

## AMPHI 11 : SOLIDIFICATION. MISE EN FORME DES POLYMERES

### 1 INTRODUCTION

Les polymères peuvent être mis en œuvre à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu ou caoutchoutique, et de l'état solide (usinage de pièces mécaniques ou de prothèses articulaires). Compte tenu de l'importance économique des thermoplastiques de grande diffusion (PE, PP, PS, PVC), auxquels on peut ajouter les thermoplastiques techniques (polyamides, par exemple), c'est la mise en œuvre à partir de l'état fondu qui joue un rôle prépondérant. Un certain nombre de produits importants (bouteilles, pots de yaourt) sont également produits à partir de l'état caoutchoutique, la philosophie générale n'étant pas sensiblement différente.

### 2 CARACTERISTIQUES DE LA MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES

La mise en œuvre des polymères thermoplastiques s'effectue selon le schéma général de la figure 1. Le polymère est mélangé à différents produits (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges, etc.) pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granulés. Cette formulation est ensuite fondue (cas des polymères semi-cristallins), ou plastifiée (cas des polymères amorphes), à la fois par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par dissipation d'énergie mécanique. Cette matière liquide très visqueuse est ensuite forcée dans un outillage qui va donner une première forme au produit : tube, jonc, film, pièce injectée, etc. Cette matière thermoplastique mise en forme est alors refroidie, dans certains cas étirée et biétirée, pour obtenir le produit final. De ce processus de mise en forme, des paramètres d'étirage et de refroidissement, vont dépendre la microstructure du polymère, et donc ses propriétés.

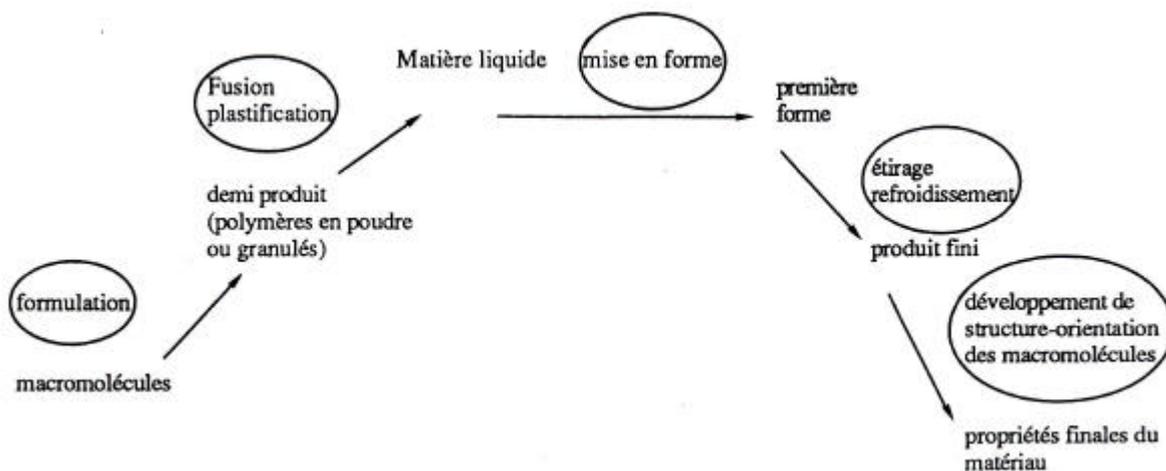


Figure 1 : Schéma général de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques

L'originalité de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques tient à un certain nombre de caractéristiques résultant de leur composition chimique et de leur structure moléculaire en longues chaînes linéaires (ou ramifiées) et enchevêtrées : forte viscosité, comportement pseudoplastique et viscoélastique, faible conductivité thermique. En outre, si les chaînes sont régulières, elles ont la possibilité de contribuer à la formation des cristaux.

