
Généralités des polymères utilisés

I- Polyéthylène basse densité

I-1 Historique

Le polyéthylène est la polyoléfine thermoplastique la plus anciennement préparée industriellement.

Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins les chimistes d'IG Farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et bien plus tôt, en 1890, Bamberger et Tschirner ont obtenu du **polyéthylène** linéaire $\text{—(CH}_2\text{—)}_n$ à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société I.C.I. qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170°C et 1400 bars , fabrique accidentellement en 1933 puis volontairement en 1935 les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite commence la période du développement industriel :

-en 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;

-en 1939, I.C.I. , met en service une usine de 100 t /an de capacité;

-en 1944, le procédé d'I.C.I., fait l'objet d'une variante : la polymérisation est réalisée par B.A.S.F. , dans un réacteur tubulaire à des pressions atteignant 4000 bars ;

-en 1946, vingt quatre usines fonctionnent déjà aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne ;

-en 1954, les premières unités industrielles ont démarrés en France par éthylène plastique (actuellement Enichem) sous licence I.C.I.

De 1970 à 1980, les deux procédés haute pression ont été développés, la capacité mondiale a triplé pour atteindre 15 millions de tonnes en 1980.

La même décennie a vu le développement des procédés par catalyse organométallique pour la production de l'éthylène haute densité linéaire (PEHD) respectivement homopolymère de l'éthylène et copolymères éthylène -oléfine.

De 1980 à 1992, la capacité mondiale en PE-BD ramifié a peu évalué. En 1992, elle approchait les 17 millions de tonnes [32,35].

I-2 Principe des procédés haute pression

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et à des températures de 150 à 350°C (dans ces conditions, la masse volumique de l'éthylène est de 400 à 600kg/m³ et sa concentration de 13 à 21 mole/l.

Les procédés haute pression sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 16 à 30% en masse. Elle est représentative du taux de conversion par masse et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée. Le polymère obtenu séparé par détentes successives est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300°C) par une extrudeuse puis transformé en granulés [33].

I-3 Propriétés

I-3-1 Propriétés physico-chimiques

3-1-1-Masse moléculaire

La masse moléculaire en poids (M_p) influence surtout sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la fissuration, la masse moléculaire en nombre (M_n) a un effet sur le comportement rhéologique.

Pour les applications pratiques, on considère l'indice à chaud une valeur élevée de l'indice de fluidité (I.F) ce qui signifie une faible viscosité à l'état fondu et une faible masse moléculaire figure-5 [37].

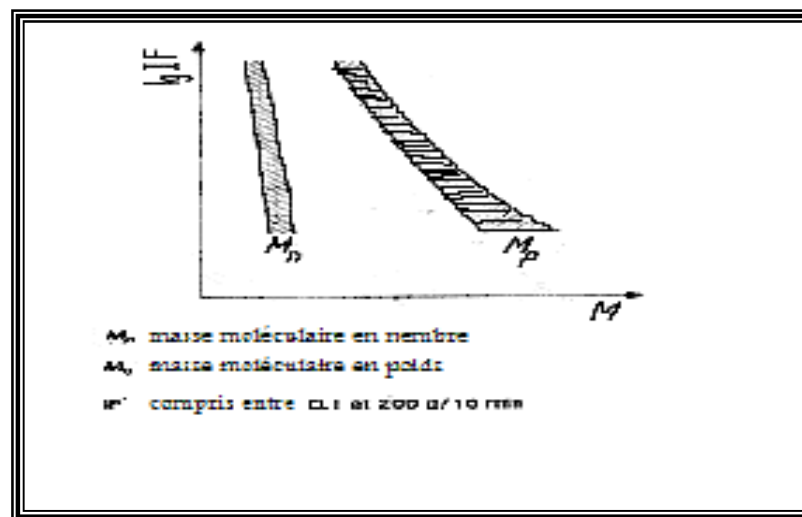


Figure-5 Variation de l'indice de fluidité à chaud du PEBD en fonction des masses moléculaires M.

3-1-2-Propriétés rhéologiques

A l'état fondu, les PEBD sont des liquides viscoélastiques non linéaires, leur viscosité dynamique varie en fonction du gradient de vitesse. A indice de fluidité identique, les polyéthylènes basse densité linéaires (PEBDL) sont plus visqueux pour des gradients de vitesses élevées que les produits radicalaires (PEBDR) [37].

3-1-3-Relation entre cristallinité et masse volumique

La masse volumique croît avec le taux de cristallinité qui est compris entre 25 % et 45 % pour les PEBDL et PEBDR.

A masses volumiques identiques, le PEBDL est plus cristallin que le PEBDR. Les propriétés mécaniques, optiques, et thermiques dépendent de la cristallinité du produit [37].

3-1-4-Propriétés chimiques

En général, les PEBD représentent une bonne résistance chimique, ils sont :

- très résistants à l'action des acides faibles.
- très résistants à l'action des acides forts non oxydants.
- très résistants à l'action des bases faibles et fortes.
- très résistants à l'action des solvants organiques au dessous de 80°C, mais perméables.
- action biologique : ils peuvent être attaqués par des bactéries ou des micro-organismes.
- vieillissement : les PEBD sont sensibles à la lumière et de ce fait, pour des applications de longue durée (≥ 1 an), on les protège par le noir de carbone (câblerie films pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV-IR (films pour couverture de serres) [34].

1-3-2-Propriétés thermiques

La température de fusion et de ramollissement augmente avec la masse volumique du PEBD (donc avec la cristallinité) .Pour les PEBDR, T_f se situe entre 105 et 115°C.

A masse volumique identique le PEBDL à une T_f plus élevée que celle du PEBDR [36].

