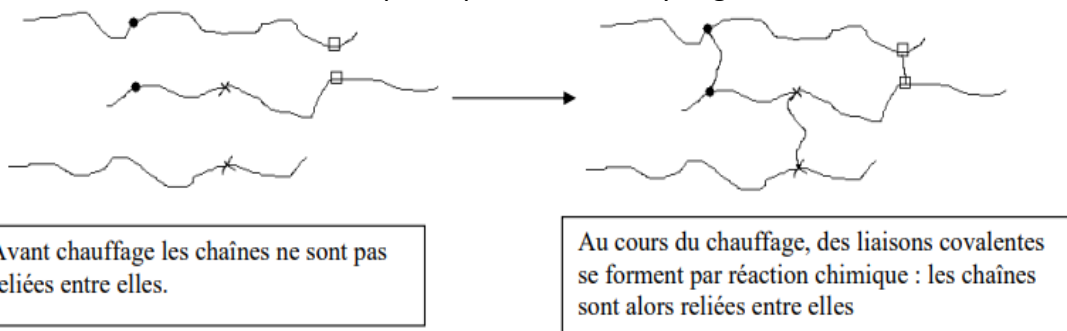
polymères cristallins sont généralement appelés polymères semi-cristallins. Les semi-cristallins présentent à la fois une phase amorphe (la structure de la chaîne moléculaire est désordonnée) et une phase cristalline (la structure de la chaîne moléculaire est ordonnée). Les polymères semi cristallins présentent simultanément une température de transition vitreuse (correspondant à la mobilité de la phase amorphe) et une température de fusion (pour laquelle la phase cristalline se liquéfie), c'est-à-dire, toujours $T_g < T_m$.



Figure 10– Structure semi cristalline d'un polymère.

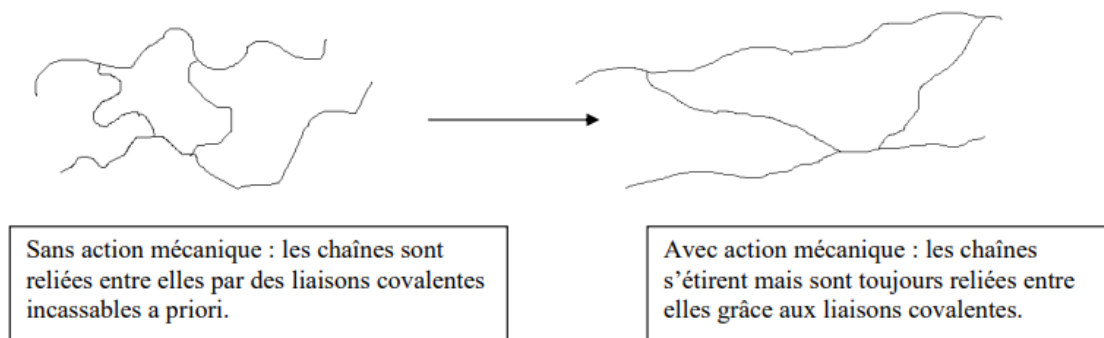
2) Thermodurcissables

Un polymère thermodurcissable devient rigide de manière irréversible lorsqu'il est chauffé. Il est un solide, liquide ou mou, l'élévation de la température d'un thermodurcissable jusqu'au surchauffe plus de la température maximale cela conduit à une dégradation du polymère. Il existe des polymères thermodurcissables qui sont exposés à des cuissons (vulcanisation) durant les processus de fabrication pour créer des liaisons (ponts) entre les chaînes moléculaires par des liaisons covalentes (réticulation). L'élaboration d'un polymère thermodurcissable est faite à partir des réactions chimiques entre le polymère initial et un réacteur de solidification. Généralement, ce genre de réactions sont possibles, soit aux températures ambiantes ou plus élevée. La vitesse de durcissement peut augmenter dans de nombreux cas en augmentant la pression ou en ajoutant un catalyseur. Les polymères thermodurcissables sont infusibles et insoluble après polymérisation, donc non transformables, ce qui empêche leurs recyclages.



3) Élastomères

Les élastomères sont des polymères avec une viscoélasticité (ayant à la fois une viscosité et une élasticité). Les molécules d'élastomères maintenues ensemble par de faibles forces intermoléculaires, ayant généralement un module d'Young bas et une déformation à la rupture élevée par rapport aux autres matériaux. Les élastomères héritent des propriétés uniques de retrouver leurs formes et leurs tailles d'origine après avoir été largement étirés sous l'action mécanique. Cette unique capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation. L'élastomère est un polymère amorphe existant au-dessus de leur température de transition vitreuse, de sorte qu'un mouvement segmentaire considérable est possible, en présentant une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérise principalement par leur grande déformabilité. Aux températures ambiantes, les caoutchoucs sont donc relativement mous et déformables. Leurs principales utilisations sont les joints, les adhésifs et les pièces flexibles moulées.



8 Propriétés des polymères

Généralement, les propriétés des polymères sont très sensibles aux influences extérieures par rapport aux autres métaux, telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Les propriétés de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur.

8.1 Propriétés mécaniques

Les polymères sont utiles principalement en raison de leurs propriétés mécaniques. En comparaison aux métaux, les polymères ont un faible module d'élasticité et leur rapport résistance/poids est plus élevé. Ils sont très malléables, très plastiques. En fait cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides (durs et fragiles), aux plus ductiles (tendres). Le comportement des polymères à la déformation diffère de celui des métaux de construction en ce qu'il n'est pas seulement fonction de l'ordre de grandeur de la contrainte, mais également de la durée d'application. Les polymères suivent l'ordre suivant pour augmenter la résistance : linéaire < ramifié < réticulé < réseau. Les facteurs affectant la résistance des polymères sont :

- 1) **Le poids moléculaire** : La résistance à la traction des polymères augmente avec l'augmentation du poids moléculaire et atteint le stade de saturation à une certaine valeur du poids moléculaire. La résistance à la traction est liée au poids moléculaire par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{A}{M}$$

σ_{∞} est la résistance à la traction du polymère avec un poids moléculaire infini. A est une constante et M est le poids moléculaire. À un poids moléculaire inférieur, les chaînes de polymère sont attachées de manière lâche par de faibles forces de van der Waals et les chaînes peuvent se déplacer facilement, ce qui est responsable d'une faible force, bien que la cristallinité soit présente. Dans le cas d'un polymère de poids moléculaire élevé, les chaînes deviennent grandes et sont donc enchevêtrées et bien liées entre eux, en donnant de la force au polymère.

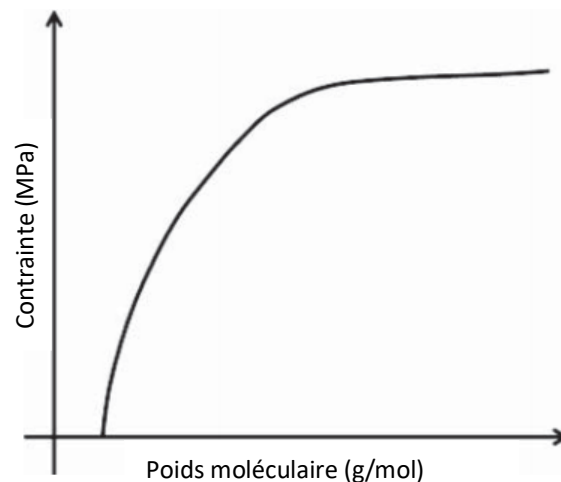


Figure 11– Variation de la résistance à la traction en fonction de poids moléculaire de polymère.

- 2) **La Réticulation** : elle limite le mouvement des chaînes et augmente la résistance du polymère.
- 3) **La cristallinité** : elle augmente la résistance, car dans la phase cristalline, les liaisons intermoléculaires sont plus importantes. Par conséquent, la déformation du polymère peut entraîner une résistance plus élevée conduisant à des chaînes orientées.

L'allongement à la rupture des polymères : Il s'agit de la déformation du matériau lors de sa rupture en mesurant le pourcentage de variation de la longueur du polymère avant la rupture. C'est une mesure de la ductilité, le pourcentage de la déformation des polymères thermoplastiques est (> 100%), et (<5%) pour les thermodurcissables. La ténacité mesure l'énergie absorbée par le polymère avant rupture. Les matériaux rigides possèdent un module d'Young élevé (comme les polymères fragiles), et les polymères ductiles possèdent également un module élastique similaire, mais avec une

résistance à la rupture plus élevée. Cependant, les élastomères ont de faibles valeurs de module de Young et sont de nature caoutchouteuse.

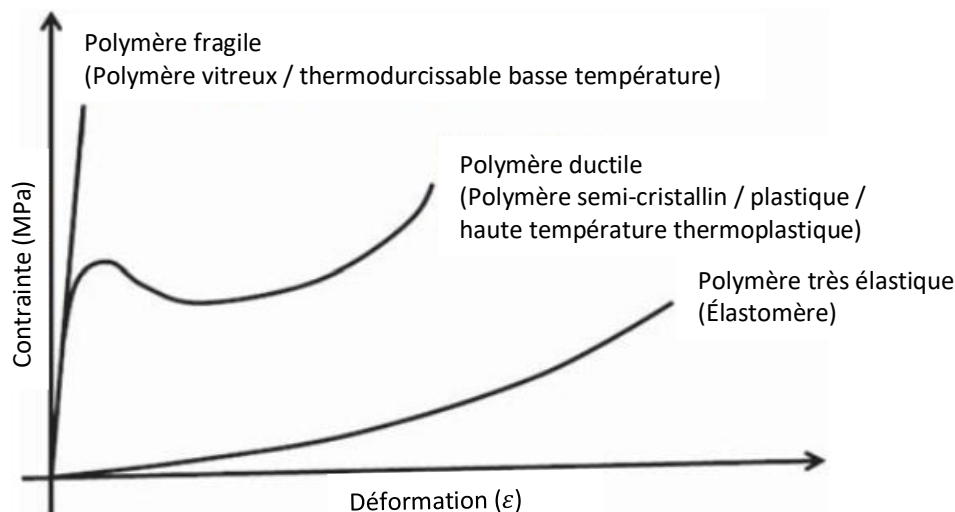


Figure 12– Comportement contrainte-déformation de différents types de polymère. Les propriétés mécaniques du polymère sont fortement affectées par la température. Un graphique typique de la contrainte en fonction de la déformation est présenté dans la figure 13. D'après le graphique, il est clair qu'avec l'augmentation de la température, le module d'élasticité et la résistance à la traction diminuent, mais la ductilité est améliorée.

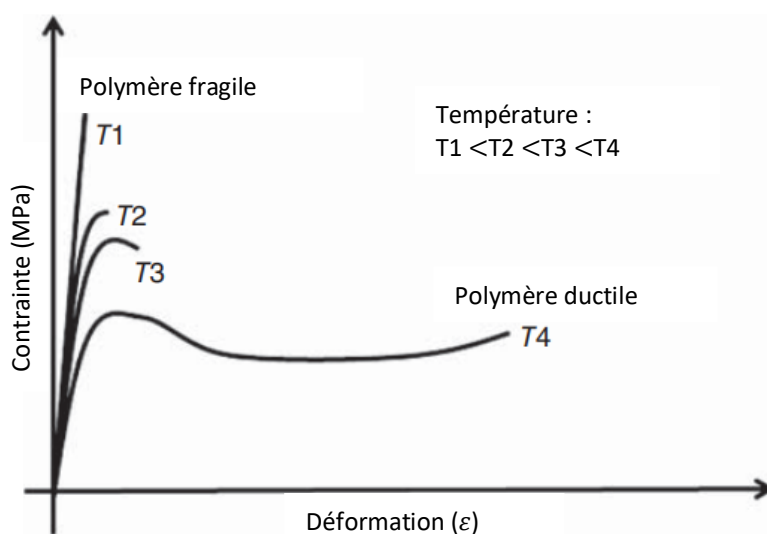


Figure 13– L'effet de la température sur les propriétés mécaniques du polymère.

8.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique, le degré de polymérisation, la cristallinité du polymère, etc. La masse volumique des polymères est peu élevée et la légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. Le rapport (résistance à la rupture / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des polymères est due au faible poids atomique des principaux atomes de

leurs chaînes (généralement l'hydrogène et le carbone). En outre, les polymères sont souvent hétérogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés physiques à partir de celles des composants, ce qui produit une grande variété de polymère avec différentes propriétés.