## 2.1 TRES FORTE VISCOSITE DES POLYMERES FONDUS

En-dessous d'une masse molaire critique  $M_c$ , correspondant à l'apparition des enchevêtrements, la viscosité des polymères varie presque proportionnellement à la masse molaire. Au-dessus de  $M_c$ , elle augmente comme une puissance 3,4 de la masse molaire. Compte-tenu des valeurs élevées des masses molaires, on obtient classiquement pour les polymères fondus des viscosités à faible taux de cisaillement de l'ordre de  $10^3$  Pa.s, soit  $10^6$  fois plus élevées que celle de l'eau et  $10^8$  fois plus élevées que celle de l'air. Cette valeur très élevée de la viscosité a des conséquences originales :

- Les termes d'inertie sont très généralement négligeables devant les termes de viscosité. Il ne pourra donc jamais être question d'écoulement de polymère turbulent, et ce n'est que dans certaines conditions extrêmes (filage textile à haute vitesse) que l'on sera amené à tenir compte des termes d'inertie dans les équations mécaniques.
- Les forces de masse sont également le plus souvent négligeables. Tant que la hauteur de l'écoulement reste inférieure au mètre, les forces de masse pourront être négligées. C'est le cas de la plupart des machines de transformation horizontales. Ce ne sera plus le cas dans certains procédés verticaux : soufflage de gaine, filage textile, etc.
- La puissance dissipée dans l'écoulement est considérable. Le polymère fondu va s'échauffer. Cet échauffement sera intéressant car il contribuera à la fusion ou à la plastification du polymère. Il sera pénalisant dans la mesure où il pourra élever le polymère jusqu'à sa température de dégradation.
- Cette valeur élevée de la viscosité explique enfin les dimensions des outillages de mise en œuvre, les forces de fermeture nécessaires sur les presses à injecter, l'importance des moteurs des extrudeuses.

## 2.2 COMPORTEMENT PSEUDOPLASTIQUE

Il est caractérisé par une évolution non linéaire de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation. Il est possible de définir une viscosité équivalente pour chaque valeur de la vitesse de déformation (Figure 2) : celle-ci est le rapport de la contrainte à la vitesse de déformation. A faible vitesse de déformation, la viscosité reste constante : on parle alors de plateau newtonien. A vitesse de déformation plus élevée, la viscosité décroît très significativement, ce qui correspond à une diminution de la densité des enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires. On comprend aisément que la pseudoplasticité sera d'autant plus marquée que la masse molaire du polymère sera élevée. Il est habituel de rendre compte de la décroissance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à l'aide d'une loi puissance de viscosité ou loi d'Ostwald :

$$\eta = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad (1)$$

où  $K$  est la consistance du polymère. L'indice de pseudoplasticité  $m$  est généralement compris entre 0,2 et 0,5. La loi puissance rend compte correctement de la décroissance linéaire de la viscosité en fonction du taux de cisaillement en coordonnées bilogarithmiques. En revanche elle ne rend pas compte de l'existence d'un plateau newtonien à faible vitesse de déformation. C'est pour cette raison que d'autres lois ont été proposées.

Le comportement pseudoplastique, ou rhéofluidifiant, a des implications très importantes dans les procédés : les couples d'entraînement des moteurs, les pressions dans les outillages évolueront modérément en fonction du débit, de la vitesse de rotation, etc. Les machines de mise en œuvre des polymères auront ainsi une plage de fonctionnement étendue.

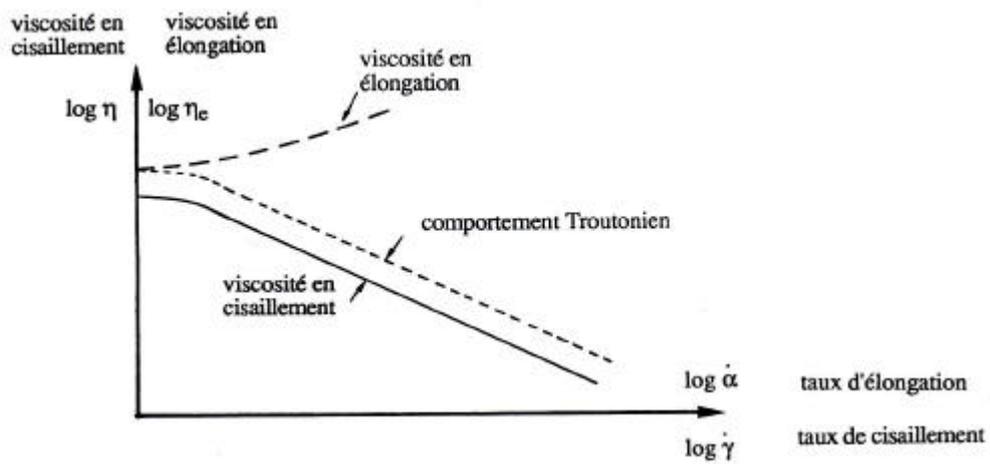


Figure 2 : Courbes typiques de viscosité d'un polymère fondu en cisaillement et en élongation

