

Chapitre 1. Généralité sur les matières plastiques

I.1. Généralité

Un matériau est dit « plastique » s'il peut être déformé à une température relativement basse pour prendre une forme désirée. Contrairement à l'acier, chauffé à 1 500 °C pour être mis en forme, la plupart des matières plastiques sont ainsi malléables au-dessous de 200 °C. En les moulant ou en les effilant, elles peuvent prendre presque toutes les formes possibles.

A nos jours les pièces en matières plastiques peuplent notre vie quotidienne dans tous les domaines d'utilisation. La matière plastique remplace les autres matériaux à savoir, le métal, le carton, le bois, les verres, la céramique et autres matériaux. Qu'il s'agisse des châssis des fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie et autres composants dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et navale aussi les meubles, les appareils électroménagers, le matériel électrique, le matériel médical et les moyens de transport. Partout l'utilisation des matériaux plastiques apportent des solutions de fabrications simples, de réalisations fiables et esthétiques suite à la diversité des procédés de mise en forme comme l'injection, l'extrusion et le thermoformage avec un prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois. Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle, Ces quelques dates montrent l'évolution rapide de cette industrie. Les exigences actuelles et les standards internationaux (aéronautique, espace) accélèrent le processus et l'intégration de la matière plastique.

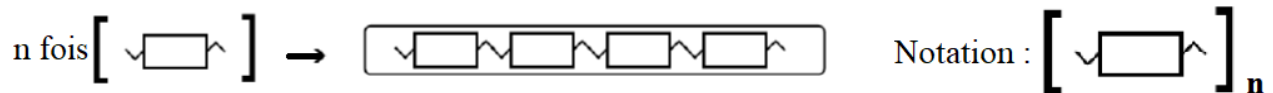
I.2. Définition de la matière plastique

Le terme « plastique » décrit une grande variété de composés organiques obtenus par synthèse chimique. Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle, La bakélite (1909) est le plus ancien plastique entièrement synthétique.

Il existe également des plastiques naturels : poix, latex, bitume, brai, résines, laques, ambre, écaille, corne, et des plastiques d'origine animale généralement extraite du lait et utilisé dans la fabrication des produits médicaux. La matière plastique est composée principalement de polymères, qui a la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré (100-300 °C).

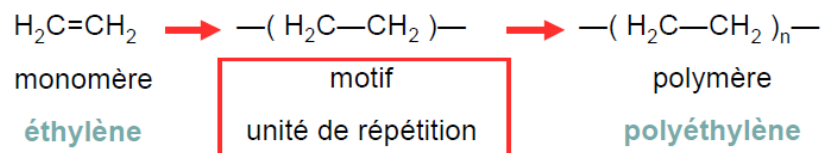
I.3. Définition du polymère

Les polymères, sont des **matériaux organiques (ou inorganique)** composés de **macromolécules** (molécules géantes). Ces macromolécules sont formées par exemple de la **répétition** d'un même **motif ou unité monomère** n fois tout au long de la molécule



Exemple

Le polyéthylène (PE), est obtenu à partir du monomère éthène (appelé autrefois éthylène, d'où le nom du polymère) :



--CH₂-CH₂-- est le motif, encore appelé unité de répétition.

n= degré de polymérisation (d'ordre de grandeur de quelques dizaines jusqu'à 10⁷)

I.4. Grandeurs caractéristiques des polymères

La synthèse des polymères aboutit le plus souvent à une distribution de chaînes de longueurs différentes, on ne peut parler de masse molaire mais bien de masses molaires moyennes. Elles s'expriment en g·mol⁻¹.

Soit :

i : le degré de polymérisation ;

M_i : la masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i ;

m_i : la masse de chaînes de degré de polymérisation i ;

N_i : le nombre de chaînes de masse molaire M_i ;

On distingue deux masses molaires moyennes, décrites ci-dessous.