8.3 Propriétés chimiques

Il existe de nombreux aspects du comportement des polymères dans les environnements chimiques. Car certain nombre de propriétés d'un polymère sur lesquelles des informations sont nécessaires avant de pouvoir faire des déclarations détaillées sur ses propriétés chimiques. Les plus importants sont :

- 1) Les caractéristiques de solubilité.
- 2) L'effet de certains produits chimiques sur la structure moléculaire, en particulier dans la mesure où ils entraînent des réactions de dégradation et de réticulation.
- 3) L'effet de produits chimiques et d'environnements spécifiques sur les propriétés des polymères à des températures élevées.
- 4) L'effet de l'irradiation à haute énergie.
- 5) Le vieillissement et les intempéries du polymère.
- 6) Caractéristiques de perméabilité et de diffusion.
- 7) Toxicité.

8.4 Propriétés thermiques

Dans la région amorphe du polymère, à une température plus basse, les molécules du polymère sont à l'état congelé, où les molécules peuvent vibrer légèrement mais ne sont pas capables de se déplacer de manière significative. Cet état est appelé état vitreux. Dans cet état, le polymère est fragile, dur et rigide analogue au verre (d'où le nom d'état vitreux). L'état vitreux est similaire à un liquide surfondu où le mouvement moléculaire est à l'état gelé. L'état vitreux présente une nature dure, rigide et fragile analogue à un solide cristallin avec un désordre moléculaire en tant que liquide. Maintenant, lorsque le polymère est chauffé, les chaînes polymères sont capables de se tortiller les unes autour des autres, et le polymère devient mou et flexible semblable au caoutchouc. Cet état s'appelle l'état caoutchouteux. La température à laquelle l'état vitreux passe à l'état caoutchouteux est appelée température de transition vitreuse T_g . La transition vitreuse se produit uniquement dans la région amorphe, et la région cristalline reste inchangée pendant la transition vitreuse dans le polymère semi-cristallin.

✓ Point de fusion et température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est le caractère de la région amorphe du polymère, tandis que la région cristalline est caractérisée par le point de fusion. En thermodynamique, les transitions sont décrites comme des transitions de premier et de second ordre. La température de transition vitreuse est la transition du second ordre, alors que le point de fusion est la transition du premier ordre (figure 14). La valeur de la température de transition vitreuse n'est pas unique car l'état vitreux n'est

pas en équilibre. La valeur de la température de transition vitreuse dépend de plusieurs facteurs tels que le poids moléculaire, la méthode de mesure et la vitesse de chauffage ou de refroidissement.

Les polymère semi-cristallins présentent à la fois les transitions correspondant à leurs régions cristalline et amorphe. Ainsi, ils ont de vraies températures de fusion (T_m) auxquelles la phase ordonnée se transforme en phase désordonnée, tandis que les régions amorphes se ramollissent sur une gamme de température connue sous le nom de transition vitreuse (T_g). D'autre part, les polymères amorphes ne possèdent pas le point de fusion, mais plutôt ils possèdent la température de transition vitreuse. Le point de fusion du polymère (T_m) est augmenté si les doubles liaisons, des groupes aromatiques, des groupes latéraux volumineux ou volumineux sont présents dans la chaîne polymère, car ils limitent la flexibilité de la chaîne. La ramification des chaînes entraîne la réduction du point de fusion, car les défauts sont produits en raison de la ramification.

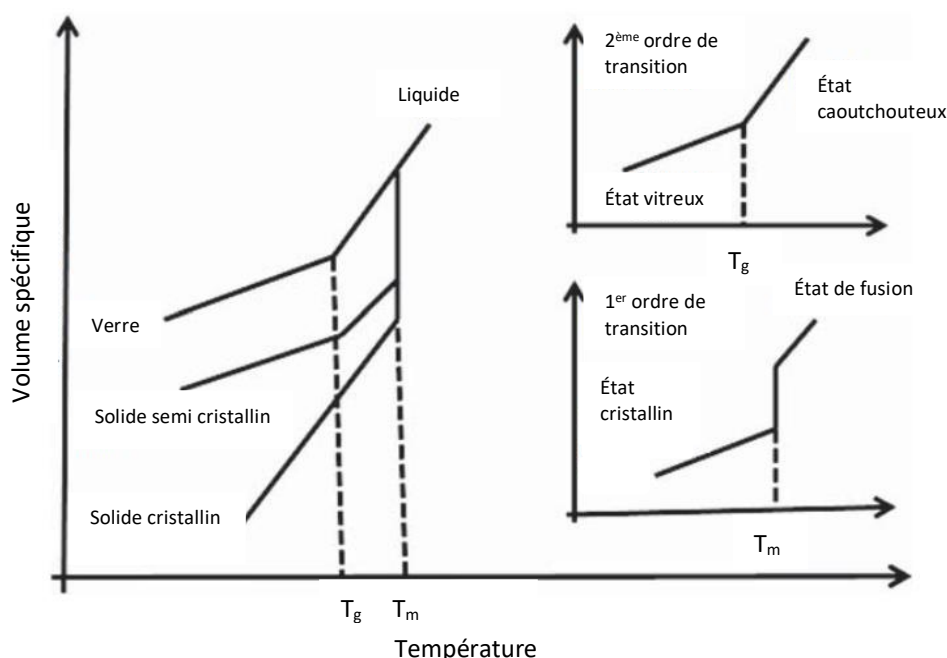


Figure 14– Point de fusion et température de transition vitreuse du polymère.

Les chaînes peuvent se déplacer facilement, où l'état vitreux se converti en état caoutchouteux à une température plus basse, c'est-à-dire que la température de transition vitreuse est infime. D'une façon ou d'une autre, la mobilité des chaînes est restreinte, l'état vitreux est plus stable et difficile de rompre la restriction provoquant l'immobilité des chaînes polymères à une température basse, car il faut plus d'énergie pour libérer les chaînes. Ainsi, dans ce cas, la température de transition vitreuse est élevée.

Les valeurs approximatives des températures de transition vitreuse de certains polymères sont énumérées dans le tableau 1.

Type de polymère	T _g (°C)
Polytétrafluoroéthylène	-97
Polypropylène (isotactique)	+100
Polystyrène	+100
Polyméthacrylate de méthyle (atactique)	+105
Nylon 6,6	+57
Polyéthylène (LDPE)	-120
Polyéthylène (HDPE)	-90
Polypropylène (atactique)	-18
Polycarbonate	+150
Polyacétate de vinyle (PVAC)	+28
Polyester (PET)	+69
Alcool polyvinylique (PVA)	+85
Polychlorure de vinyle (PVC)	+87

Tableau 1– Températures de transition vitreuse de certains polymères.

8.5 Propriétés électriques

On est habitué à lire que les polymères soient en quelque sorte le contraire des métaux. Ils isolent, ils ne conduisent pas l'électricité c'est-à-dire diélectriques. Les fils électriques et les circuits sont recouverts de polymères pour les protéger. Pourtant, Alan J et al ont changé ce point de vue en découvrant qu'un polymère, le polyacétylène, peut être rendu conducteur presque comme un métal. Dans de nombreux matériaux, tels que les cristaux, les polymères étirés ou les cristaux liquides, les propriétés macroscopiques telles que la résistance mécanique et les propriétés optiques et électriques dépendent généralement de la direction. On dit qu'ils sont anisotropes. De même, la conductivité électrique du matériau peut dépendre de la direction et être anisotrope. Trois composés de carbone simples sont le diamant, le graphite et le polyacétylène. Ils peuvent être considérés, respectivement, comme des formes tridimensionnelles, bidimensionnelles et unidimensionnelles de matériaux carbonés. Le diamant et le graphite sont des modifications du carbone pur, tandis que dans le polyacétylène, un atome d'hydrogène est lié à chaque atome de carbone.

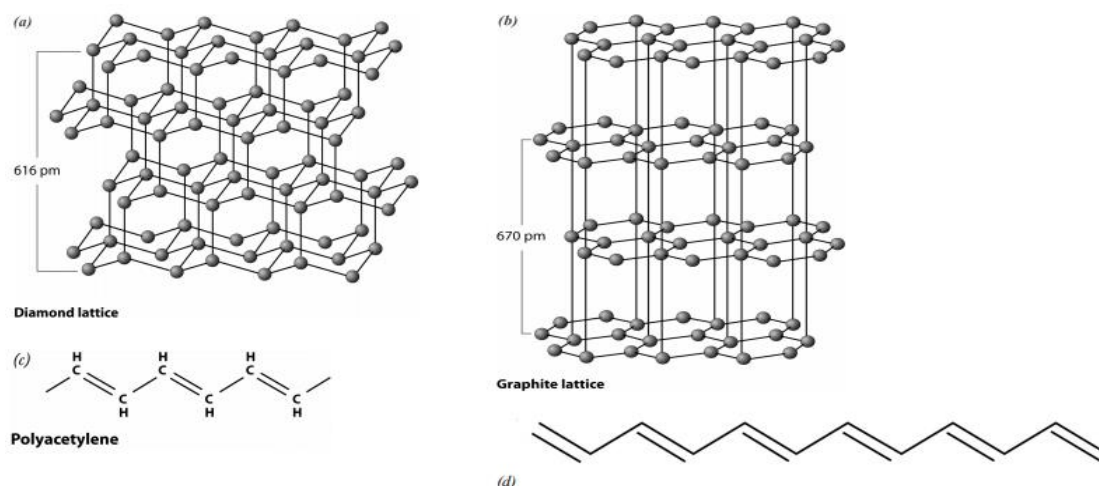


Figure 15– Réseaux cristallins de diamant (a) et graphite (b) et chaîne de polyacétylène (c). Une autre manière d'écrire le polyacétylène est également représentée (d).

Les polymères conducteurs comprennent les supercondensateurs et les condensateurs de type électrolytique. Certains polymères conducteurs tels que la polyaniline présentent toute une gamme de couleurs en raison de leurs nombreuses formes de protonation et d'oxydation. Leurs propriétés électrochromiques peuvent être utilisées pour produire, par ex. "intelligent fenêtres » qui absorbent la lumière du soleil en été. Un avantage par rapport aux cristaux liquides est que les polymères peuvent être fabriqués en grandes feuilles et angles visuels illimités. Ils ne répondent généralement pas aussi vite que dans le canon à électrons s'affiche, car le dopant a besoin du temps pour migrer dans ou hors du polymère, mais toujours assez rapide pour de nombreuses applications.

9 Comportement sous écoulement des polymères fondus

Le transfert de chaleur dans les polymères fondus en circulation est largement influencé par la rhéologie, les propriétés rhéologiques du polymère et par la géométrie de l'écoulement. La rhéologie de l'écoulement de cisaillement régulier peut traiter complètement la plupart des problèmes de transfert de chaleur. Le transfert de chaleur dans l'écoulement de cisaillement est analysé et l'accent est mis sur le remplacement des conditions aux limites idéalisées couramment utilisées tel que la température de paroi constante ou flux de chaleur de paroi constant par des conditions plus générales. Le transfert de chaleur à la paroi est décrit par une différence de température extérieure et le nombre de Biot qui est utilisé avec succès pour décrire les conditions aux limites pour les calculs de température dans les solides. Le nombre de Biot est approprié pour décrire les conditions aux limites entre isotherme et adiabatique, telles qu'elles se produisent dans des processus réels.

9.1 Rhéologie des polymères

Les polymères sont des fluides viscoélastiques qui sont soit élastiques soit visqueux, selon la vitesse à laquelle ils s'écoulent ou la déformation dans le processus. Le

phénomène viscoélastique, comme le montre la figure 16, peut être facilement mis en évidence par le test du mastic silicone.