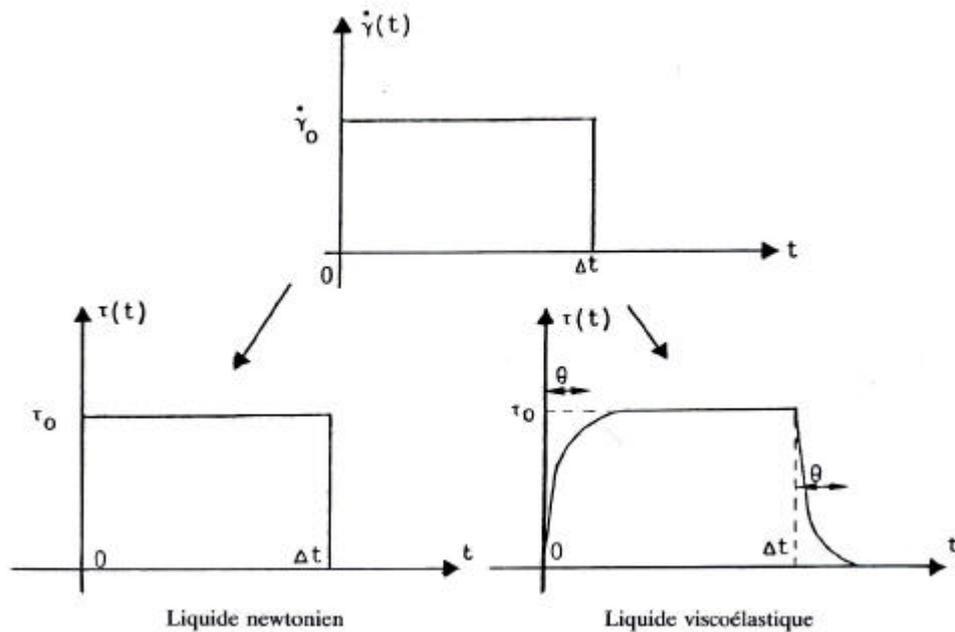


Figure 3: Contrainte engendrée par un créneau de vitesse de déformation. Comparaison entre un fluide newtonien et un fluide viscoélastique

### 2.3 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE

Le comportement viscoélastique recouvre une large classe de phénomènes :

- des phénomènes transitoires, comme le retard à l'établissement ou la relaxation de la contrainte en cisaillement simple (Figure 3), qui révèlent l'existence d'un ou de plusieurs temps caractéristiques pour le polymère ;

- l'existence de différences de contraintes normales en cisaillement simple. L'un des effets les plus spectaculaires est l'apparition d'une importante force d'écartement quand on cisaille un polymère entre un disque fixe et un disque en rotation ;
- l'augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation. Ceci est en contradiction avec la loi de Trouton, qui prédit que la viscosité en élongation est égale à trois fois la viscosité en cisaillement, donc décroissante avec le taux d'élongation (cf. Figure 2).

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

Ce sont les enchevêtrements entre chaînes moléculaires qui sont à l'origine du comportement viscoélastique. Quand le temps caractéristique de la déformation est faible devant le temps caractéristique du polymère (temps de relaxation), les enchevêtrements pourront être considérés comme les nœuds d'un réseau tridimensionnel, ce qui donnera naissance à un comportement de type élastique. Quand, au contraire, les temps caractéristique de la déformation est élevé devant le temps caractéristique du polymère, les enchevêtrements pourront se déplacer et le matériau présentera un comportement de type visqueux.