I-4 Mise en œuvre et utilisation

Les polyoléfines se mettent facilement en œuvre par les techniques classiques, le polyéthylène se met en œuvre généralement par :

Extrusion des films : l'épaisseur varie de 10 µm minimum à 250 µm maximum, en moyenne 30 µm.

Suivant l'application, on utilisera des PE traités anti-UV (agriculture) ou transparents (sacs, serres ...).

Après soudage, on obtient des sacs (publicité, poubelle..).

Réalisation de corps creux : bouteilles, bidons, réservoirs, même de capacité élevée comme les réservoirs d'essence en PE pour voiture.

Revêtement des câbles grâce aux excellentes propriétés électriques du PE qui font de lui un produit très apprécié dans l'isolation de fils et câbles.

Le PE est aussi utilisé pour imperméabiliser divers supports (sac à engrais, emballages de meubles, films, savons, cartonnages de lait..).

Le PE de bonne étirabilité, bonne stabilité thermique, sans odeur, est employé sur des papiers kraft, cartons, cartons ondulés, cellophane, feuilles d'aluminium, toile de jute [38].

I-5 Fiche du produit [31]

I-5-1 Propriétés physico-chimiques

-Sigle:PE

-Formule moléculaire: $-(\text{CH}_2)_n$

-Nomenclature IUPAC: poly (méthylène).

-Aspects: granulés de diamètre moyen 3mm, transparents et présentant une très légère odeur de bougie.

-Température de fusion selon la densité : 105°C à 120°C.

-Indice de fluidité à chaud (NF T51_016 ou ISO 1133): masse de polymère s'écoulant d'une filière à 190 °C sous une charge donnée, il caractérise la masse moléculaire moyenne du polymère.

-Densité : elle caractérise le taux de cristallinité du polymère et varie entre 0,915 (basse densité) et 0,960 (haute densité).

-masse moléculaire moyenne en nombre : M_n : 15000 à 30000 g/mole

I-5-2 Les principales applications.

Tableau II-2 Principales applications du PE

Types d'applications	Procédé de mise en oeuvre	Répartition du tonnage consommé
Films pour emballages, sacs.....	Extrusion-Soufflage	40%
Tubes et gainage de câbles électriques.....	Extrusion	14%
Bouteilles et corps creux.....	Extrusion Soufflage	22%
Emballages ménagers, jouets, caisses ...	Injection	18%
Cuves de grande capacité ...	Roto moulage	6%

II -Le Polystyrène

Le **polystyrène** est l'une des premières résines de synthèse. Découverte en 1839, mais seulement produite en grande quantité et commercialisée en 1930 aux Etats-Unis et en Allemagne.

Les premiers procédés étaient de type polymérisation en suspension et discontinus ; ils ne sont actuellement plus guère utilisés que pour produire certaines résines de polystyrène de masses moléculaires élevées.

Dés 1940, ont été mis au point des procédés de polymérisation en masse ou en masse modifiée par l'addition d'un peu de solvant, plus économiques du fait qu'il n'y a plus à manipuler de grandes quantités d'eau en suspension et que les opérations peuvent être menées en continu ou en discontinu, en général dans des réacteurs autoclaves agités en série, qui peuvent être suivis de réacteurs en forme de tour.

On assiste alors dans les années soixante à l'augmentation des capacités de production par suite des progrès technologiques permettant le remplacement progressif des résines de polystyrène produites par le procédé suspension, par celles obtenues par procédé masse [40].

II-1 Monomères constitutifs

II-1-1 Styrène

le styrène $C_6H_5CH=CH_2$ est le monomère principal des polymères styréniques , il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène , lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

La polymérisation du styrène seul donne un homopolymère, le polystyrène standard, produit transparent et cassant.

Du fait de la compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères, on peut le modifier par copolymérisation pour en apporter des propriétés particulières, comme la résistance aux chocs ,une meilleure tenue à la chaleur, etc.. [40].

II-1-2 Copolymères

La polymérisation du styrène avec un élastomère donne un copolymère :

1-2-1 Le polystyrène choc (SB)

On connaît depuis longtemps les combinaisons styrène-butadiène sous forme de mélange physique des deux homopolymères ou de copolymères statistiques ou séquencés pouvant être comme le montre la figure-6 , des caoutchoucs (B majoritaire) ou des plastiques à bonnes propriétés au choc (styrène majoritaire : PS choc).