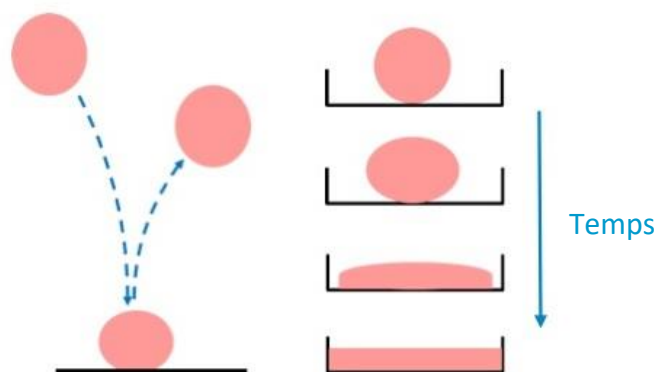


Figure 16– Le polydiméthylsiloxane (PDMS) se comporte principalement élastique s'il est déformé pendant une courte période du temps, et principalement visqueux s'il est soumis à la gravité pendant une longue période.

Lorsqu'une bille en silicone est soumise à une déformation rapide c'est-à-dire rebondissant sur une table, la bille en silicone se comporte comme un corps élastique. Il s'agit de la déformation élastique récupérable qui stocke l'énergie pour faire rebondir la bille. Lors du repos de la bille de silicone pendant une longue période de temps, le matériau commence à s'écouler en raison de la gravité, ce qui le fait se comporter comme un fluide visqueux. Le comportement du matériau dépend de l'échelle du temps de la déformation ou du rapport entre la durée du processus. Le rapport du temps de relaxation d'un polymère au temps d'observation ou expérimental est appelé nombre Deborah ou Weissenberg. Le polymère présente un comportement visqueux si le temps du polymère est court par rapport au temps de traitement. L'élasticité du fluide est augmentée si le nombre de Weissenberg est égal ou supérieur à un. La rhéologie du matériau doit être contrôlée dans la gamme spécifiée pour assurer un processus de fonctionnement en douceur. La relation structure-rhéologie est essentielle pour le développement du polymère pendant le traitement. L'objectif principal de l'ingénieur de conception est de modifier la structure du matériau pour assurer de meilleures performances de traitement sans affecter les performances du produit final. En raison de sa sensibilité aux changements de structure du matériau, la rhéologie peut également être utilisée pour contrôler le processus.

✓ Relation structure-rhéologie

Les matériaux de même qualité mais différents lots peuvent être traités de manière différente. Le processus de transformation réagit à de petits changements dans le matériau, c'est-à-dire que la rhéologie du polymère fondu est sensible à de petits changements dans la structure du polymère. En raison de la sensibilité de la rhéologie de la phase condensée à la structure, la rhéologie est considérée comme la méthode la plus pratique pour caractériser les polymères. Même de petites quantités d'un polymère de poids moléculaire élevé peuvent affecter le comportement de traitement,

tout comme la rhéologie de fusion. La distribution du poids moléculaire, le poids moléculaire et la ramification sont les paramètres importants utilisés pour définir la rhéologie des polymères fondus. Alors que l'augmentation du poids moléculaire améliore la viscosité, tout changement dans la distribution du poids moléculaire et la ramification affecte l'élasticité de la masse fondue. La dépendance temporelle est affectée par les deux. En utilisant des rhéomètres capillaires et rotatifs, des mesures de viscosité sont généralement effectuées. Ces deux méthodes illustrées sur les figures 17 et 18 sont essentielles pour la caractérisation rhéologique des polymères.

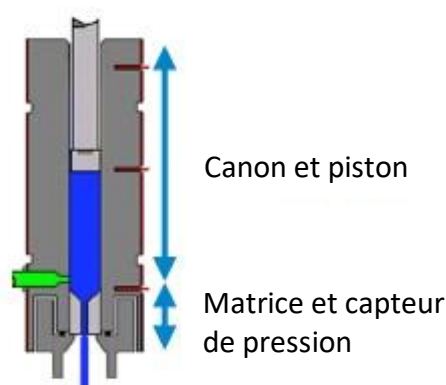


Figure 17– Dans un rhéomètre capillaire, le polymère est forcé à travers une fente ou une matrice ronde. À partir de la perte de charge et du débit volumique, on mesure la viscosité à l'état stationnaire en fonction du débit appliqué (vitesse du piston) ou de la contrainte (pression appliquée).

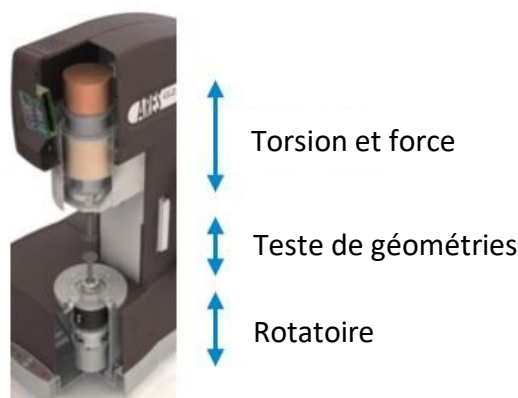


Figure 18– Dans un rhéomètre rotatif, l'échantillon est cisailé entre deux plaques ou une géométrie de cône et plaque. La viscosité est calculée comme le rapport de la contrainte appliquée et du taux de déformation appliqué (vitesse de rotation). Le rhéomètre rotatif, contrairement au rhéomètre capillaire, mesure également le comportement du polymère en fonction du temps.

La viscosité d'un polymère fondu est en fonction du poids moléculaire moyen M_w . L'indice de fluidité à chaud, ou IFC dans le traitement des polymères, est utilisé pour caractériser le polymère fondu. Bien que le IFC représenté sur la figure 19 soit une méthode de mesure courante, il ne s'agit pas d'une mesure de viscosité pure.

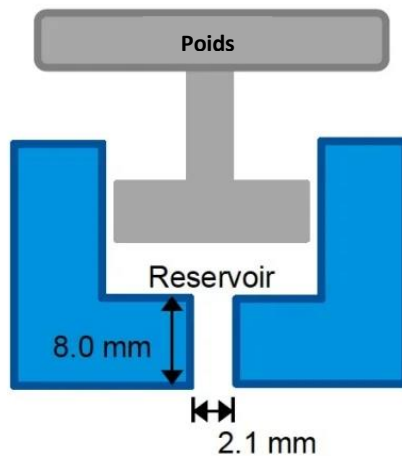


Figure 19– Le IFC est une matrice normalisée avec un barillet pour préchauffer l'échantillon. Le polymère est forcé à travers la matrice en appliquant un poids de 2,14 ou 21,4 kg. La quantité mesurée est le poids du polymère s'écoulant à travers la filière pendant une période du temps donnée. Le IFC n'est pas seulement une mesure des effets visqueux dans la filière, mais comprend également les contributions des effets d'entrée et de sortie de filière.

Un polymère avec le IFC correct peut être obtenu en mélangeant le polymère non conforme. Cependant, la viscosité et l'élasticité du polymère mélangé peuvent être très différentes, ce qui est évident dans l'aptitude au traitement. Malgré cela, le IFC est le facteur clé utilisé dans la caractérisation et la spécification des qualités de polymère. La mesure en ligne du IFC s'est avérée être un problème majeur dans la fabrication de polymères, tandis que des concepts complets ont été développés autour de la mesure du IFC, comme le montre la figure 20.

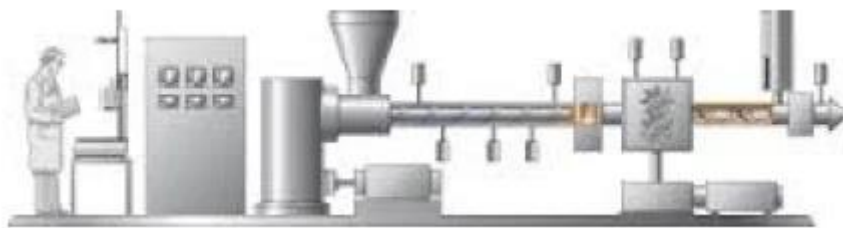


Figure 20– Les rhéomètres en ligne sont des capteurs insérés dans la ligne de traitement pour surveiller les paramètres clés afin de permettre le contrôle de l'uniformité du produit et du respect des spécifications souhaitées. Les rhéomètres en ligne fonctionnent comme des capteurs de retour au flux ou de retour aux déchets. En fonction de la géométrie de la filière, les rhéomètres en ligne peuvent fournir une mesure en temps réel du IFC ou de la viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse. Équipé d'une fenêtre optique pour effectuer des mesures NIR, UV, etc., le rhéomètre en ligne peut également mesurer les niveaux d'additifs, la dégradation, la couleur, etc.

La seule considération de la viscosité ne suffit pas lors du développement de polymères avec un comportement de traitement approprié. L'élasticité et la

dépendance au temps d'un polymère sont d'égale importance tout en contrôlant l'aptitude au traitement d'un polymère fondu. L'analyse mécanique dynamique (DMA) des polymères fondus est une méthode qui facilite la réponse rhéologique complète d'un matériau. La technologie illustrée à la figure 21 est maintenant largement utilisée par les ingénieurs concepteurs. Le DMA fournit des informations sur la morphologie du polymère et les transitions secondaires à l'état solide. Le comportement du solide ne dépend pas de la structure du polymère.

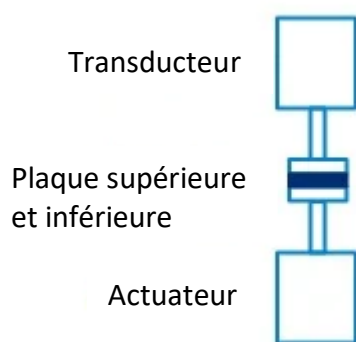


Figure 21– *L'essai mécanique dynamique implique l'application d'une déformation (ou contrainte) oscillatoire à un polymère et de mesurer la contrainte (ou déformation) résultante.*

La mesure DMA donne une empreinte digitale du polymère qui peut être utilisée pour calculer l'élasticité, la viscosité et la dépendance temporelle du matériau aux températures de fusion. Alors que la viscosité est corrélée au poids moléculaire moyen en poids M_w , l'élasticité dépend de la distribution du poids moléculaire. Au cours d'un test oscillatoire, le polymère est sondé mécaniquement à des fréquences variables et les chaînes polymères et les segments de chaîne répondent aux stimuli externes.

10 Mise en œuvre des polymères

10.1 Extrusion

Pendant l'extrusion, une masse fondue de polymère est pompée à travers une filière de mise en forme et formée en un profilé. Ce profil peut être une plaque, un film, un tube ou avoir toute forme de section transversale. Les extrudeuses à piston ont été construites pour la première fois par J. Bramah en 1797 pour extruder des tuyaux en plomb sans soudure. Les premières extrudeuses de type béliet pour caoutchouc ont été construites par Henry Bewley et Richard Brooman en 1845. La première extrudeuse à vis a été brevetée par Mathew Gray en 1879 aux fins de revêtement de fils. Cependant, la pompe à vis peut être attribuée à Archimède, et l'invention réelle de l'extrudeuse à vis dans le traitement des polymères par DeWolfe des États-Unis au début des années 1860. La première extrusion de polymères thermoplastiques a été réalisée à la Paul Troester en Allemagne à 1935. Bien que les extrudeuses à piston et à vis soient toutes deux utilisées pour pomper des polymères hautement visqueux à travers des passages pour générer des profils spécifiés, elles sont basées sur des

principes différents. Le schéma de la figure 22 montre les principes régissant les extrudeuses à piston, les extrudeuses à vis et les autres systèmes de pompage.