#### 2.4 FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les polymères sont des isolants thermiques et électriques. Typiquement, la conductivité thermique ( $k$ ) d'un polymère est mille fois plus faible que celle du cuivre et cent fois plus faible que celle de l'acier. Il en résulte les conséquences suivantes :

- Il faut 1000 s pour chauffer, ou refroidir 1 cm de polymère alors qu'il ne faut que 10 s pour effectuer la même opération sur 1 cm d'acier. Ceci explique que tous les outillages de mise en forme des polymères réalisent la plastification du matériau en couche mince. Il en résulte que la plupart des objets fabriqués en polymère sont de faible épaisseur (quelques millimètres). La fabrication d'objets de plus forte épaisseur, par exemple des isolations pour câbles de haute énergie, est possible mais requiert des temps de refroidissement très élevés, donc des cadences de fabrication faibles qui ne se justifient que par les propriétés finales recherchées.
- La température d'interface entre un polymère à 200°C et un moule d'injection à 20°C sera de 40°C : la régulation thermique du moule impose la solidification du polymère dès qu'il est au contact des parois métalliques. La température d'interface entre un polymère à 200°C et un bac d'eau à 20°C sera de 80°C : un film ou une fibre de polymère cristallisera en surface dès son entrée dans un bac d'eau. En revanche, la température d'interface entre un polymère à 200°C et l'air à 20°C sera de 199°C : il sera donc possible d'étirer un fil ou un film dans l'air sur des distances importantes.
- La puissance dissipée sera, dans bon nombre de procédés, très supérieure à la chaleur apportée, ou enlevée, par conduction depuis l'outillage. Il sera donc souvent illusoire et économiquement non fondé de vouloir contrôler la température du polymère fondu en contrôlant la température de régulation de l'outillage.

#### 2.5 VISCOSITE FORTEMENT THERMODEPENDANTE

Il est classique de proposer une loi d'Arrhénius pour décrire la variation de la viscosité avec la température au-dessus de  $T_g + 100$  °C,  $T_g$  étant la température de transition vitreuse.

$$\eta = \eta_0 \exp \left( \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (2)$$

où E est l'énergie d'activation de la viscosité, qui est très variable d'un polymère à l'autre ( $10^5$  J/mol pour le polystyrène,  $3 \cdot 10^4$  J/mol pour les polyoléfinés), R est la constante des gaz parfaits,  $\eta_0$  est la viscosité à la température de référence  $T_0$

Cette forte thermodépendance de la viscosité des polymères explique que tout procédé de mise en forme est un problème couplé de mécanique et de thermique : le polymère s'écoule sous l'effet de la pression, dissipe de l'énergie, la viscosité baisse et la pression diminue. Cette thermodépendance, conjuguée à la pseudoplasticité, explique que les outillages de mise en forme des polymères puissent fonctionner dans des gammes de vitesse étendues.

## 2.6 MORPHOLOGIES DES POLYMERES DANS LES PROCÉDES

La morphologie de base résultant de cristallisations statiques et isothermes à partir de l'état fondu est le sphérolite (Figure 4a). De façon générale, elle sera obtenue lors de cristallisations dans un procédé chaque fois que l'on se rapproche des conditions de cristallisation statique et isotherme, c'est-à-dire lorsque les sollicitations mécaniques (écoulement de matière) ou thermiques (vitesses de refroidissement, gradients thermiques) sont faibles. C'est le cas du cœur de pièces assez épaisses réalisées par extrusion ou injection. En revanche, les morphologies cristallines seront profondément modifiées lorsque existent des gradients thermiques importants ou lorsque des étirages sont exercés avant ou pendant la cristallisation. Nous allons ici décrire l'influence des conditions de mise en forme, mécaniques, thermiques, ou géométriques (surfaces), sur les morphologies cristallines.

Les macromolécules flexibles constituant les polymères thermoplastiques tendent à se déformer et à s'orienter dans un écoulement. Après refroidissement, cette déformation et cette orientation vont être en partie figées dans la phase amorphe. Par ailleurs, la cristallisation à partir d'un état fondu orienté conduit à des morphologies nouvelles observées pour des écoulements d'intensité croissante :

- sphérolites aplatis (Figure 4b) ;
- morphologies en forme de gerbes (Figure 4c) ;
- «cylindrites» : empilements à symétrie cylindrique de fines tranches sphérolitiques, formées de cristallites radiales et torsadées (Figure 4d) ou non (Figure 4e) ;
- microfibrilles (Figure 4f).

Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, le polymère cristallise à plus basse température. Le taux de cristallinité et la taille des sphérolites diminuent. Certains polymères, comme le PET, peuvent même être trempés à l'état amorphe.

En outre, l'existence d'un gradient thermique modifie la forme des sphérolites, qui tend à devenir parabolique (Figure 4g). Enfin, la présence de surfaces telles que la paroi des outillages (moule d'injection, rouleau thermostaté, conformateur, plateau de presse, etc.) peut induire une intense germination de surface, qui a pour conséquence une croissance préférentielle, perpendiculairement à la surface. Un tel phénomène a reçu le nom de transcristallinité (Figure 4h).

La plupart du temps, les effets des conditions mécaniques, thermiques et géométriques de la mise en forme sont couplés, ce qui rend souvent délicate l'interprétation des morphologies obtenues dans les procédés.

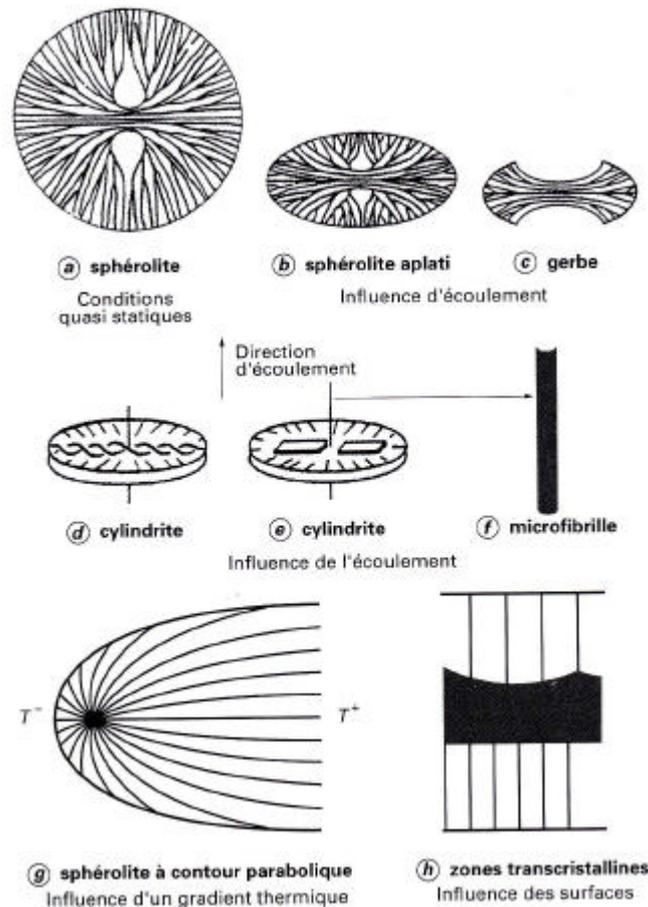


Figure 4 : Morphologies des polymères semi-cristallins dans les procédés

### 3 GRANDS PROCÉDES DE MISE EN ŒUVRE

#### 3.1 EXTRUSION

##### 3.1.1 L'extrudeuse monovis

L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés. Une extrudeuse monovis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure 5). Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc, assure les trois fonctions suivantes :

- *une fonction de convoyage* : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé : c'est le principe de la vis d'Archimède ;
- *une fonction de plastification* : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;
- *une fonction de pompe* : le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.

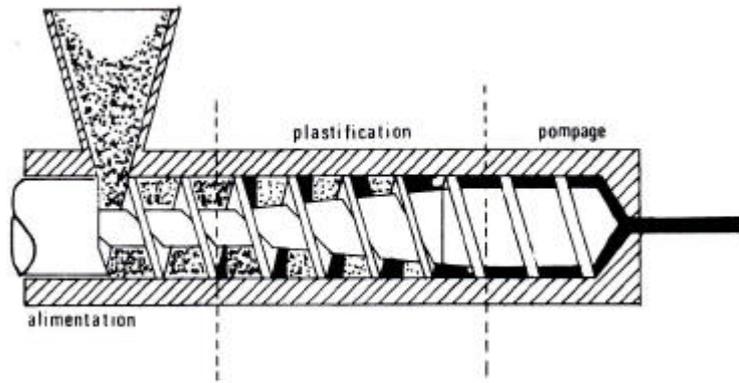


Figure 5 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis

### 3.1.2 Filières et dispositifs de post-extrusion

A la sortie de l'extrudeuse, le polymère fondu entre dans une filière, qui a pour but de répartir le flux de matière et de le faire passer à travers un orifice, qui lui donne une forme correspondant à différents types de produits :

- *joncs*, qui sont coupés sous eau à grande vitesse pour produire des granulés, ou qui servent à l'usinage de pièces mécaniques.