Masse molaire moyenne en nombre M_n

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur. Cela correspond à la masse molaire d'une chaîne de longueur moyenne.

$$\bar{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

Masse molaire moyenne en masse M_w

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur.

Avec $m = N \cdot M$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Le degré de polymérisation :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\bar{M}_n}{m}$$

Indice de polymolécularité (Dispersité) :

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$$

Si $I_p=1$; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon **isomoléculaire**. Dans le cas contraire, on parle de polymère **polymoléculaire**

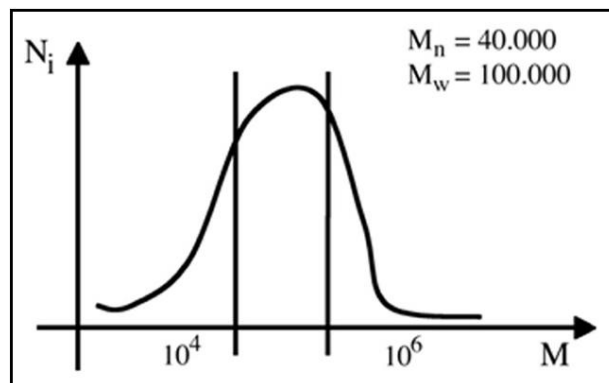


Figure 1. Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

I.5. Les composants du Matière Plastique

Une résine à mouler est composée en général d'un nombre important de produit : la matière de base (le polymère), les charges (0 à 60%), le colorant (1 à 5%), les adjuvants (0 à 3%), les stabilisants (1 à 2%), les plastifiants (0 à 50 %). Il est donc indispensable d'être très prudent sur les propriétés des plastiques qui peuvent variés dans des proportions importantes suivants le taux de résine pure. (Baisse des propriétés mécaniques, migrations des plastifiants etc....).

I.5.1. Les additifs

Les additifs sont : • Les charges • Les renforts • Les plastifiants • Les agents gonflants (structure allégé). Ce sont des composés qui sont introduits dans les polymères afin d'améliorer les propriétés physiques (mécaniques, thermiques...), les propriétés chimiques et leurs mise en œuvre.

- **Plastifiants** : les plastifiants sont des solvants lourds, qui incorporés au polymère de base, modifient sa structure. Le polymère modifié peut donner un matériau *souple et flexible* au lieu d'un matériau rigide.
- **Charges et renforts** : les charges et renforts sont utilisés en grande quantité dans le polymère pour *diminuer son coût et augmenter la résistance mécanique* du produit fini. Exemple : fibre de verre.
- **Agents gonflants** : les agents gonflants sont utilisés pour conférer un matériau léger.

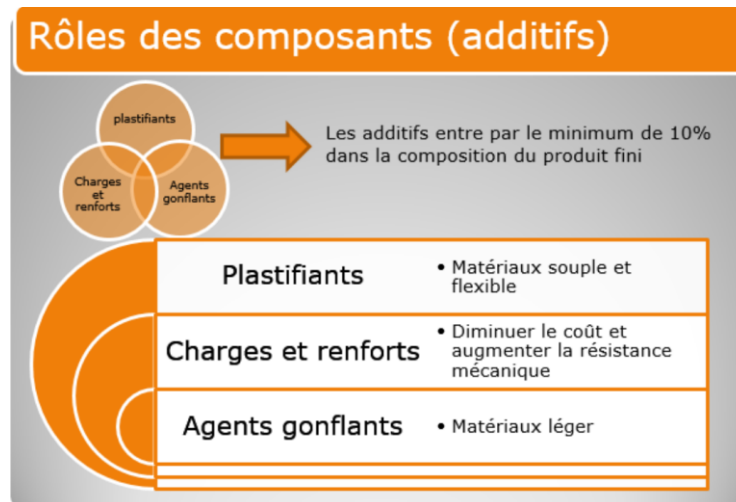


Figure 2. Rôle des additifs

I.5.2. Les Adjuvants

Les adjuvants entrent pour moins de 10 % dans la composition du produit fini, parfois moins de 1 %. Les adjuvants sont : • Les colorants ou pigments • L'anti-ultraviolet (anti UV) • Les ignifugeants (évite la combustion) • L'anti oxydant • Les lubrifiants • Les antistatiques • Les agents gonflants (anti retassure) • Les Stabilisants • Les fongicides.