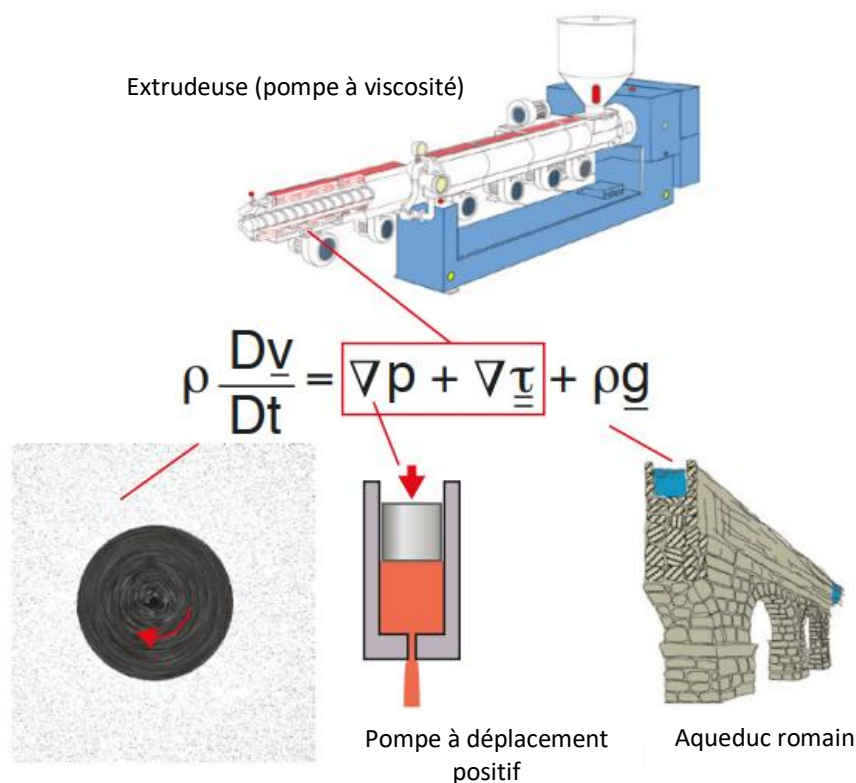


Figure 22– Schéma des principes de pompage.

L'extrudeuse à piston est une pompe volumétrique basée sur le gradient de pression de l'équation de mouvement. Le volume est diminué, le fluide est déplacé d'un point à l'autre, entraînant une élévation de pression. La pompe à engrenages, largement utilisée dans l'industrie de la transformation des polymères, fonctionne également sur ce principe. D'autre part, une extrudeuse à vis est une pompe de viscosité qui fonctionne sur la base du gradient de pression et de la déformation du fluide, représentée par la divergence du tenseur de contrainte déviatorique dans la figure 19. La pompe centrifuge est basée sur l'inertie du fluide, et l'aqueduc romain est basé sur l'énergie potentielle du fluide, sont également représentés sur la figure 19 et sont typiques des liquides à faible viscosité. Dans l'industrie des polymères d'aujourd'hui, l'extrudeuse la plus couramment utilisée est l'extrudeuse monovis, représentée schématiquement dans la figure 23. L'extrudeuse monovis peut avoir soit une surface intérieure lisse du cylindre, on l'appelle une extrudeuse monovis conventionnelle, soit une zone d'alimentation rainurée, on l'appelle une extrudeuse d'alimentation rainurée. Dans certains cas, une extrudeuse peut avoir une zone de dégazage nécessaire pour extraire l'humidité, les substances volatiles et d'autres gaz qui se forment pendant le processus d'extrusion.

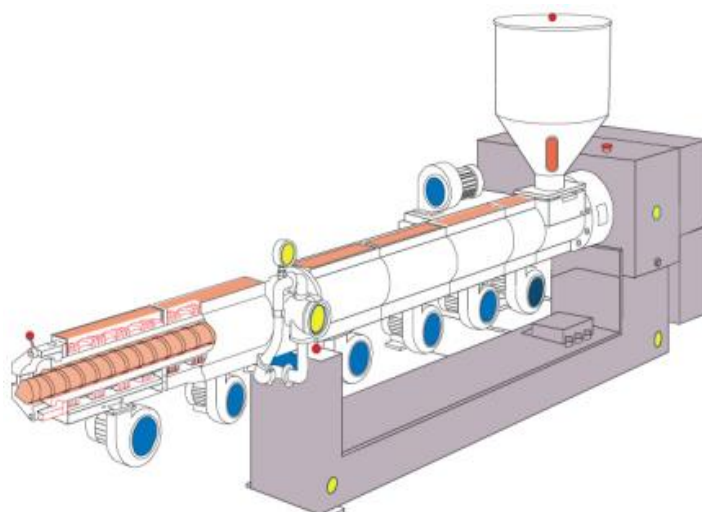


Figure 23– Schéma d'une extrudeuse monovis.

Une autre classe importante d'extrudeuses sont les extrudeuses à double vis, illustrées schématiquement sur la figure 24. Les extrudeuses à deux vis peuvent avoir des vis corotatives ou contrarotatives, et les vis peuvent être interpénétrées ou non. Les extrudeuses à double vis sont principalement utilisées comme dispositifs de mélange et comme réacteurs de polymérisation. Les aspects de mélange des extrudeuses à simple et double vis sont détaillés ci-dessous.

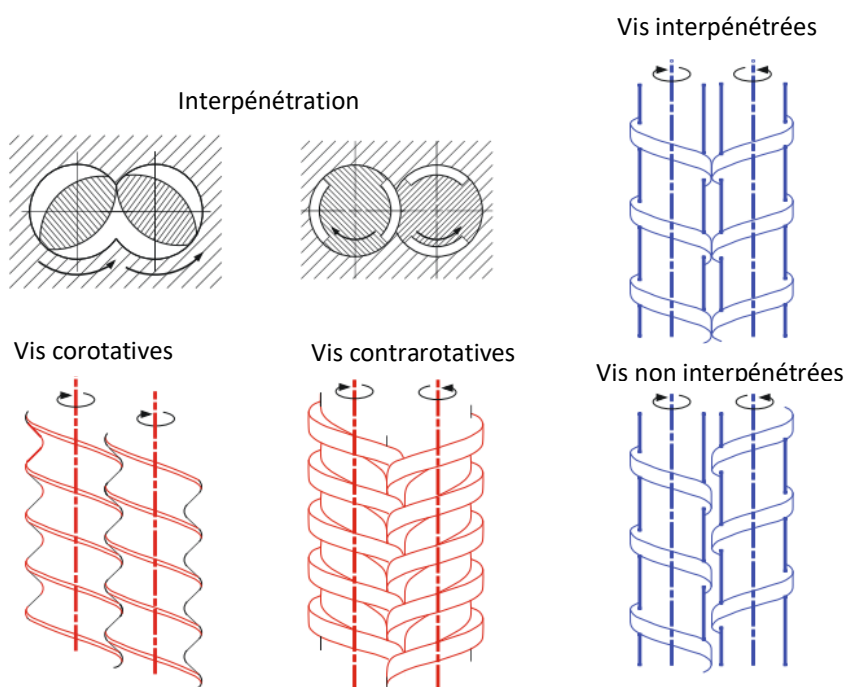


Figure 24– Schéma de différentes extrudeuses à double vis.

10.1.1 L'extrudeuse de plastification

L'extrudeuse plastifiante monovis est l'équipement le plus courant dans l'industrie des polymères. Il peut faire partie d'une unité de moulage par injection mais il peut également être trouvé dans de nombreux autres procédés d'extrusion, y compris le moulage par soufflage de film et le revêtement de fil. Un schéma d'une extrudeuse à

vis unique plastifiante à trois zones avec ses éléments les plus importants est présentée dans la figure 25.

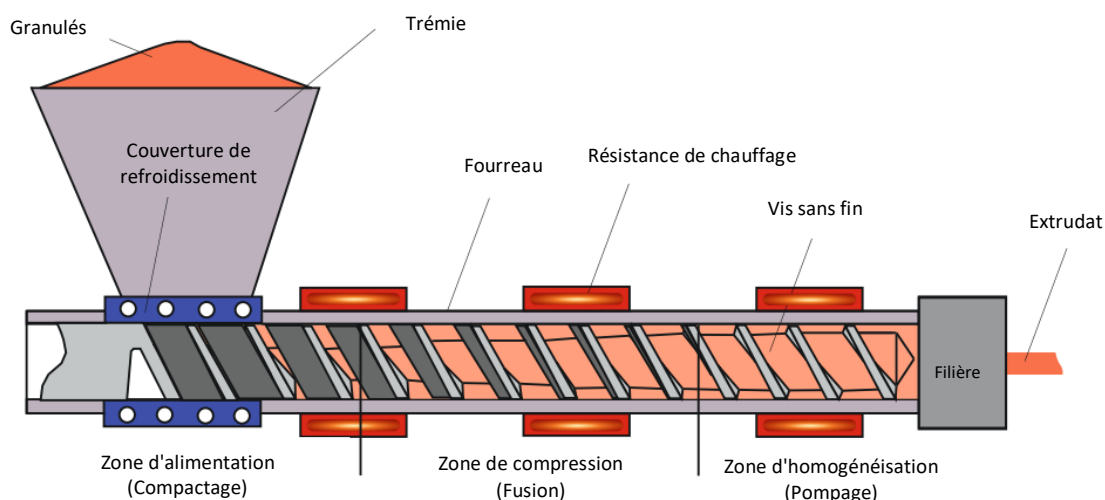


Figure 25– Schéma d'une extrudeuse monovis de plastification.

L'extrudeuse de plastification est composée de trois zones principales :

- La zone de convoyage des granulés (compactage) ;
- La zone de compression (fusion, transition) ;
- La zone d'homogénéisation (dosage, pompage).

Les tâches d'une extrudeuse de plastification sont les suivantes :

- Transporter les granulés solides ou la poudre de la trémie vers le canal de vis ;
- Compacter les pellets et les déplacer dans le canal ;
- Faire fondre les granulés ;
- Mélanger le polymère en une masse fondue homogène ;
- Pomper le polymère fondu à travers la filière.

✓ La zone de transport des granulés

Le processus pour compacter les granulés et les déplacer ne peut être accompli que si le frottement à la surface du canon dépasse le frottement à la surface de la vis. Lorsque nous faisons tourner la vis sans appliquer de frottement extérieur, les granulés de polymère tourne avec la vis sans se déplacer dans le sens axial. Lorsque nous appliquons des forces extérieures (frottement du canon), la vitesse de rotation des granulés est inférieure à la vitesse de la vis, ce qui entraîne son glissement dans le sens axial. Pratiquement, le polymère solide est maintenant « dévissé » de la vis. Pour maintenir un coefficient de frottement élevé entre le canon et le polymère, la section d'alimentation du canon doit être refroidie, généralement avec des conduites de refroidissement à eau froide. Les forces de frottement se traduisent également par une élévation de pression dans la section d'alimentation. Cette pression comprime le fond de solides, qui continue à descendre dans le canal en fondant dans la zone de transition.

Le mécanisme le plus simple pour assurer un frottement élevé entre le polymère et la surface du cylindre consiste à rainurer sa surface dans la direction axiale.

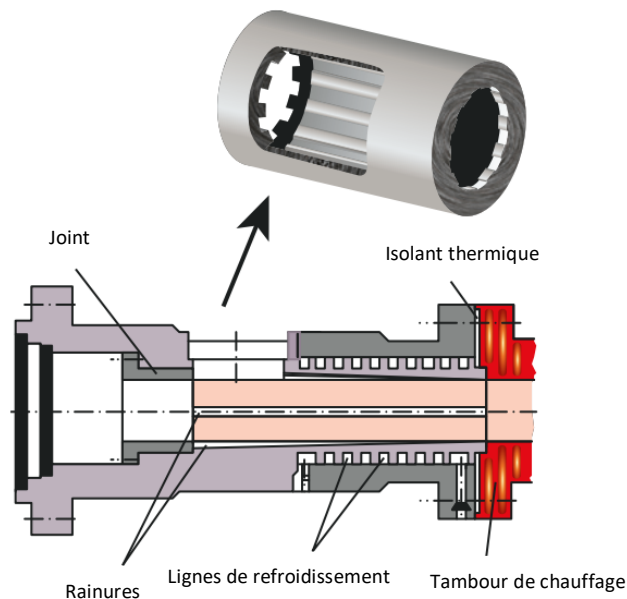


Figure 26– Schéma du principe de la section d'alimentation rainurée d'une seule vis extrudeuse.

✓ Filières d'extrusion

La filière d'extrusion façonne le polymère fondu dans son profil final. La filière d'extrusion est située à l'extrémité de l'extrudeuse et est utilisée pour extruder :

- Films plats et feuilles ;
- Tuyaux et films tubulaires (les sacs) ;
- Filaments et brins ;
- Profilés creux (les cadres de fenêtres) ;
- Profils ouverts.