- *plaques, feuilles et films* : quand l'épaisseur du polymère est importante, de 1 à plusieurs millimètres, on parle de plaque. Celle-ci est généralement conformée et refroidie entre des cylindres, puis découpée à la dimension désirée. Les feuilles et les films sont des produits plus minces pouvant être enroulés sous forme de bobines. Les feuilles correspondent à une épaisseur supérieure à 250 – 500  $\mu\text{m}$ , les films étant les produits les plus minces. Toutefois, il y a souvent confusion entre les deux termes dans la gamme de 250 à 500  $\mu\text{m}$ .

Une installation classique d'extrusion de film à plat, ou procédé cast-film, est schématisée sur la figure 6. Le polymère est extrudé à travers la filière plate, étiré sur une courte distance dans l'air, de l'ordre de 10 cm, et refroidi par contact avec un rouleur thermostaté.

Une des applications est de fournir des feuilles et des films, dits primaires, destinés au monoétirage (bandelettes de polyéthylène et de polypropylène), au biétirage (films de polypropylène pour condensateurs, films de PET pour bandes audio et vidéo) et au thermoformage (pots de yaourts).

- *tubes* : en sortie de filière, le tube passe dans un conformateur, constitué d'un anneau refroidi et percé de trous par lesquels l'eau sous pression vient figer la surface extérieure du tube tout en lubrifiant son déplacement. Une légère surpression appliquée à l'intérieur du tube permet de lui conserver la géométrie cylindrique et de le plaquer sur le conformateur. Le tube poursuit son refroidissement par déplacement dans un ou plusieurs bacs d'eau avant d'être découpé à la longueur requise.

- *gainage de câbles* : le refroidissement s'effectue comme précédemment par passage dans des bacs d'eau de longueur variable selon l'épaisseur de l'isolant et selon la vitesse d'extrusion.

- *profilés* : pour conserver la forme du profilé en sortie de filière, on le fait passer dans un conformateur analogue à celui présenté pour les tubes.

### 3.2 SOUFLAGE DE GAINE (OU EXTRUSION-GONFLAGE)

Il s'agit d'un cas particulier d'extrusion, mais qui a pris une importance économique considérable du fait des tonnages de films en polyéthylène de haute, moyenne ou basse densité qu'il permet de réaliser.

Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs (Figure 7). Une certaine quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine

assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement. A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus.