- **Les colorants** : sont des substances organiques solubles dans la matrice polymère. Du fait de leur solubilité, on a une mauvaise résistance au solvant organique. De plus, ils sont sensibles aux températures élevées de transformation, ce qui peut entraîner un changement de couleur. Grâce à leurs solubilités, on peut réaliser des produits *colorés transparents*.
- **Les pigments** : sont des composés minéraux ou organiques sous forme polyvalent insoluble dans la matrice polymère. Ils sont caractérisés par une *bonne stabilité à long terme* et une *bonne tenue aux températures de transformation* dans le cas de pigments minéraux.
- **Les anti UV** : Ces produits sont utilisés lorsque l'on a besoin de protéger la pièce des rayons UV afin d'éviter une décomposition photochimique des chaînes macromoléculaires. Pour éviter ces phénomènes, on peut utiliser le noir de carbone qui transforme les UV en chaleur. Les pièces

seront de couleurs noires. Les absorbeurs sont des molécules qui absorbent les UV en se mettant à vibrer. On peut également envisager, pour des protections plus faibles, des produits réfléchissants. Une protection chromage fera barrière aux UV

- **Les ignifugeants** : Sous l'action de la chaleur, le produit se décompose en émettant un gaz qui fait écran entre la matière et l'oxygène de l'air, empêchant ou retardant la combustion. Ces produits peuvent être des dérivés halogénés, phosphatés... Ils sont souvent toxiques et opaques.

- **Les antis oxydants** : Ils permettent de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation. Ce sont des molécules qui réagissent avec l'oxygène à la place du polymère.

- **Les lubrifiants** : Deux types de lubrifiants peuvent être incorporés aux polymères : les lubrifiants internes ou externes. Les plus utilisés sont internes. Ils améliorent l'écoulement du polymère et peuvent améliorer le démoulage des pièces.

- **Les antistatiques** : Les matières plastiques ayant une grande résistivité électrique, on aura une accumulation d'électricité statique au moment du démoulage. Cette électricité statique entraîne la fixation de la poussière ainsi que des décharges électriques. Les antistatiques sont des molécules conductrices destinées à augmenter la conductivité électrique en surface pour réduire la tendance à l'accumulation des charges.

- **Les agents gonflants** : Ils sont utilisés pour apporter une structure cellulaire aux pièces moulées, connues sous les noms de pièces allégées. Les agents gonflants se décompose sous l'action de la chaleur ou par réaction chimique en donnant un dégagement gazeux qui empêchera la rétractation de la matière et diminuera la densité du matériau moulé.

- **Les fongicides** : Ils sont destinés à inhiber l'attaque des polymères par les organismes vivants.

- **Les Stabilisants** : les stabilisants sont destinés à ralentir ou retarder une transformation de la matière. Exemple : coloration aux ultraviolets.

- **Les fongicides** : les fongicides sont destinés à empêcher l'attaque des polymères par des organismes vivants (évite la formation de bactéries).

Ils sont utilisés pour les résines cellulosiques et vinyliques plastifiées et l'acétate de vinyle.