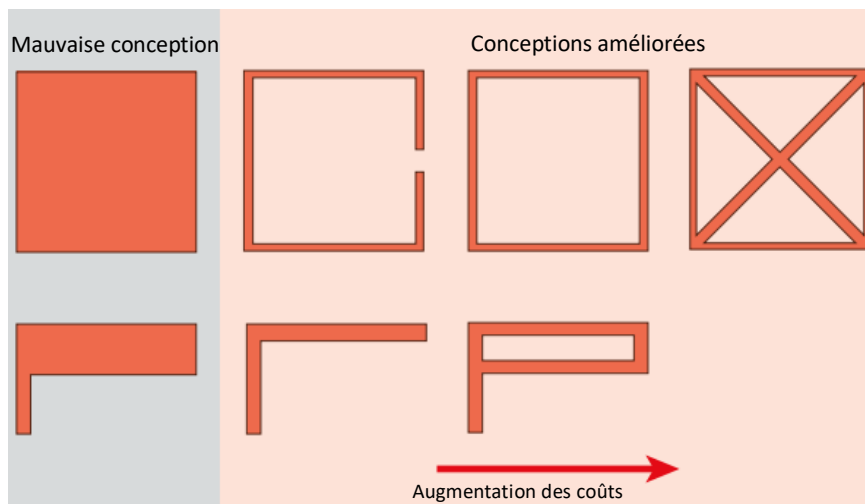


Figure 27– Conceptions des profils d'extrusion.

10.2 Moulage par injection

Le moulage par injection est l'une des techniques de fabrication industrielle importantes pour les matériaux polymères en fabriquant des produits avec des pièces tridimensionnelles complexes. Actuellement, plus d'un tiers de tous les polymères thermoplastiques sont moulés par injection et plus de la moitié de tous les

équipements de traitement des polymères sont utilisés pour le moulage par injection. Une meilleure compréhension des conditions de frottement pendant le processus de moulage peut conduire à une amélioration du moule d'injection et de la conception des pièces. Les principaux composants de la machine de moulage par injection sont l'unité de plastification, l'unité de serrage et le moule. Les processus du moulage par injection sont :

- Compression à haute pression du complexe et le fluide du polymère est compressible à chaud ;
- Le liquide fondu passe à travers une très petite porte vers le froid par la cavité du moule à grande vitesse,
- Le produit final a une structure phénotypique hiérarchique, microscopiquement comme la structure épidermique de la peau ;
- Une plus grande polyvalence ;

Une machine de moulage par injection moderne avec ses éléments les plus importants est représentée dans la figure 28.

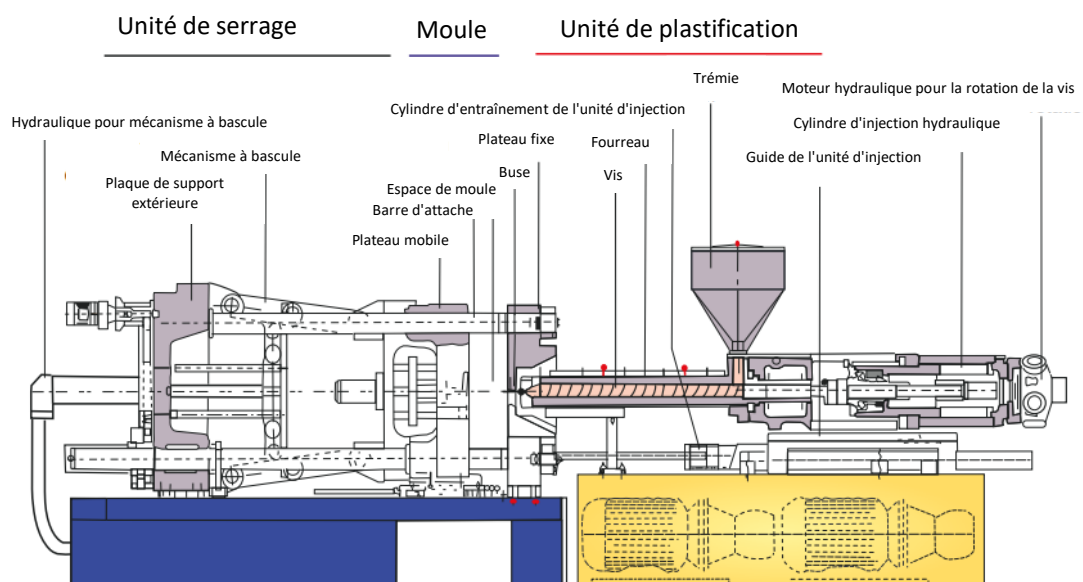


Figure 28– Schéma d'une machine de moulage par injection.

10.2.1 Le cycle de moulage par injection

Le moulage par injection est utilisé pour produire des pièces moulées de qualité en termes de caractéristiques mécaniques, de conformité dimensionnelle et d'aspect. Le produit final est affecté par des paramètres de processus tels que la température de la buse, la pression d'injection, la température du liquide de refroidissement et la vitesse d'injection. La séquence des processus de moulage par injection est commencée par :

- La fermeture du moule est faite avec une vitesse lente puis rapide, et se termine de nouveau lentement pour éviter le choc entre les plans de joint et pour donner le temps d'agir au système de sécurité ;

- Les granulés de polymère sont simultanément transportés, fondus et plastifiés dans un fourreau.
- L'injection sous pression du polymère dans la cavité du moule. Une fois la cavité est remplie, une pression de maintien est maintenue pour compenser le retrait du polymère.
- Le processus de refroidissement consomme une part importante du cycle de moulage pour que le polymère se solidifie dans le moule. Pratiquement, on plastifie souvent durant cette durée, la matière pour le prochain cycle. D'autre part, il est possible d'éjecter le moule de la buse du cylindre.
- Après l'étape de refroidissement, le moule est ouvert en éloignant le moule mobile du la partie immobile de la machine.
- L'étape finale est l'éjection, la pièce finale est démoulée du moule. Ces conséquences sont répétées pour chaque opération de moulage.

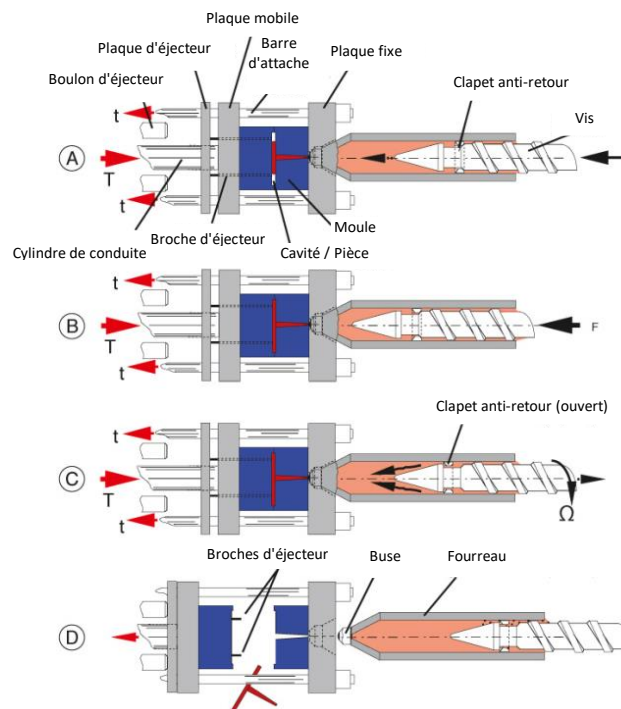


Figure 29– Séquence de différents processus du cycle de moulage par injection.

10.3 Thermoformage

Le thermoformage est l'une des techniques de production des pièces en polymère les plus économiques. Il consiste à chauffer juste au-dessus de T_g (pour les polymères amorphes) ou légèrement en dessous de T_m (pour les polymères semi-cristallins), une plaque en polymère thermoplastique puis en l'étirant contre un moule rigide, une fois la pièce obtient la forme de moule, ce dernier, est refroidi pour que la pièce garde sa nouvelle forme. Finalement, la pièce est retirée puis stockée. Le thermoformage permet la fabrication des produits petits à grands, y compris ceux avec des parois minces telles que des gobelets. Ainsi, le thermoformage est consacré pour produire des produits avec un rapport surface / épaisseur relativement élevé. Les polymères multicouches peuvent être facilement formés en utilisant le thermoformage, y

compris les emballages alimentaires pouvant impliquer l'inclusion de couches de copolymères éthylène-alcool vinylique, de polystyrène, de polyoléfines, et / ou des copolymères de dichlorure de vinyène et de chlorure de vinyle.

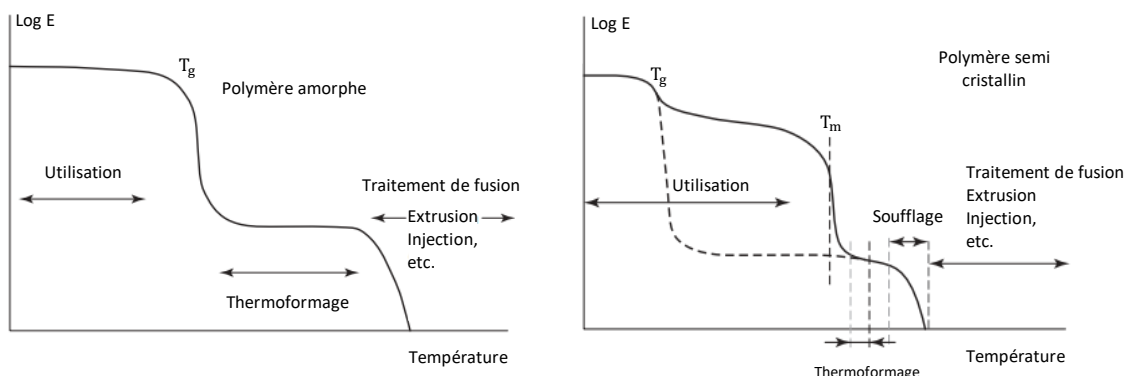


Figure 30– Régions de température dans lesquelles les diverses techniques de traitement peuvent être appliquées.

Les séquence de processus typiques de thermoformage sont commencées par :

- Serrage puis chauffage de la plaque en polymère préalablement fixée au bord à l'endroit approprié de la machine.
- Une fois la température de thermoformage est atteinte, le polymère se dilate et devient moins rigide, et l'élévation du plateau portant le moule générant ainsi une pression sur la plaque ramollie sous l'action de l'augmentation de la température.
- Aspiration d'air entre les parois de la plaque et de moule pour une bonne adhérence en utilisant d'air pressurisé pour pousser la plaque contre le moule.
- Force de pression est appliquée immédiatement soit sur la face supérieure de la plaque, soit par évacuation du volume entre la plaque et le moule.
- La déformation se fait et la plaque chaude entre en contact avec le moule, se refroidit et prend la forme du moule.
- La force de pression est maintenue jusqu'à ce que la forme au paroi mince soit refroidie.
- Toutefois, la force de pression est supprimée, la plaque reste en contact avec le moule.
- La plaque est soufflée du moule, éventuellement en forme de chargement, et prend sa forme finale.

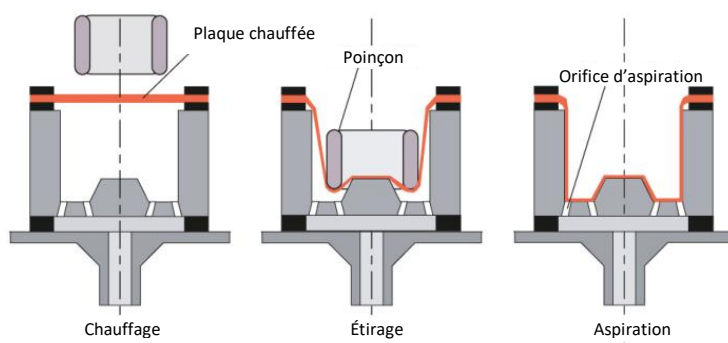


Figure 31– Thermoformage assisté par prise sous vide.

Le tableau 2 présente certaines caractéristiques des polymères qui sont couramment thermoformés. Le thermoformage se fait au-dessus de T_g mais en dessous de T_m où le polymère s'écoule sous forme de liquide sous l'effet de la gravité. La gamme de température du thermoformage pour les polymères amorphes est généralement plus large que pour les polymères semi-cristallins. La cristallinité dans le polymère semi-cristallin réduit la déformabilité. Ainsi le thermoformage est fait à des températures supérieures au point de fusion. Généralement, le module d'élasticité se diminue rapidement avec l'augmentation de la température, où l'intervalle de température avec un module approprié est petit.