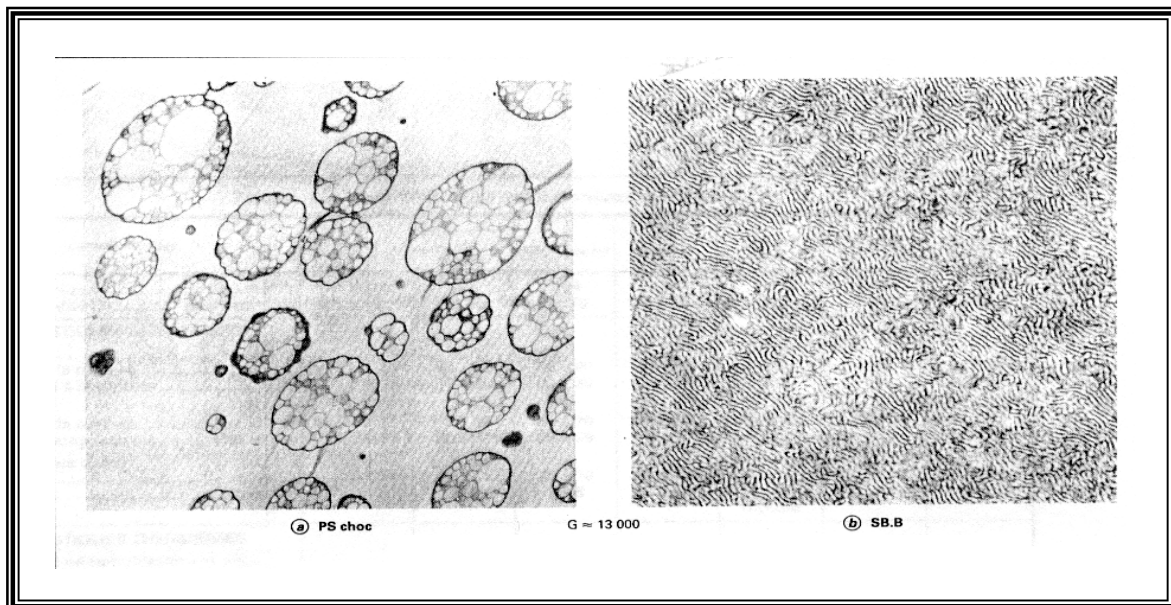


Figure 6- Structures des copolymères du PS

La copolymérisation d'acrylonitrile avec un monomère styrène permet d'améliorer les propriétés mécaniques (module) et chimique (bonne résistance aux hydrocarbures).La mise en oeuvre est plus délicate que pour le PS [43, 40].

1-2-2 L'acrylobutadiène styrène (ABS)

L'ABS est schématiquement obtenu en dispersant une phase élastomérique greffée (butadiène) dans une phase styrénique (SAN), la résistance au choc est très nettement améliorée (entre 40 et 80°C) [41].

1-2-3 L'acrylonitrile styrène acrylate (ASA)

L'ASA est obtenu par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN) avec adjonction d'un élastomère acrylique greffé.

On l'utilise pour la réalisation de planches à voile, d'éléments de carrosserie, etc [40].

1-2-4 Le polystyrène –anhydride maléique modifié élastomère (mSMA)

Ce copolymère qui présente une température de transition vitreuse de 130°C supérieure à celle du PS, offre une bonne résistance thermique [47].

II-2 Polymérisation

Pour la fabrication des polymères styréniques, les procédés les plus couramment utilisés sont la polymérisation en suspension, en masse ou la polymérisation anionique. Les conditions de polymérisation (température, pression, adjuvant, catalyseur, plastifiant, etc.) font partie du savoir faire de chaque producteur. De ces conditions de polymérisation vont dépendre les masses moléculaires des polymères obtenus et les différents types de polymérisations sont [41, 42,46]:

II-2-1 Polymérisation en suspension

2-1-1 Obtention du PS standard

La réaction de polymérisation est effectuée en suspension dans l'eau ,dans un réacteur agité , équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pouvant être chauffée ou refroidie ,ce qui permet de régler la température de la réaction qui est exothermique. Quand elle est terminée, le contenu du réacteur est transféré dans un laveur, dans la décanteuse; les perles de PS sont séparées des eaux mères et lavées à nouveau ;elles sont ensuite séchées puis stockées en silos.

II-2-2 Polymérisation en masse

Le polybutadiène est dissous dans le styrène, dans une cuve de dissolution à double enveloppe et muni d'un agitateur. La solution est stockée puis envoyée en continu dans un prépolymériseur où démarre la réaction et ensuite dans la tour de polymérisation à plusieurs étages de température. La réaction est exothermique. Au bas de la tour, on obtient le PS choc.

Le produit est ensuite introduit dans le réchauffeur, puis dans le dévolatiliseur, afin d'éliminer le styrène n'ayant pas réagi. Après le passage dans l'extrudeuse, le PS choc est granulé puis stocké dans les silos pour être livré en vrac ou mis en sacs.

Le procédé en masse permet aussi de fabriquer des homopolymères.

II-2-3 Polymérisation anionique

La polymérisation anionique du styrène et du butadiène s'effectue en solution avec des catalyseurs organométalliques. On obtient des copolymères en blocs suivant les teneurs respectives du styrène /butadiène, le polymère est un élastomère thermoplastique SBS ou un thermoplastique SB.B.

II-3 Propriétés [40,43]

II-3-1-Propriétés mécaniques

La température de transition vitreuse du PS amorphe est de 90 à 100 °C, notons que la masse molaire croissante entraîne une élévation de la transition vitreuse, assez nettement si $M < 10^5$ et faiblement si $M > 10^5$ (g/mol).

Les propriétés mécaniques varient peu aux basses températures de -40° à 70°C environ soit 20°C sous la transition vitreuse. Dans cette plage de température, le PS est dur, cassant, fragile et rigide.

Caractéristiques en traction et en flexion : la figure – 7 représente les courbes contrainte-allongement en traction d'un PS standard ou S.αM.S, d'un PS choc et d'un SB.B.. Le PS standard et le S.αM.S ont le comportement des polymères fragiles ; les deux autres possèdent un seuil d'écoulement. Les mesures de la contrainte en traction sont effectuées selon les normes NF T 51-034, ou ISO R527.