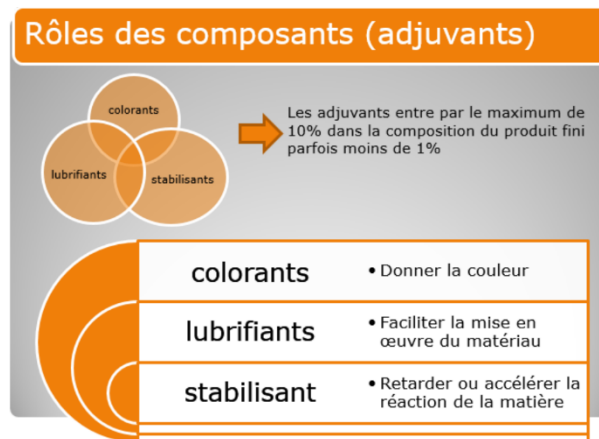


Figure 3. Rôle des adjuvants

I.6. Synthèses de polymères

La synthèse de polymère met en jeu des réactions de **polymérisation** qui consistent à associer des **motifs de répétition** par des **liaisons covalentes**.

On distingue :

- La polyaddition
- La polycondensation

I.6.1. La polyaddition

La polyaddition est l'addition en chaîne d'un grand nombre de monomères.

Lors de cette réaction, il y a ouverture des doubles liaisons C = C et formation de liaisons covalentes C—C



n s'appelle l'indice (degré) de polymérisation.

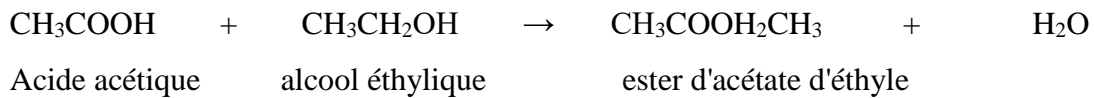
Le polymère formé par **polyaddition** répète le **motif** du monomère (entre crochet) **sans perte ou gain d'atomes**.

- Exemple le plus simple : **polyéthylène**



I.6.2. La polycondensation

La polycondensation est une polymérisation par étapes avec élimination de petites molécules telles que H₂O, HCl, NH₃, CH₃OH,

Synthèse d'un polyester**I.7. La structure des polymères****a- Polymère linéaires**

Les motifs s'enchaînent selon un axe local unique (la chaîne peut être souple, comme un fil qui se tortille, ou comme un spaghetti).

b- Polymère ramifiés

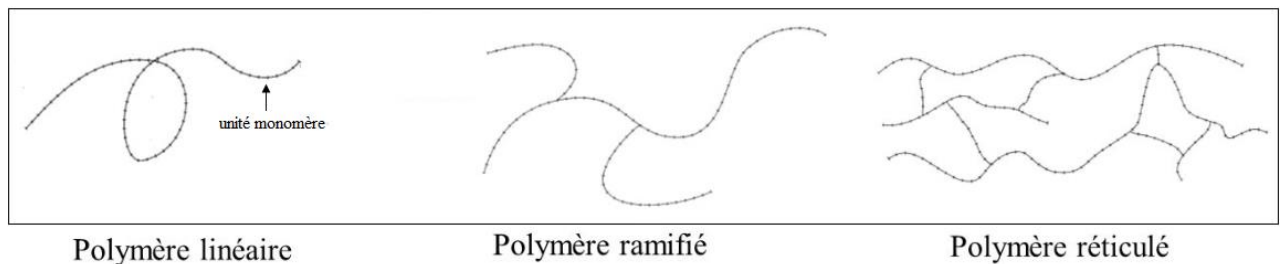
Les motifs s'enchaînent selon un axe local plus ou moins défini, avec existence de ramifications relativement courtes (comme certaines algues du type varech). Les ramifications n'entraînent pas de liaisons entre chaînes.

Ces deux structures (linéaire et ramifiés) conduisent à des polymères *thermoplastiques*, c'est-à-dire dont la fluidité augmente avec la température.

c- Polymère réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation qui conduit à la formation d'un réseau. (Comme dans un filet de pêche).

Cette structure conduit à des polymères *thermodurcissables*, c'est-à-dire dont la fluidité diminue avec la température, jusqu'à les rendre durs et cassants.

**I.8. Structure des polymères**

Les différentes chaînes moléculaires s'organisent entre elles pour donner à la matière une structure. Des interactions physico-chimiques et des interactions géométriques vont se créer. On distingue deux types de structures.