Polymère	Température de transition vitreuse (°C)	Rang de température de thermoformage (°C)	Rang de retrait (%)
PC	150	168-204	0.5-0.7
HDPE	-90	127-182	2.0-4.5
PMMA	105	149-193	0.2-0.8
PVC Rigide	87	104-154	0.1-0.5
PS	100	127-182	0.5-0.8
PP	-18	132-166	1.0-2.5

Tableau 2– Caractéristiques des polymères de thermoformage.

10.4 Calandrage

Dans une ligne de calandre, le calandrage est simplement la compression ou l'extrusion d'un matériau entre des paires de rouleaux co-rotatifs parallèles en rotation pour former des films et des feuilles. Les calendriers sont également utilisés pour produire certaines textures de surface qui peuvent être nécessaires pour différentes applications. En raison de la variation de flexibilité, les termes film et feuille varient selon les polymères. Pour le PVC, les films ont une épaisseur de 0,15 mm et moins tandis que les feuilles sont plus épaisses que cela. En outre, le PVC est relativement rigide avec un module de traction à l'environ de 690 MPa, les films minces se plient facilement. Généralement, les films sont expédiés sous forme de rouleaux avec le PVC enroulé autour d'un noyau rigide central. Par contre, Les feuilles sont expédiées sous forme de feuilles à couches plates. Les films et les feuilles minces sont généralement étirés pour conférer une résistance unidimensionnelle supplémentaire. Également, le calandrage est utilisé pour texturer ou gaufrer des surfaces.

La séquence des processus en ligne de calandre utilisé pour la fabrication de feuilles de PVC est présentée dans la figure 32 :

- Unité de (gélification, homogénéisation, alimentation) ;
- Unité de plastification ;
- Calandrage ;
- Unité de refroidissement ;
- Accumulateur ;
- Station d'enroulement ;

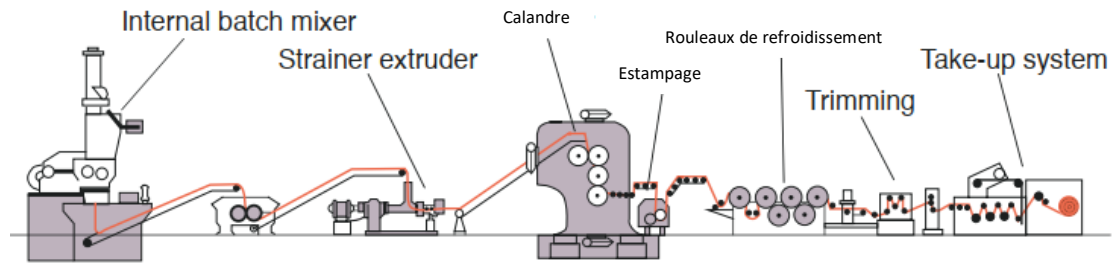


Figure 32– Schéma d'un processus de calandrage.

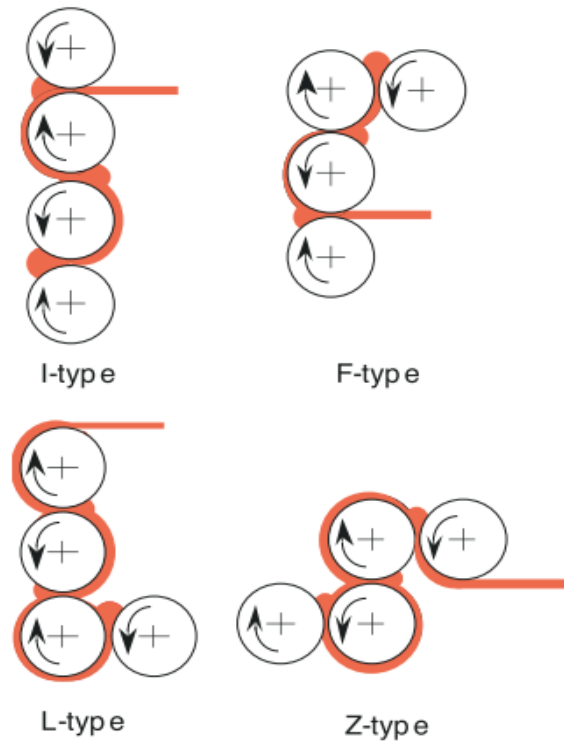


Figure 33– Schéma de différents arrangements des calandres.

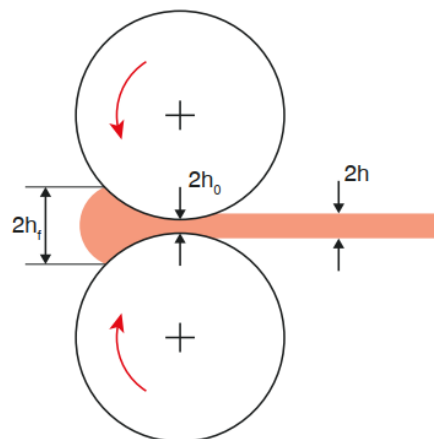


Figure 34– Schéma du processus de calandrage.

Partie B : Vieillissement des polymères

11 Que signifie le mot vieillissement ?

Le terme de vieillissement caractérise l'ensemble des phénomènes irréversibles provoquant une perte des propriétés initiales (la masse molaire, la structure moléculaire, la composition ou la morphologie, résistance à la traction et à la compression et/ou une fragmentation, ...) des polymères en fonction du temps à partir d'un point de référence. Le vieillissement provoque des modifications de la structure des macromolécules qui assurent la cohésion mécanique et de la compositions chimique ou de la morphologie des polymères, en fonction de l'échelle du temps et de la source d'énergie du vieillissement pour toutes les conditions extérieures (par exemple, la température, les agents chimiques, les radiations UV ...etc.). En outre, il se traduit par une altération des caractéristiques fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, ...) ou de propriétés plus spécifiques liées à une application donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, ...).

12 Principaux types de vieillissement

12.1 Vieillissement physique des polymères

Le vieillissement physique englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres composants du polymère n'est pas modifiée. Pour les polymères à structuration unique (comme PE, PRC, ...), un certain nombre de processus physiques peuvent affecter leurs propriétés. Cela peut comprendre le ramollissement du polymère au-delà de sa température de transition vitreuse T_g ou au-delà du point de fusion T_m de sa partie cristalline. Les processus physiques peuvent résulter de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation secondaire, relaxation, ...) ;
- Phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif) ;
- Phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

Deux grandes natures de phénomènes de vieillissement physique sont reconnues selon qu'ils comportent ou non un transfert de masse.

12.1.1 Vieillissement physique avec un transfert de masse

Il existe deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y a un transfert de petites molécules du polymère vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le polymère (absorption de solvants).

a) Par pénétration du solvant

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

- 1) Les structures chimiques du motif structural élémentaire :** sont-elles pour déterminer l'affinité du polymère pour un solvant considéré.
- 2) La morphologie :** Les zones cristallines sont considérées comme imperméables, la stabilité globale augmente avec le taux de cristallinité.

- 3) **Le taux de réticulation** : La pénétration du solvant est d'autant plus ouverte que le taux de réticulation qui est faible.

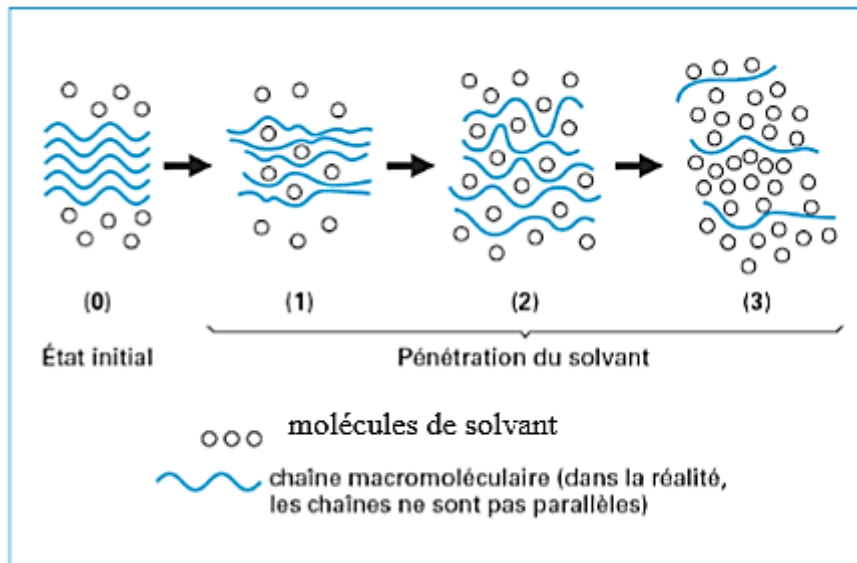


Figure 1– Schéma de pénétration du solvant dans un polymère.

❖ **Les conséquences de ce type de vieillissement physique sont :**

- **Plastification** : Elle modifie les propriétés mécaniques (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la résistance à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture).

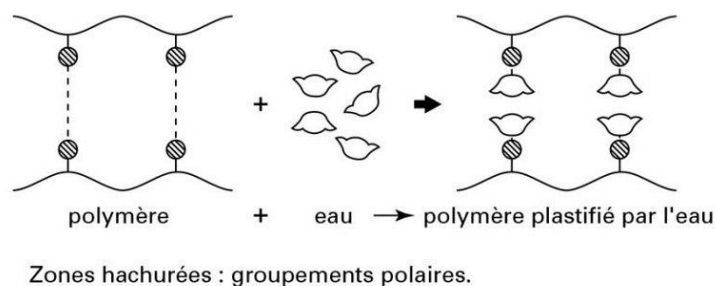


Figure 2– Effet de plastification dans une macromolécule.

- **Gonflements différentiels** : Ils se produisent au niveau microscopique si le polymère est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle en conduisant à des ruptures mécano-chimiques de chaînes.

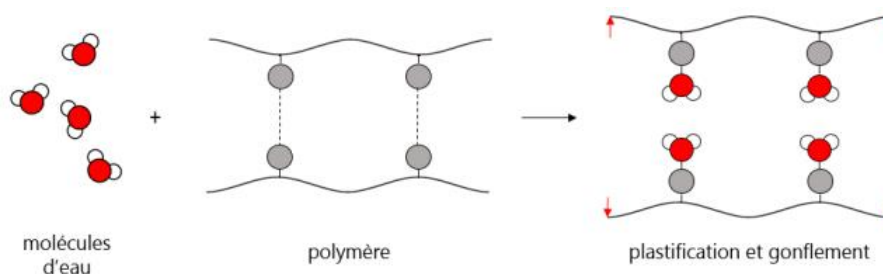


Figure 3– Schéma du gonflement hygroscopique induit par la rupture de liaisons hydrogène intersegmentaires.

b) Par migration d'adjuvants

La plupart des adjuvants incorporés dans les résines lors de la production d'un polymère, se déplacent du polymère vers l'environnement au cours d'un fonctionnement sous les conditions de service. Le transfert de ces petites particules s'effectue en trois processus principaux :

1) L'évaporation

C'est l'action la plus souvent rencontrée dans les applications électriques (isolations de câble). Les molécules de plastifiant à l'interface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où l'apparition d'un gradient de concentration dans la couche du polymère. L'apparition de ce gradient impose à la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface conduisant à sa disparition progressive. La quantité d'évaporation du plastifiant est directement attachée au poids moléculaire de ce dernier. Le phénomène d'évaporation se présente dans la dégradation des polymères utilisés dans l'isolation des câbles sous l'aspect d'une perte de masse qui influe considérablement sur les propriétés mécaniques du polymère.

2) L'extraction

Le phénomène d'extraction prend en considération le cas d'un contact entre un polymère et un milieu liquide. La stabilité de l'adjuvant dans le liquide susceptible de jouer le rôle le plus important et qui se considère comme le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du polymère.

3) L'exsudation

L'exsudation n'est que le résultat d'une évolution du polymère vers l'équilibre. En certains cas, le mélange (polymère + adjuvants) peut être déstabilisé par un corps tiers provenant de l'environnement.