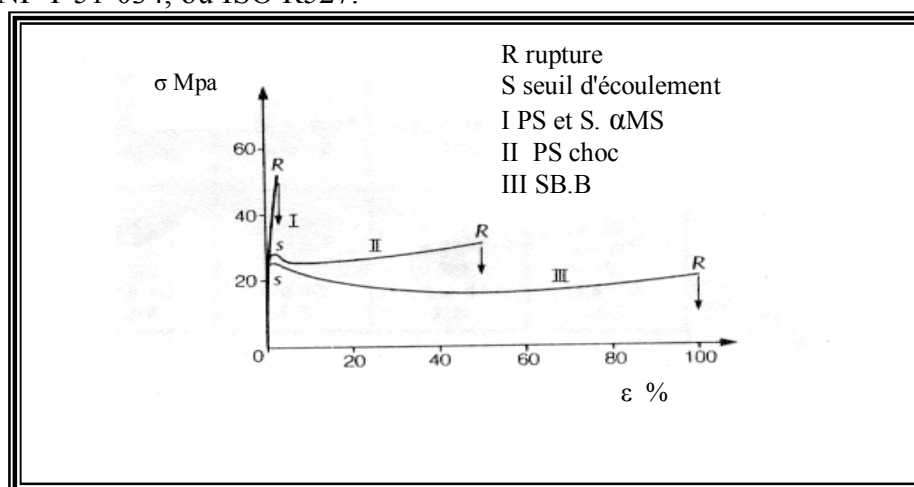


Figure-7 Contrainte en traction σ en fonction de l'allongement ϵ .

II-3-2 Propriétés thermiques

3-2-1 Température de ramollissement Vicat : d'une manière générale la température Vicat diminue avec l'augmentation de la teneur en élastomère et avec l'augmentation de la masse moléculaire moyenne des polymères styréniques, la figure-8 représente la variation de la température de ramollissement en fonction de la résistance aux chocs des PS standard et chocs.

La copolymérisation du styrène avec l' α -méthylstyrène ou l'anhydride maléique permet d'augmenter de quelques degrés la tenue thermique des polymères styréniques.

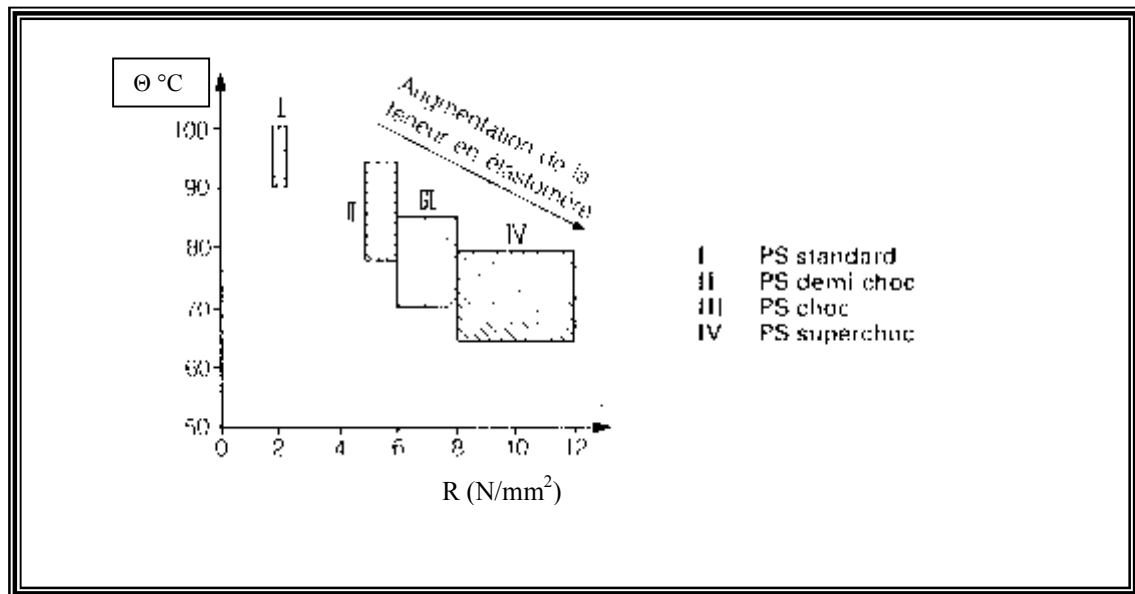


Figure-8 Température de ramollissement Vicat θ en fonction de la résistance au choc

3-2-2 Comportement au feu

Les PS ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène, ils sont combustibles. La température de décomposition du PS standard est de 280 à 320°C, lors de sa combustion, le PS produit des fumées noires et denses de gaz CO, CO₂, H₂O et coule sous forme de gouttelettes. En cas d'incendie, les moyens d'extinction recommandés sont l'eau pulvérisée ou le jet d'eau.

II-3-3 Propriétés électriques

Les PS sont des polymères non polaires et donc caractérisés par d'excellentes propriétés isolantes dans une large gamme de fréquences (50 à 10⁶ Hz). Leur forte résistivité volumique fait d'eux des matériaux très électrostatiques, ceci peut compliquer des opérations de thermoformage en fixant des poussières qui marqueront la surface. Les faibles pertes diélectriques interdiront le soudage haute fréquence.

II-3-4 Propriétés dimensionnelles :

Les styréniques présentent une excellente stabilité dimensionnelle car ne prenant que peu d'eau. Le PS (polymère amorphe) ne présente qu'un faible retrait au moulage (0.4 à 0.7%).

II-4 Vieillessement

Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques, la couche superficielle des objet s'effrite et devient jaunâtre, la résistance au vieillissement peut être améliorée par l'incorporation d'agents protecteurs (agents d'absorption des rayons UV), ou par coloration (en particulier par des noirs de carbone).

II-5 Résistance aux agents chimiques

La résistance des polymères styréniques aux nombreux agents chimiques (acides organiques et minéraux dilués, solutions salines aqueuses, lessives, certaines huiles minérales et végétales, alcools) est satisfaisante .Par contre la résistance chimique est faible en présence de benzène, d'essence de nombreux solvants organiques.

II-6 Mise en œuvre [40.43]

La viscosité des polymères styréniques dépend de leur structure moléculaire, notamment de la masse et de la répartition moléculaire, qui sont fonction des conditions de polymérisation.

II-6-1 Moulage par injection

Avant injection et pour éviter une condensation qui pourrait exister sur les granulés, il est préférable d'étuver les PS. La température du moule sera de 30 à 50°C.