Structure amorphe	Structure semi-cristalline
-Retrait faible (0.2 à 1%)	-Retrait important (1.5 à 3%)
-Matériau transparent	-Translucide ou opaque
-Tenue en température moyenne	-Bonne tenue en température
-Résistance mécanique limitée	-Bonne résistance mécanique
-Faible résistance à l'abrasion	-Bonne résistance à l'abrasion
-Résistance sous contrainte faible	-Bonne résistance sous contraintes
-Coefficient de frottement plus important	-Coefficient de frottement moins important
-La tenue au hydrocarbure réduite	-Très bonne tenue à l'hydrocarbure

Tableau 1. Comparaison entre les matières semi cristalline et amorphe

Exemple de quelques Polymères amorphes	Exemple de quelques Polymères semi-cristallins
<ul style="list-style-type: none"> • Acétobutyrate de Cellulose (CAB) • Polystyrène (PS) • Polystyrène choc (Styrène Butadiène) (SB) • Styrene Acrylonitrile (SAN) • Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS) • Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) • Polychlorure de Vinyle (PVC) • Polycarbonate (PC) 	<ul style="list-style-type: none"> • Polyéthylène (PE) • Polypropylène (PP) • Polyamide 6,6, 11,12 (PA) • Polyamide Imide ((PAI) • Polyoxyméthylène (POM)) • Polybutylène Téréphtalate (PBT) • Polyéthylène Téréphtalate (PETP) • Polyphénylène sulfure (PPS)

I.8.1. La structure amorphe

La structure amorphe où les chaînes moléculaires en vrac, sans aucune organisation particulière

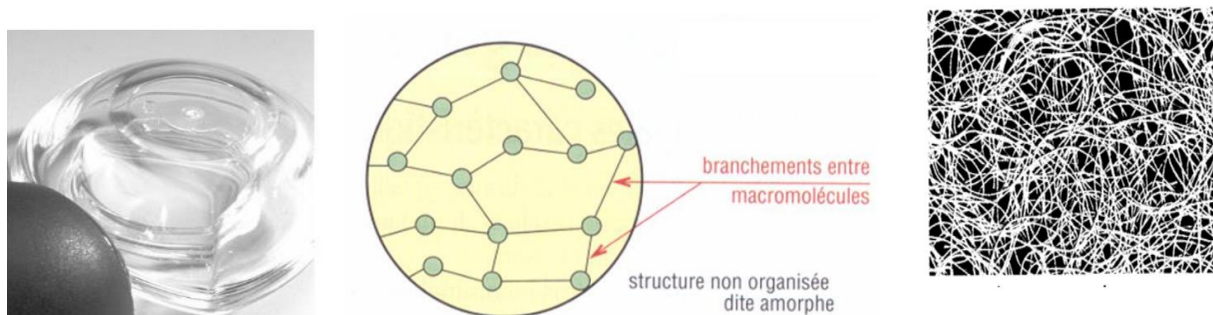


Figure 4. Pièce en Polyméthacrylate de méthyle ABS amorphe

I.8.2. La structure semi cristalline

La structure semi cristalline où une proportion variable des chaînes moléculaires, selon la nature du polymère, va s'organiser sous forme de cristallites. Une cristallite est la conséquence d'un repliement d'une chaîne moléculaire sur elle-même ou d'un agencement régulier et ordonné de celle-ci. Le reste de la structure est à l'état amorphe.

La cristallisation est l'arrangement moléculaire sous forme de cristaux. Un taux de cristallisation élevé entraîne une augmentation du retrait. Un polymère semi- cristallin comporte donc deux phases (une Phase Amorphe et une Phase Cristalline).