12.1.2 Vieillessement physique sans un transfert de masse

a) Vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie

Un vieillissement par relaxation de volume amène à un état d'équilibre plus stable, avec une densification du réseau, donc une progression de la masse volumique, du module vitreux et une diminution de la résistance mécanique. La variation de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais sont parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration des réseaux macromoléculaires à l'état vitreux. Il s'agit en fait des phénomènes liés à l'instabilité propre du polymère amorphe au-dessous de sa température de transition vitreuse (T_g). Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP, ...), quelques segments stéréoréguliers (donc capables de se cristalliser) qui se trouvaient piégés dans la phase amorphe, vont lentement se diffuser et s'incorporer à des zones cristallines. Ce vieillissement provoque une augmentation du taux de cristallinité.

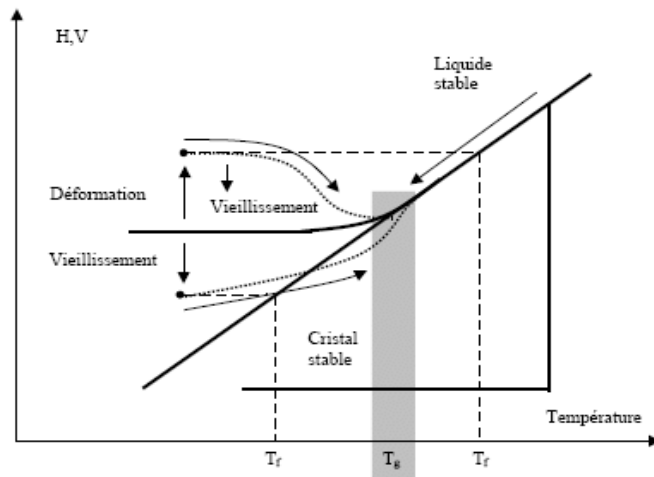


Figure 4– Schéma de l'effet d'une déformation et d'un vieillissement physique sur l'enthalpie ou le volume.

b) Vieillissement par un choc thermique

Le choc thermique peut créer des ruptures mécaniques produisant des dilatations différentielles. Il existe deux mécanismes :

1) Gradient de température dans l'épaisseur

Généralement, les polymères organiques présentent une bonne isolation thermique. Lorsque on varie rapidement la température du milieu, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du polymère d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut créer la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut arriver à long terme, le polymère étant sollicité en fatigue.

2) Polymère hétérogène

Lorsque on varie la température d'un polymère composite, des dilatations différentielles exercent des contraintes internes susceptibles d'endommager le polymère. Il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est due à la différence du coefficient de dilatation des phases en présence.

c) Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

Dans un milieu tensioactif, le polymère est la base de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après une durée pouvant varier de quelques minutes à quelques jours, selon les conditions et la qualité de polymère. Le processus de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures. Aux paramètres extérieurs, s'ajoutent les paramètres internes, comme par exemple : la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et

la morphologie du polymère (distribution de tailles de cristallites et sphérulites).

12.2 Vieillessement chimique des polymères

Le vieillissement chimique correspond à tous les processus de dégradation des polymères qui s'expriment par la modification des structures chimiques de la matrice des macromolécules, où de petites molécules comme le dioxygène ou bien des molécules d'eau présentent dans l'environnement interagissent avec le polymère, conduisant à la dégradation de ce dernier, et se présente généralement par :

- Coupure de chaînes statistiques
- Dépolymérisation.
- Réticulation.

a) Coupure de chaînes statistiques

Les coupures des chaînes statistiques se localisent sur les sites distribués d'une façon aléatoire dans les réseaux macromoléculaires. Une grande variété de mécanismes chimiques qui peut être la conséquence de coupure statistique des chaînes. Comme par exemple : la thermolyse, coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse. Structuralement, les coupures de chaînes amènent à une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et à la diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Généralement, les propriétés physiques, élastiques et thermiques sont très peu influencées par les coupures de chaînes statistiques. Par contre, ces coupures de chaînes influent considérablement sur les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du polymère.



Figure 5— Schéma de processus de coupure des chaînes macromoléculaires.

b) Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas spécifique de la réaction de coupure de chaînes. Elle amène à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère), et à la diminution très faible mais rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne fait la naissance d'un site actif qui déstabilise les liaisons monomères voisines en entraînant l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est l'opposée de la polymérisation, elle est très facile à se faire lorsque l'énergie de liaison monomère-monomère est faible.

c) Réticulation

La réticulation est la réaction conduisant à la création de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle s'exprime par la diminution de la mobilité moléculaire. Pour les polymères linéaires qui ont un taux de réticulation modéré, la réticulation fait l'apparition des chaînes plus ramifiées avec des masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales et à

l'élévation de l'allongement à la rupture. Pour les polymères tridimensionnels, la réticulation amène à l'augmentation de la concentration en nœuds de réseau. En outre, une diminution du taux de gonflement, en augmentant la température de transition vitreuse T_g et du module de Young. Réellement, le PE peut subir à la fois des réticulations et de coupures de chaînes. Généralement, les propriétés désirées sont dépendant de la nature de chaque mécanisme.



Figure 6– Schéma de processus de réticulation des chaînes macromoléculaires.

12.3 Dégradation thermique et thermo-oxydation des polymères

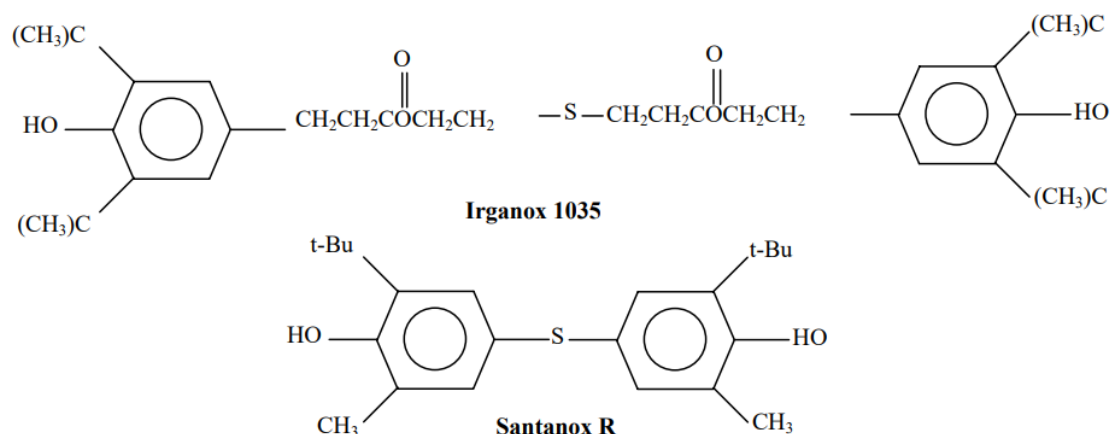
Cette dégradation est produite à des températures modérées (généralement inférieures à 300 °C). L'effet de la présence d'oxygène est :

- De diminuer le seuil de température qui produit un vieillissement thermochimique anaérobie ;
- De provoquer une plus forte exothermicité ;
- D'exercer une prédominance de coupures des chaînes du polymère par rapport à la réticulation.

L'existence d'antioxygène ou de noir de carbone peut empêcher le phénomène d'oxydation.

a) Oxydation

Le vieillissement thermique des polymères amène à l'oxydation de chaînes carbonées exerçant une dégradation des propriétés électriques et mécaniques. L'oxydation se localise durant le vieillissement sous la forme d'une accumulation des groupes carbonylés (acides, cétone, aldéhydes, ...). Les concentrations de ce genre de groupes sont plus importantes dans la zone amorphe que dans la zone cristalline d'un polymère semi-cristallin, à cause d'une diffusion aisée de l'oxygène dans cette zone. Il existe plusieurs facteurs qui peuvent produire le phénomène d'oxydation des polymères, comme par exemple : la désaturation du polymère, l'existence des ions métalliques (processus de fabrication), l'existence des groupes chimiques tels que les groupes carbonylés, les hydroperoxydes, les catalyseurs et les antioxydants, avec aussi les structures et les morphologies du polymère (densité, ramifications, cristallinité, ...). Pour résoudre le problème de la dégradation par oxydation des isolants à base de polymère, il existe des antioxydants qui sont incorporés à la résine du polymère. La qualité et la quantité de l'antioxydant additionné joue un rôle très utile dans la stabilité et la résistance à l'oxydation du polymère. Les principaux antioxydants utilisés dans la fabrication des câbles à base des polymères sont Irganox 1035 et Santanox R, dont les formules chimiques schématisées ci-dessous :



Pour détecter de l'oxydation, on fait des essais physico-chimiques en exploitant par une Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les groupes carbonylés résultant au cours du processus de l'oxydation. En outre, l'utilisation de l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) pour mesurer le temps d'induction de l'oxydation (OIT). L'énergie d'activation attachée à l'oxydation thermique varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le polymère.

12.4 Dégradation photochimique et photo-oxydation des polymères

a) Le mécanisme de base de la photo-oxydation d'un polymère

D'après le domaine spectral de l'UV solaire ($\lambda > 300\text{nm}$), les structures absorbantes sont globalement étrangères au motif structural en très faibles concentrations. Généralement, ce sont des défauts structuraux ou des impuretés. Cependant, Elles pourront donc jouer un rôle efficace sauf si une réaction en chaîne prend le relais des actes primaires photochimiques. C'est exactement le cas de l'oxydation. Pour expliquer cette réaction, avec l'utilisation d'un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé principalement de trois étapes suivantes :

- 1) **Amorçage** : polymère ou impureté ;
- 2) **Propagation** ;
- 3) **Terminaison** : divers mécanismes de terminaison sont possibles : structures très instables, combinaison et dismutation.

La photo-oxydation est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du polymère, l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée par la diffusion d'O₂.

12.5 Dégradation mécanique

Généralement, les facteurs mécaniques ne jouent pas un rôle important lors de la dégradation, mais ils interviennent à l'accélération de taux de dégradation en commençant de quelques degrés, parmi les sollicitations mécaniques amenant à l'endommagement du polymère, on cite : les efforts de compression, de tension et de cisaillement. D'autre part, ces forces peuvent être l'origine de la contribution à l'endommagement du polymère à long terme. La dégradation mécanique résultante peut ne pas être immédiatement remarquée car elle commence au niveau moléculaire.

13 Références

- [1] A. Claude et A. Roland. Les polymères organiques. Presses universitaires de France. 1974.
- [2] <http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html>.
- [3] P. Krawczak, G. Villoutreix, JF. Agassant, C. Binetruy, MF. Lacrampe. Plastiques et composites - Avant-propos Techniques de l'Ingénieur, AM15, 4 p. 2003.
- [4] W. Guerin. Préparation catalytique de nouveaux matériaux polyesters et polycarbonates. Thèse de doctorat, université de Rennes 1. 2013.
- [5] T. Hamaide, L. Fontaine et S. Jean-Luc. Polymères et enseignement - Du bon usage du degré de polymérisation en nombre. L'Actualité chimique 422-423(octobre-novembre) :122-126.
- [6] F-Z. Benabid, « Cours Découverte (Polymères) ». Département de Génie des Procédés Université Ferhat Abbas Sétif-1. 2018.
- [7] P. Weiss, « La chimie des polymères » Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2009-2010).
- [8] W. G. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères : Structure, propriétés et application », Ed Hermes Science, pp 59-63. 2000.
- [9] E. Maréchal ; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042.
- [10] Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Polytech, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex.
- [11] G. Odian, Principle of polymerization; Wiley Interscience. 1991.
- [12] Base de données Plastiques, risque et analyse thermique. INRS. Avril 2019.
- [13] G. Philippe. Polymères et composites, IUT Annecy. Département Mesures Physiques MPh2 – spécialité MCPC. 2011.
- [14] J. P. Mercier, E. Marechal. Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation. 1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, pp16, 330,393-395. 1993.
- [15] M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie des polymères 2ème et 3ème, Cycles Ecoles d'ingénieurs chimie et physique, préface de Jean-Marie Lehn Clunod Paris, p 516. 2002.
- [16] S. F. Rubin, R. M. Kannan, J. A. Kornfield et C. Boeffel. Macromolécule, pp 21, 28, 35. 1995.
- [17] R. Harry, A. Cock, F. W. Lampes, J. E. Marck. Contemporary polymer chemistry: chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, pp 4,78. 2003.
- [18] P. Frajman, J. M. Urbain. Chimie organique et polymères. Ed Nathan, pp 37,390-396. 2007.
- [19] C. Decker, Progr Polym Sci 21(4). 1996.