On peut appliquer au PS tous les types d'alimentation du moule :

- carotte froide en attaque directe,
- injection capillaire valable pour pièces minces et d'épaisseur régulière ($\leq 4\text{mm}$) conduisant à une injection à grande cadence.
- injection sous-marine qui permet un décarottage automatique,

-les styréniques sont souvent utilisés pour la réalisation de pièces brillantes. Cet aspect est renforcé avec des vitesses d'injection et des températures de moules élevées.

II-6-2 Extrusion

Le PS se prête bien aux opérations d'extrusion pour la réalisation de feuilles, plaques, profilés.

L'extrusion de complexes multicouches se développe, cette technique permet une co-extrusion de plusieurs couches superposées de matières différentes, exemples:

-feuilles bicolores deux faces : PS blanc et PS coloré.

-sandwich :PS vierge +PS recyclé +PS vierge ,

-bimatières : PS+PVC ou PS+ PE (avec couche de liaison pour adhésion).

Cette technique s'applique parfaitement au placage qui consiste à presser un film décor sur une feuille extrudée encore chaude, les films décor peuvent être en PS cristal de dimension 5 à 15 μm .

Dans l'extrusion du PS allégé, on réalise ainsi des profilés avec une âme de faible densité 0.5 à 0.9 , une peau faiblement expansée. Ces profilés peuvent être cloués, collés ou vissés.

Pour l'extrusion du PS expansé (PSE) la technique permet de produire des films, feuilles et plaques en PSE , lors du passage dans le PS fondu un agent porogène (gonflant).

Ce mélange est maintenu sous pression dans une deuxième extrudeuse et ne pourra s'expanser qu'à la sortie de la filière, on crée ainsi une structure à cellules fermées, on fabrique ainsi des produits de calage ("chips", "cacahuètes").

Le PS se prête bien à l'extrusion –soufflage qui permet la réalisation de corps creux: bouteilles, mais qui sont fragiles [43].

II-7 Applications [40,41]

Les applications du PS standard, du α .MS et du PS chocs sont très variées . Les copolymères SB.B plus chers, sont employés pour des emballages spéciaux. Les copolymères SMAH ont trouvés des usages dans l'industrie automobile.

II-7-1 Présentation :

Le polystyrène commercial se présente sous la forme granulé cylindriques de 2.5 à 3mm de diamètre et de 2.5 à 3 mm de longueur, il peut être soit vendu en vrac, en

citernes de 20 t net, soit logé en sacs papier ou sacs polyéthylène de 25 kg net. Les sacs sont mis en palettes de 1250 kg recouverte d'une housse de polyéthylène rétractée.

II-7-2 Emballages

C'est de loin le marché le plus important des polymères styréniques. En Europe de l'Ouest 45% sont utilisés pour la fabrication des emballages alimentaires et non alimentaires.

- la part du marché des emballages pour le conditionnement des produits laitiers est aujourd'hui d'environ 90%, les divers pots en PS choc se sont surtout substitués aux emballages en verre, d'autres aliments, comme les œufs, sont aussi conditionnés dans du PS standard, du α .MS et PS choc, la grande majorité de ces emballages est fabriquée par la technique d'extrusion –thermoformage.
- dans l'emballage non alimentaire, le PS standard, le α .MS et le PS choc sont employés pour la photographie et les produits pharmaceutiques et cosmétiques ; le PS standard et le α .MS sont également employés dans la quincaillerie.
- pour les grosses pièces peu fragiles qu'il s'agit de protéger contre les traces de chocs, on utilise de préférence des calages qui enveloppent plus ou moins complètement les objets à présenter, un super emballage en carton est souvent utilisé.
- pour les pièces plus petites ou plus fragiles, on moule des emballages coquilles qui enferment la pièce dans une enveloppe complète.

II-7-3 Electroménager

Le PS choc à cause de sa résistance au fréon, se substitue aux ABS pour habiller l'intérieur des réfrigérateurs- congélateurs.

Des PS super chocs commencent à être utilisés dans les aspirateurs, les moulins à café, les couteaux électriques, etc. Dans ces applications, le PS super choc concurrence les ABS standards.

II-7-4 Appareils audiovisuels

On fabrique en PS choc les ébénisteries des postes récepteurs de radio-diffusion ou de télévision, en PS standard et en α .MS des coffrets d'électrophones, des accessoires de projecteurs, des boîtiers d'appareils divers, des cassettes pour disques compacts, etc.

II-7-5 Ameublement et matériel de bureau

Dans l'ameublement, les chaises, les tabourets, les étagères, les tiroirs sont en PS choc, les luminaires en PS standard ou en α .MS.

Toutes ces pièces sont le plus souvent injectées pour ces applications, on utilise des qualités antistatiques.

Dans les bureaux, les stylos à bille, quelques pièces de photocopieur et les machines à calculer sont réalisés en polymères styréniques.

II-7-6 Maison et bâtiments

L'isolation thermique des bâtiments pour l'économie d'énergie, isolation de terrasse par support d'étanchéité, l'isolation des planchers en terre-plein ,(cette technique est bien adaptée à la construction de maison individuelle, lorsque le terrain est sain.

Un film de polyéthylène sous l'isolant, évite les risques de remontée d'humidité) [44].

II-7-7 Autres isolations thermiques

L'isolation des chambres froides dont la température intérieure est comprise entre +5 et -25°C est une application particulièrement bien adaptée au polystyrène expansé.

L'isolation des enceintes à plus basses températures comme les réservoirs de gaz liquéfié peut être également réalisée à l'aide de PSE ,ainsi que l'isolation contre la chaleur ou le froid des pavillons des véhicules automobiles et des habitacles de bateaux ,de camions ou de remorques [44].