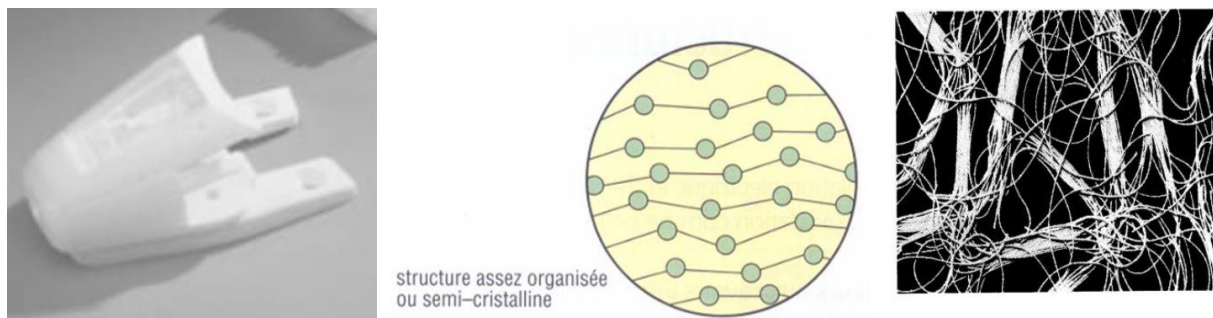


Figure 5. Pièce en polyamide PA semi cristallin

I.9. Les formes commerciales des matières plastiques

La matière plastique première utilisée lors de sa mise en forme moyennant un des procédés peut être livrée sous une des formes suivantes :

- Granulés
- Poudre
- Billes
- Résine

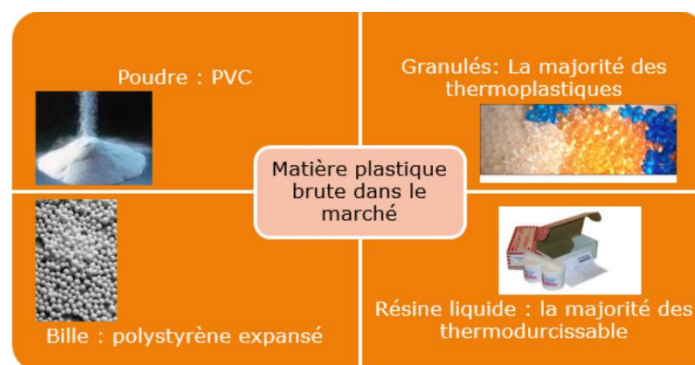


Figure 6. Formes de livraison de la matière plastique première

I.10. les grandes familles de la matière plastique

I.10.1. Les Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les thermoplastiques ramollissent et deviennent souples. On peut alors leur donner une forme qu'ils garderont en refroidissant. Ces composés sont constitués d'enchaînement "unidimensionnels", résultant de molécules simples (chaînes **linéaires ou ramifiées**). La transformation est réversible et renouvelable un grand nombre de fois, les thermoplastiques sont ainsi facilement recyclables. Cependant ils ne sont pas biodégradables et ont une « durée de vie » de plusieurs centaines d'années. Ce sont les matières plastiques les plus utilisées (notamment PE et le PVC).

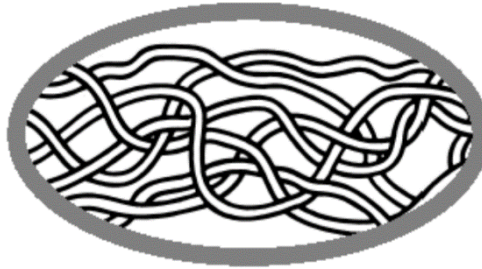


Figure 7. Enchaînement d'un thermoplastique

Exemple

1- Polyéthylène (PE) : Translucide, inerte, facile à manier, résistant au froid. On distingue deux familles :

1-a- Le PEBD (polyéthylène basse densité) bonne résistance chimique, olfactivement, gustativement et chimiquement neutre, facilement transformé et soudé.