- [20] J. P. Mercier and E. Maréchal. Traité des matériaux tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 1993.
- [21] Technique-ingénieur<Polymérisations en chaîne>. Référence internet J5832. Thierry HAMAIDE, professeur Université de Lyon, France.
- [22] Encyclopédie des sciences industrielles qui let", libraire Aristide qui let, Paris, p : 325, 376.
- [23] M. Carrega and C. Dunod. Matériaux polymères. Dunod, 2^{ème} édition. 2007.
- [24] J. P. Mercier, E. Marechal. Chimie des polymères: Synthèse réaction de dégradation. 1^{ère} édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, pp16, 330,393-395. 1993.
- [25] D. W. Harkins. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. Journal of the American Chemical Society. Vol: 69. PP: 1428-1444. 1947.
- [26] A. P. Lovell, S. E. Mohamed. Emulsion polymerization and emulsion polymers [Book]. 1998.
- [27] C. S. Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics [Journal] // Polym. Sci. Vol : 31. PP : 443-486. 2006.
- [28] E. Marechal. Polycondensation et polyaddition. Technique de l'Ingénieur, Paris, vol M 3041, 14-15. 1989.
- [29] M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères. Sciences Sup, Dunod. Juin 2014.
- [30] M. Fontanille. J-P Vairon. Technique-ingénieur. Techniques de polymérisation. Réf : A3040 v3. 1994.
- [31] M. Madkour. Polymère, synthèse macromoléculaire, Tome1, office des publications universitaires, Alger, P : 2, 12,61-86. 1982.
- [32] G. Champetier. Chimie macromoléculaire II. Herman paris. P : 12- 28, 182, 250. 1970.
- [33] J. MC. Merry, organique chemistry, by Wordsworth, Inc (1984) P: 215.
- [34] D. W. van Krevelen. Properties of Polymers. 3e edition, Elsevier, Amsterdam. 1990.
- [35] Glossaire des termes de base en science des polymères (Recommandations 1996), traduction de la Commission Enseignement du GFP. 2004.
- [36] S. Jouenne. Option chimie et physicochimie des polymères. Thèse de Doctorat, université Pierre et Marie Curie. 2005.
- [37] La polymérisation radicalaire contrôlée. ICG, institut Montpellier charies gerhardi. 2011.
- [38] Eintrag zu homopolymer. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). doi:10.1351/goldbook.H02854.
- [39] D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter. Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments. Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-540-41697-5. 2001.
- [40] <http://www.chem1.com/acad/webtext/states/polymers.html#PageTop>.

- [41] S. Maiez-Tribut. Relations entre la structure d'un copolymère à blocs et la nanostructuration d'un polymère réticulé. École doctorale Matériaux de Lyon. 2007.
- [42] Elaboration des polymères, matériaux pour l'ingénieur, Hermès, Paris. P : 47. 2000.
- [43] <https://conceptec.net/fr/techniques-de-base/materiaux/polymeres-plastiques/classification-des-polymeres>.
- [44] J. M. Haudin. Plastic deformation of semi-crystalline polymers, Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Material. Edited by Escaig, B. and G'Sell, C., Les éditions de Physique, 291-311. Les Ulis, France. 1982.
- [45] <https://www.rtpcompany.com/products/high-temperature/amorphous-polymers/>.
- [46] <https://pediaa.com/difference-between-amorphous-and-crystalline-polymers/>.
- [47] <https://www.rtpcompany.com/products/high-temperature/semi-crystalline-polymers/>.
- [48] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-thermodurcissable-2017/>.
- [49] J. Bieerano. Prediction of polymer properties, third edition, revised and exmanded. Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved. 2002.
- [50] <https://conceptec.net/fr/techniques-de-base/materiaux/polymeres-plastiques/classification-des-polymeres>.
- [51] C. Paris, Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [52] <https://polymers.com.au/elastomers/>.
- [53] J. P. Arlie. Caoutchoucs synthétiques. Procédés et données économiques. Éditions Technip. 1980.
- [54] H-H. Kausch, C. J. Plummer, N. Heymans, P. Decroly. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Press polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse. 2001.
- [55] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>.
- [56] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis. Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK. 2009.
- [57] J. A. brydson plastics materials. Book, (seventh edition). Former Head of the Department of Physical Sciences and Technology, Polytechnic of North London (now known as the University of North London). 1999.
- [58] <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize2000.pdf>.
- [59] H. Henning Winter. Viscous Dissipation in Shear Flow of Molten Polymers. book: Advances in Heat Transfer Volume 13. 1977.
- [60] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12099>.

- [61] T. A. Osswald, G Menges. Material Science of Polymers for Engineers. Book (3rd Edition). Hanser Publications, Cincinnati. 2012.
- [62] G. Menges and W. Predöhl. *Plastverarbeiter*, 20, 79. 1969.
- [63] G. Menges and W. Predöhl, *Plastverarbeiter*, 20, 188. 1969.
- [64] M. E. Kinsella, B. Lilly, B. E. Gardne and N. J. Jacobs. *Rapid Prototyping J.* 11(3), 167–173. 2005.
- [65] E. J. Holm and H. P. Langtangen. *Comput. Methods Appl. Mech. Engg.* 178, 413–429. 1999.
- [66] Jr. Carraher, E. Charles. *Introduction to Polymer Chemistry*. Third Edition. Hoboken: CRC Press. 2013.
- [67] J.L. Throne. *Technology of Thermoforming*. Munich: Hanser. 1996.
- [68] F. L. Francis. J. H. B. Stadler. C. C. Roberts. *Materials Processing A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*. Academic Press is an imprint of Elsevier. 2016.
- [69] E. S. Guerra. E. V. Lima. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. A John Wiley & Sons, Inc., publication. 2013.
- [70] G. Menges. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, Hanser Publishers, Munich. 1986.
- [71] W.D. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, seventh ed. Wiley, New York, NY. 2007.
- [72] J. L. Throne. *Understanding Thermoforming*, second ed. Carl Hanser Verlag, Munich, Germany. 2008.
- [73] J. Verdu. *Vieillissement des plastiques*. "Afnor technique ISSN 0297-6714. 1984.
- [74] R. EL AIDANI. *Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies*. Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DU QUÉBEC. 2012.
- [75] J.P. Trotignon. *Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mise en œuvre et normalisation*. Edition Nathan, Paris. 1982.
- [76] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day. *Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants*. CIGRE, Groupe 15-05. Septembre 1982.
- [77] B. Fayolle, J. Verdu. *Vieillissement physique des matériaux polymères*, *Technique de l'Ingénieur*, AM 3150. 2005.
- [78] V. Berthé, L. Ferry, J. C. Bénézet, and A. Bergeret. *Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior*. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 3, 262–269. 2010.
- [79] J. Verdu. *Vieillissement chimique*. *Techniques de l'Ingénieur*, Publication A3151. 1980.
- [80] C. Julie. *Vieillissement humide de matériaux composites de pales d'hélicoptères : Caractérisations et modélisations, de l'échelle de la résine à celle d'assemblages multi-*

matériaux. Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR CNRS 6183. 2019.

[81] A. Marcilla, S. Garcia, J. C. Garcia-Quesada. Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, pp. 457-463. 2004.

[82] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert. Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC). *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 66, pp: 415-421, 1999.

[83] A. Jiménez, L. Torre, J. M. Kenny. Thermal degradation of poly (vinyl chloride) plastisols base on low-migration polymeric plasticizers. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73, pp. 447-453. 2001.

[84] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili. Etude des propriétés électriques du polychlorure de vinyle avant et après un vieillissement thermique. Numéro Spécial AJOT Journal, Proceeding of CEA'94, Vol.1, Alger. Mars 1995.

[85] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés des câbles isolés au PVC. 1^{ère} Conférence Nationale sur la Haute Tension (CNHT), Béjaia. 1995.

[86] M. Nedjar. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T. Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou. Décembre 1991.

[87] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili. Influence of thermal ageing on the properties of PVC. 2nd Middle east power system conference, MEPCON'92, pp. 124-127, Assiut University, Egypt. 1992.

[88] J. Verdu. Comportement à long terme. *Techniques de l'Ingénieur*, Publication A3150. 1975.

[89] J. Verdu. Vieillissement physique. *Techniques de l'Ingénieur*, Publication A3150. 1980.

[90] N. Lahoud. Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique. Application à la fiabilité des matériaux. Thèse doctorat. 2009.

[91] M. Isselemou. Application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal. 2013.

[92] X. Buch. Dégradation thermique et fluage d'un adhésive structural époxyde. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris. 2000.

[93] A. Nadia. Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polymétharylate de méthyle. Thèse magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2017.

[94] A. T. Bulinski, S. S. Bamji, R. J. Densley. Influence of the oxidation on water tree initiation and growth in XLPE cables", *IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, pp. 422-426. 1989.

[95] H. M. Banford, R. A. Fouracre, A. Fautitano, A. Buttafava. Correlation of dielectric behaviour with chemical structure in aged polypropylene. *IEEE, Annual Report of*

- Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 385-390. 1994.
- [96] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer. Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé. Journées d'études des polymères, JEPO18, Groupement Français d'études et d'applications des polymères (G.F.P). Septembre 1990.
- [97] J. P. Crine, H. St. Onge. Evaluation of ageing in transmission and distribution extruded dielectric cables", R.G.E., N°3. Mars 1988.
- [98] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny. Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability. Polymer Degradation and Stability, Vol: 91, Issue 6, pp: 1226-1232. June 2006.
- [99] J. V. Gulmine, L. Akcelrud. Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. European Polymer Journal, Vol : 42, Issue 3, pp. 553-562. March 2006.
- [100] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret. L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension. R.G.E., Tome 83, N°5, pp. 343-360. Mai 1983.
- [101] A. Rivaton, S. Cambon, J. L. Gardette. Radiochemical ageing of ethylene-propylenediene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants. Polymer Degradation and stability, Vol. 91, pp. 136-143. 2006.
- [102] F. Oldervoll, E. Ildstad. Space charge, oxidation and morphology changes in Low Density Polyethylene during high voltage DC ageing. IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 477-480, Anaheim, CA USA. 2000.
- [103] G.A. George, M. Celina, A.M. Vassallo, P.A. Cole-Clarke. Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission. Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, pp. 199-210. 1995.
- [104] M. Rodriguez-Vazquez, C.M. Liauw, N.S. Allen, M. Edge, E. Fontan. Degradation and stabilization of poly (ethylene-stat-vinyl acetate): 1- Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 154-164. 2006.
- [105] A. K. Jansson, K. Möller, T. Hjertberg. Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling. Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, pp: 227-232. 2004.
- [106] J. P. Crine, et all. Oxidation and thermal resistance of HMW-PE and XLPE H.V. Cables. IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 219-224, Boston, MA, June 5-8. 1988.
- [107] L. R. Mason, A. B. Reynolds. Standardization of oxidation induction time testing used in life assessment of polymeric electric cables. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, pp. 1691-1702. 1997.
- [108] L. R. Mason, A. B. Reynolds. Comparison of oxidation induction time measurements with values derived from oxidation induction temperature measurements for EPDM and XLPE polymers. Polymer Engineering and Science, Vol. 38, N° 7. 1998.

- [109] J. E. Volponi, L. H. I. Mei, D. S. Rosa. The use of differential photocalorimetry to measure the oxidation induction time of isotactic polypropylene”, Polymer Testing, Vol: 23, pp. 461-465. 2004.
- [110] J. P. Crine. Application of the rate theory to polymers thermal ageing and mechanical breakdown. American chemical society, Chicago. August 1993.
- [111] Y. Malajati. Etude des mécanismes de photo vieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l’eau. Thèse de doctorat, université BLAISE PASCAL. 2009.
- [112] Fire-safe polymers. Contributeurs Wikipedia. Wikipedia, the Free Encyclopedia. Disponiblesur:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Firesafe_polymers&oldid=64106285 (Consulter en janvier 2015).
- [113] A. Regazzi. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin. Thèse de Docteur, Ecole nationale supérieure des mines de Paris Spécialité Sciences et génie des matériaux. 2013.