II-7-8 Elément de construction

Outre les entrevous et autres éléments de planchers, le polystyrène expansé est utilisé pour la réalisation :

- de dalles suspendues ou collées pour plafonds
- de films déroulés pour éviter les ragréages délicats,
- de conduits d'air conditionné.

Il existe également des éléments de construction sous forme de panneaux à remplir de ciment et d'armatures pour la réalisation de murs entiers : le polystyrène expansé réalise simultanément une isolation interne et externe [45].

II-7-9 Sport et loisirs

Des jouets, des éléments de caravanes, des objets de camping, planches à voile, casques protecteurs sont fabriqués en polymères styréniques [40].

II-7-10 Marquage – décoration

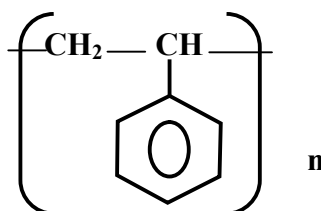
Métallisation sous vide La vaporisation puis la condensation d'un métal sur une pièce en PS permet une métallisation dans un but fonctionnel (miroir, projection) ou décoratif. On utilise l'aluminium, le cuivre, l'argent, l'or et la surface ainsi métallisée est protégée par un vernis [43].

II-8 Fiche du produit [46, 47]

II-8-1 Propriétés physico-chimiques

Sigle: PS

Formule moléculaire:



Nomenclature IUPAC : poly(1-phényléthylène)

État physique: solide à 20°C , pâteux à 160°C

Température de fusion : 150 °C à 170°C.

Température de ramollissement Vicat (norme NF T51-021 et ISO 306): de 70 à 105 °C selon les qualités.

Température de début de dégradation thermique : 350°C.

Solubilité : dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

Densité réelle : 1.03 à 1.05.

Densité apparente (des granulés en vrac) : 0.55 à 0.65 .

Température d'auto-inflammation (norme ASTM D 1929): comprise entre 488 et 496 °C.

II-8-2 Hygiène et sécurité:

Dans l'état actuel de nos connaissances, le polystyrène est un polymère inerte et non toxique qui ne nécessite pas de précautions particulières de manipulation.

II-8-3 Pollution:

Le polystyrène est détruit avec les ordures ménagères sans dégagement de fumée toxique.

II-8-4 Production annuelle (tous procédés):**Tableau II-3 Production annuelle du PS**

unité	produites en	1985	1987	1988	1989	1990	1991
Millions de tonnes	Europe de l'Ouest	1.5	1.7	1.8	1.9	2.2	2.2
	EtatsUnis...	1.9	2.0	2.2	2.2	2.3	2.3

On peut situer la production française à environ 20% du tonnage total fabriqué en Europe de l'Ouest.

III- Adjuvants et renforts**III-1 Définition générale**

Il est rare qu'on utilise un matériau sous sa forme pure et les polymères n'échappent pas à la règle.

On peut en effet ajouter de nombreux adjuvants et renforts aux polymères, ce qui entraîne des variations parfois importantes de leurs propriétés.

Les adjuvants sont en général des produits organiques, lorsqu'on les mélange aux polymères, ils modifient les propriétés physiques de ceux-ci (par exemple: les plastifiants et les colorants) ou leurs propriétés chimiques (par exemple: les stabilisants et les ignifugeants) [48] on ajoute dans les formulations de matériaux des additifs divers pour:

- faciliter la mise en oeuvre
- modifier la cristallisation
- changer le coefficient de frottement
- colorer le matériau dans la masse
- être plus conducteurs de l'électricité

- résister à la photolyse par les rayons UV
- mieux résister à la chaleur
- résister à l'oxydation
- brûler moins facilement [49].

III-2 Colorants et pigments

Les polymères sont par nature dans leur grande majorité peu ou pas colorés, leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses.

- esthétique : tissus enduits, ameublements...
- technique : amélioration de certaines caractéristiques physiques du polymère ou protection contre la lumière visible et les radiations UV.
- sécurité : signalisation, fluorescence des véhicules et des travaux routiers.
- repérage : câblerie.
- camouflage : armement [50].

III-3 Les plastifiants

III-3-1 Définition

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvants, du fait que l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un dosage de produits d'addition à action spécifique. L'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant dont la définition est donnée dans la norme ISO 472"1988".

"Plastifiant : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement ; à faciliter sa mise en œuvre et à augmenter sa flexibilité ou son extensibilité".

Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié [51].

Un très grand nombre de produits ont été proposés comme plastifiants (plus de 20000), parmi lesquels 160 environ ont connu un certain développement commercial et seulement une cinquantaine se trouvent encore sur le marché. Les esters de masse moléculaire comprise entre 350 et 500 sont majoritaires.

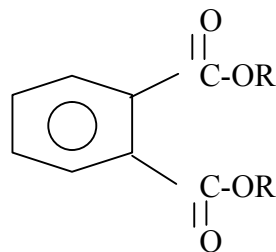
Les principales familles de plastifiants sont rassemblées dans le tableau ci – dessous:

Tableau II-4: Différents types de plastifiants utilisés aux Etats - Unis

Types	% en valeur
Phtalates	71
Epoxydes	7
Diesters d'acides aliphatiques	5
Polyesters (ou plastifiants polymériques)	4
Phosphates	2
Extendeurs(ou plastifiants secondaires)	2

III-3-2 Phtalates:

Les phtalates d'alcools en C₆ à C₁₂ (nombre de carbones des radicaux R et R' (ci-dessous) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble de propriétés requises acceptables [51].