Utilisé dans les produits souples : sacs, films (*comme rouleau de cellophane*), sachets, bidons, récipients, et bouteilles souples (sauces, shampoing, crèmes,)

1-b- Le PEHD (polyéthylène haute densité). Utilisé dans les objets rigides (bouteilles, flacons, bacs, poubelles, tuyaux, jouets, ustensiles ménagers, boîtes de conservation, sacs plastiques.

2- Polycarbonate (PC) : Excellentes propriétés mécaniques, bonne résistance thermique jusqu'à 120°C, très transparent, (Casques de moto, boucliers de police, CD et DVD, vitres pare-balle, phares, feux arrière et clignotants d'automobile, matériel médical et prothèses, biberons incassables, profilés de toiture, vitres de cabine téléphonique

3- Polystyrène (PS) : Dur et cassant (mobilier, emballages, jouets, verres plastiques, pots de yaourt

4- Polychlorure de vinyle (PCV) : Rigide ou souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore. PVC rigide : aspect lisse et dur. (Dans l'industrie de l'ameublement, bâtiment, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau, emballage alimentaire ... PVC rigide : utilisé pour les tuyaux de canalisation. PVC souple: recouvre certains manches de pinces).

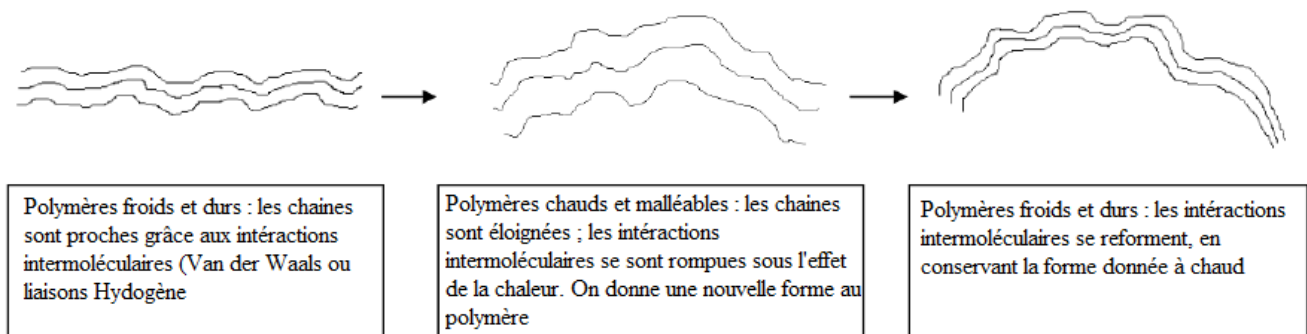


Figure 8. Evolution d'un thermoplastique lors d'un chauffage

I.10.2. Polymère thermodurcissable

Ces composés sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, ils sont **réticulés**, les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.

Ils ne ramollissent pas et ne se déforment pas sous l'action de la chaleur. Une fois créée il n'est plus possible de les remodeler par chauffage. Au moment de la mise en œuvre, ils ramollissent dans un premier temps, puis durcissent de manière irréversible sous l'action prolongée de la chaleur