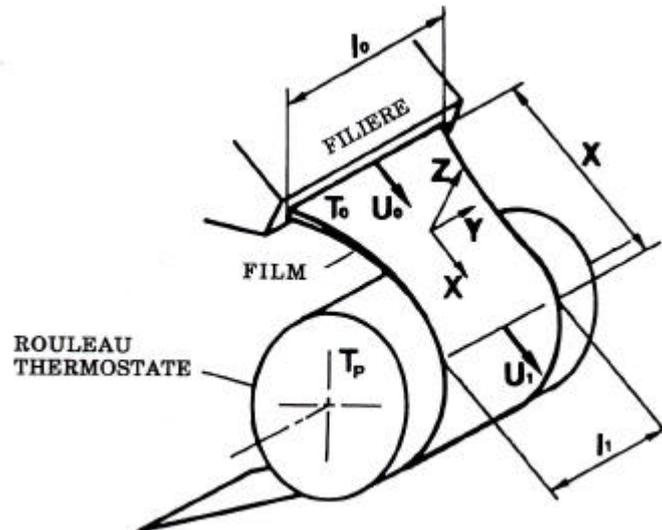


Figure 6 : Extrusion de film à plat ou procédé cast-film

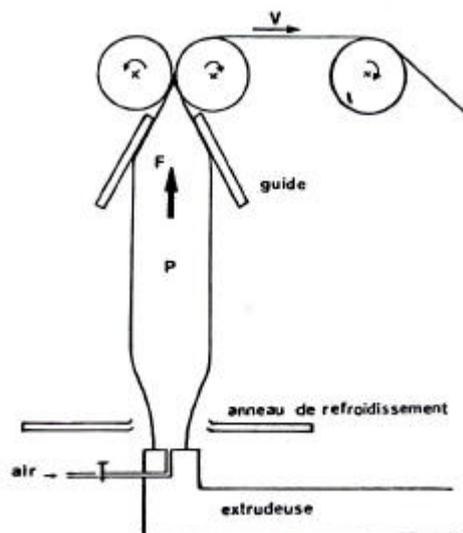


Figure 7 : Dispositif de soufflage de gaine

### 3.3 INJECTION

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. Les différentes phases du cycle d'injection se déroulent de la manière suivante (Figure 8) :

- Le polymère est fondu dans un dispositif vis-fourreau semblable à celui de l'extrudeuse monovis, mais dans lequel la vis possède une possibilité de mouvement supplémentaire.
- Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.
- Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de remplissage.
- Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique. Il est donc possible de compenser en partie la variation de volume spécifique du polymère en continuant à injecter du polymère liquide sous forte pression : c'est la phase de compactage.
- Une fois que le canal reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible. La pièce continue à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule.

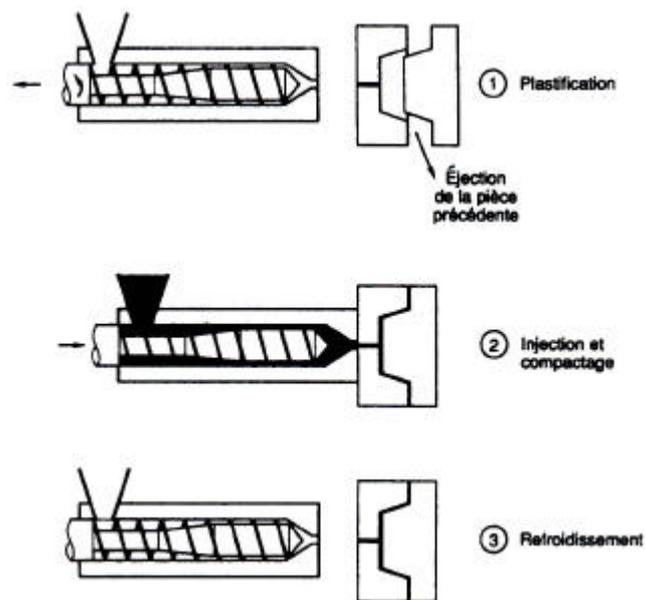


Figure 8 : Les différentes phases du cycle d'injection

### 3.4 SOUFFLAGE DE CORPS CREUX

Deux grands types de procédés sont actuellement utilisés :

#### 3.4.1 Extrusion-soufflage

Elle permet de fabriquer des bouteilles de lait, des flacons de détergents, des réservoirs d'essence. Un tube de polymère ou paraison est extrudé, pincé mécaniquement à sa partie basse, découpé dans sa partie haute, puis transféré dans un moule et soufflé (Figure 9a). La viscoélasticité du polymère, responsable d'une augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation, permet d'obtenir une épaisseur finale régulière. La température d'interface élevée entre le polymère et l'air permet d'effectuer ces opérations successives en série sans avoir à réchauffer le polymère. La température d'interface basse entre le polymère et l'acier du moule aboutit à une solidification instantanée de la pièce et autorise des cadences de fabrication élevées.

### 3.4.2 Injection-soufflage

Elle permet de fabriquer des bouteilles pourvues de bouchons et résistant à la pression : eau et boissons gazeuses, produits d'entretien, etc. Une préforme de polymère, généralement du PET, est injectée, réchauffée grâce à un chauffage infrarouge, puis transférée dans un moule et soumise simultanément à un étirage à l'aide d'une canne, et à un soufflage (Figure 9b).