Les moins coûteux sont:

Le DOP ou la gamme des isophtalates DIOP, DINP, DIDP sont les plus courants

DOP : phtalate de dioctyle[ou de di(éthyl-2 hexyle)], R = -CH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-CH₃

DIOP : phtalate de di-isooctyle.

DINP : phtalate de di-isononyle.

DIDP : phtalate de di-isodécyle.

III-4 Charges

III-4-1 Définition

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui ajoutée à un polymère de base permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques électriques ou thermiques et d'améliorer l'aspect de surface ou bien simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé. Pour les matières thermoplastiques, les charges ne sont pas des adjuvants indispensables et peu utilisées avant 1950, leur utilisation a pris un essor considérable ces dernières années.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais d'une manière générale, les substances utilisées comme charges de matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci-après:

- compatibilité avec la résine de base, non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible adsorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sur sa couleur.
- mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- uniformité de qualité et de granulométrie
- faible action abrasive : sur l'outillage de mise en œuvre.
- bas prix de revient (sauf pour des applications bien spécifiques de hautes performances pour l'industrie aéronautique, par exemple) [52].

Les charges fibreuses donnent lieu à une interaction importante entre leurs surfaces et la matrice polymérique et jouent donc le rôle de renfort de la matière plastique. Elles améliorent la résistance à la rupture, augmentent la rigidité et assurent une meilleure conservation de ces propriétés à température élevée. On les appelle souvent charges renforçantes ou agents de renforcement.

Les charges minérales permettent souvent l'amélioration des propriétés diélectriques, l'augmentation de la résistance à la chaleur et à l'humidité, l'augmentation de la densité de la matière à mouler et la diminution du retrait [52].

III-4-2 Natures et caractéristiques de charge utilisée

4-2-1 Charge minérale

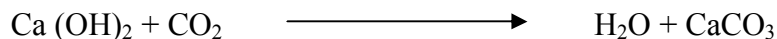
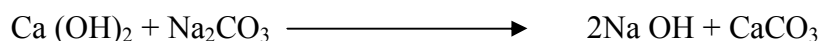
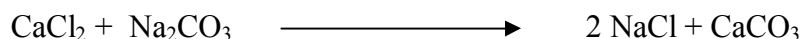
- **Craies et carbonates** : les carbonates de calcium CaCO_3 existent sous deux formes cristallines: calcite et aragonite tableau II-5

Tableau II-5: Propriétés physico-chimiques des deux formes cristallines de carbonates de calcium.

Propriétés	Calcite	Aragonite
densité	2.7	2.93
dureté Mohs	3	3.5
forme	stable	Transformée en calcite par chauffage

- **La craie ou blanc de champagne** peut contenir jusqu'à 99% de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne de ces particules varie de 1 à 3 μm .
- **Le carbonate de calcium précipité** est un mélange pratiquement pur à 99% de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0.05 à 16 μm)

Il est préparé par voie chimique suivant les différentes réactions ci-après:



Il est souvent traité par des acides gras, pour ses applications dans les plastiques.

Pour le PE, on emploie de plus en plus des carbonates de calcium de granulométrie fine et traités superficiellement (feuilles, corps creux, câbles) de même pour le polypropylène (feuilles d'emboutissage, pièces moulées)

Des études de photovieillissement accéléré, effectuées sur des PP et PEHD sous formes de films minces ont montré que CaCO_3 ne modifie pas le photovieillissement des

polyoléfines et qu'il est compatible avec les principaux photostabilisants par addition de CaCO₃ dans le PS choc, on améliore l'aptitude à l'emboutissage et l'on économise les agents de nucléation destinés à améliorer la transparence, il en est même pour le poly propylène [53].

Extrusion des polymères

I- Principe

L'extrusion est une technique de transformation des matières thermoplastiques qui permet d'obtenir des objets finis ou semi-ouvrés par un processus technologique continu.

Cette technique, modifiée par l'adaptation d'un matériel approprié, permet d'élargir l'assortiment d'objets fabriqués et d'étendre la gamme de produits à partir des profilés rigides et souples à la fabrication des plaques, des feuilles, des films, des objets creux, des granulés plastifiés, des câbles multi fils et multicolores, des films et des feuilles stratifiés, des profilés expansés et allégés, etc.

La presque totalité des matières thermoplastiques est au moins extrudée une fois lors de sa préparation, mais seulement une partie en sort sous forme d'objets finis.

L'extrusion est largement utilisée pour la fabrication des granulés et des compounds transformés ensuite par d'autres méthodes (exemple injection) et des produits semi-ouvrés tels que : plaques, feuilles, films, tubes, etc. [54].

L'extrudeuse est un système {vis + fourreau} qui a trois fonctions complémentaires :

- alimentation à partir d'une trémie dans laquelle sont conservés les granulés,
- compression des granulés suivie de leur fluidification pour élévation de température,
- extrusion au travers d'une filière, par élévation de la pression.

Ces trois fonctions sont réalisées en continu grâce à un profil adapté de la vis dont la rotation dans le fourreau transmet la majeure partie de l'énergie nécessaire au procédé. Ces différentes fonctions sont obtenues par la variation du pas du filet de la vis et /ou celle du diamètre du noyau de la vis figure-9 [1,55].

II- Matières extrudées

L'extrusion conduisant à la production en continu de profilés peut être appliquée en pratique à toutes les matières thermoplastiques.

L'adaptation et le choix du matériel concernent : la vis c'est-à-dire sa longueur, son rapport de longueur au diamètre, son profil et son taux de compression ,le système d'alimentation, le type d'extrudeuse (mono vis ou à deux vis) ,sa puissance ,la filière ,l'équipement de contrôle ,l'équipement de réception ,etc.