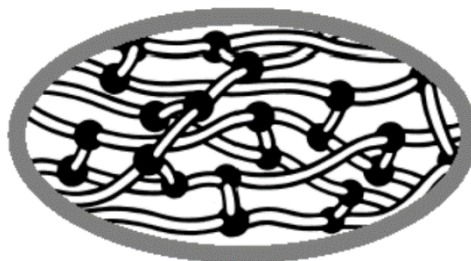


Figure 9. Enchaînement d'un thermodurcissable

Exemple

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

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

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

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

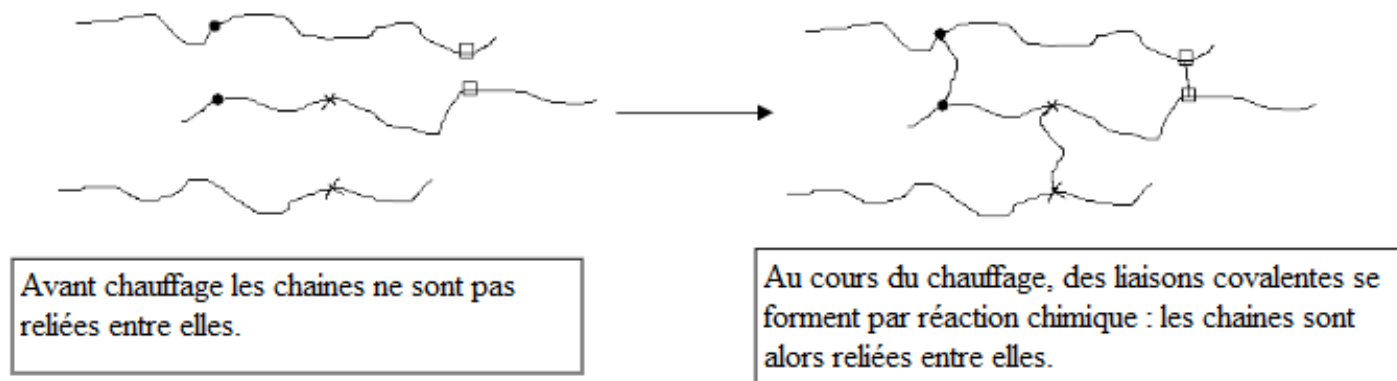


Figure 10. Evolution d'un thermodurcissable lors d'un chauffage

I.10.3. Les élastomères

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation (faiblement réticulés). Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Les matériaux élastomères sont souvent à base de caoutchouc naturel (*Issu du latex d'Hévéas (arbre d'Amazonie)*) et de caoutchouc synthétique (Le néoprène (1930) fut le premier caoutchouc de synthèse.).

Les élastomères présentent des caractéristiques bien spécifiques : grande élasticité, bonne étanchéité, fort pouvoir amortissant.

Applications : pneumatiques, courroies, tapis, tuyaux, amortisseurs, joints d'étanchéité, revêtements divers, pièces mécaniques, chaussures.

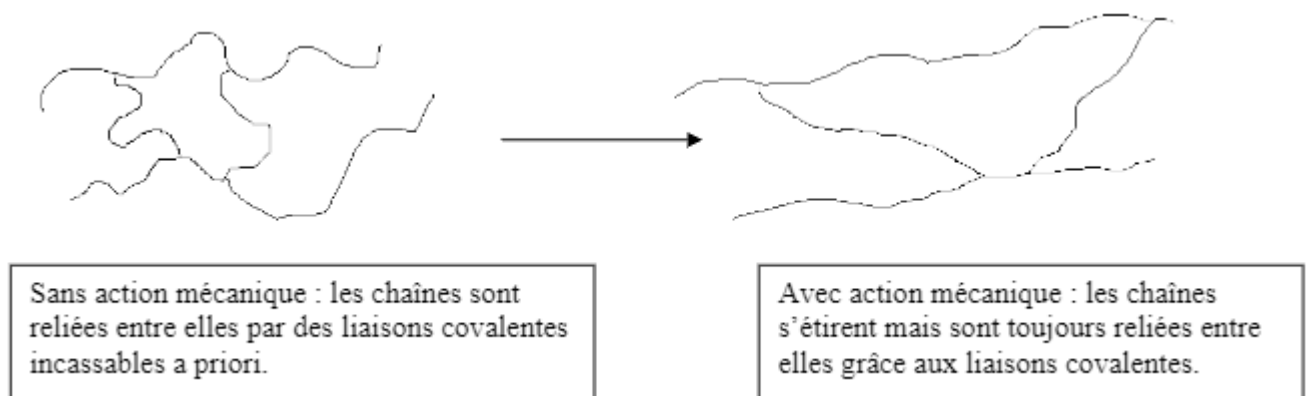


Figure 11. Evolution d'un élastomère lors d'un chauffage