D'autre part, l'application des dérivés de l'extrusion, par exemple le gonflage du film ou l'extrusion des feuilles diminue la gamme des matières transformées et en même temps augmente les exigences concernant la machine et son équipement.

Il est difficile de donner à ce sujet des chiffres exacts [54].

III- Domaine d'application et techniques dérivées

L'adaptation d'un équipement adéquat au matériel d'extrusion permet d'obtenir une large gamme de produits fabriqués à l'aide de cette machine.

Par exemple, on utilise l'extrudeuse comme élément de base pour :

- la production des profilés, pleins ou tubulaires, rigides ou souples, calibrés ou non, enroulés ou coupés à la longueur demandée. Appartiennent à cet assortiment de production, les profilés multi couleurs, les profilés en matières expansées, les profilées composites dont une partie de la section est par exemple rigide et une autre souple ;
- la fabrication de plaques ou de feuilles en continu, composées d'une ou de plusieurs couches superposées par co-extrusion,
- le revêtement de fils, de câbles et de profilés, par exemple en métal,
- la production d'articles creux par extrusion - soufflage
- la production de fibres synthétiques à tisser, à retordre et à assembler,
- la production des films et de gaines minces par extrusion-gonflage. Cette technique permet de fabriquer des films composés de plusieurs couches par co-extrusion ,
- la préparation de granulés plastifiés et colorés à partir de poudres (mélanges-mâtres de coloration, compoundage),
- le dégazage, l'extraction d'impuretés volatiles, la polymérisation en continu pour l'industrie de fibres synthétiques.
- le revêtement par une ou plusieurs couches (par exemple hétérogènes), du papier et du carton pour l'industrie de l'emballage,
- d'autres applications spéciales comme : l'alimentation de calendres, le recyclage de déchets (film de PE, bouteilles de PVC, etc.), la préparation de mélange spéciaux [54].

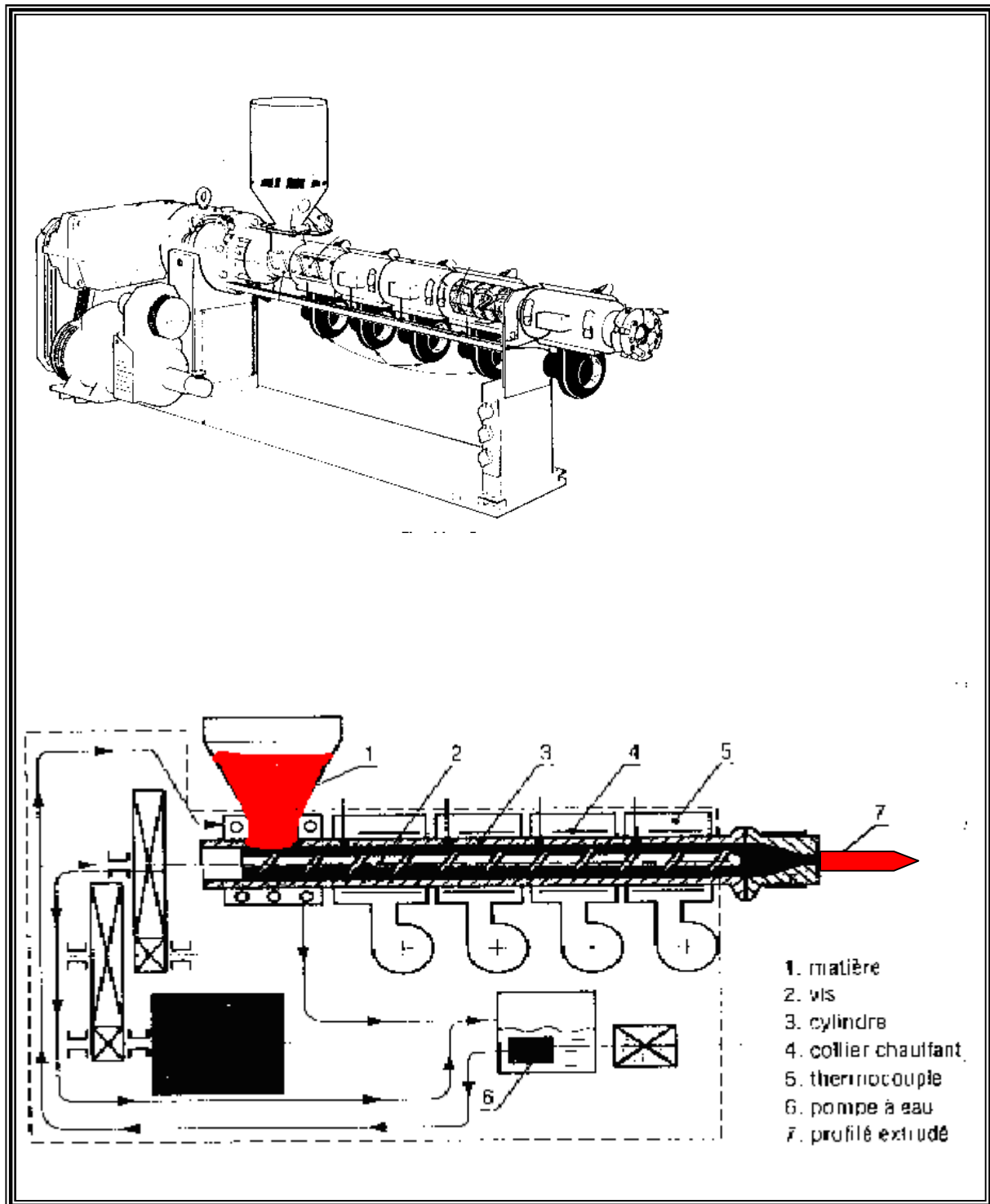


Figure- 9 Schéma d'une extrudeuse monovis [55.54].