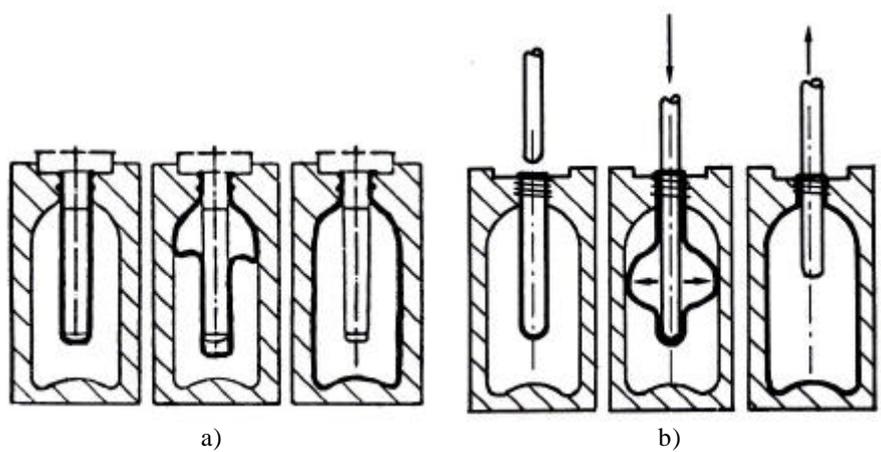


Figure 9 : Soufflage de corps creux : a) extrusion soufflage ; b) injection soufflage

### 3.5 FILAGE TEXTILE

Il existe une très grande variété de procédés de filage textile selon que l'on s'intéresse à des polymères fondus ou en solution, selon que le polymère est étiré et refroidi dans l'air sur une grande distance, ou selon qu'il est étiré dans l'air sur une courte distance puis refroidi dans l'eau. Le filage à haute vitesse, jusqu'à 5000 m/min, permet de réaliser la plupart des fils en polyamide et en polyester. Le polymère est filtré à la sortie de l'extrudeuse dans un « pack de filage », puis réparti sur une plaque filière qui peut comporter plusieurs centaines de trous de diamètre inférieur au millimètre. Les filaments sont étirés dans une soufflerie d'air à des taux d'étirage (rapport de la vitesse d'appel à la vitesse d'extrusion) supérieurs à 100, ensimés puis rassemblés en fibres, qui sont bobinées à vitesse constante. Ici, également, c'est la conjonction d'une forte viscoélasticité et d'une température d'interface élevée qui permet de réaliser des filaments très fins (diamètre final 10  $\mu\text{m}$ ), à très grande vitesse.

### 3.6 CALANDRAGE

C'est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée.

## 4 CONCLUSION

Le marché des polymères est dominé par les thermoplastiques de grande diffusion : PE, PP, PS, PVC. Aussi est-il intéressant, en conclusion, d'indiquer pour chaque famille de polymères le poids des différents procédés de mise en forme, directement lié à la nature des objets fabriqués.

Ainsi, pour le PEHD la consommation de l'année 1999 (608 kT) se répartit en corps creux (45 %), pièces injectées (21 %), films (18 %), et tubes ou gainages de câbles extrudés (13 %). Les PEBD (consommation 1999 839 kT) sont essentiellement dédiés à la fabrication de films (79 %).

Le PP (850 kT) est transformé principalement par injection (68 %). Les produits étirés (bandelettes, films, fibres) représentent 19 % de la consommation.

Le PS (295 kT) est transformé par extrusion (63 %), principalement pour l'emballage, et par injection (37 %).

Enfin, pour le PVC, il faut distinguer le PVC rigide (497 kT) et le PVC plastifié (283 kT). Le PVC rigide a connu une diminution spectaculaire de la fabrication de corps creux, en raison de son remplacement par le PET pour le conditionnement des eaux minérales. Environ 50 % du PVC plastifié est mis en forme par calandrage.

## 5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**J.F. Agassant et J.M. Haudin**, Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M. Carrega (ed.), *Les référentiels Dunod, Pratique des matériaux industriels*, sous-chapitre 2.3.2, Dunod, Paris (1991)

**J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent**, *La Mise en forme des matières plastiques*, 3ème édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1996)

**J.F. Agassant et J.M. Haudin**, Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M. Carrega et Coll., *Matériaux industriels. Matériaux polymères*, Dunod, Paris (2000)

*Etude de marché. Production et consommation des matières plastiques en France en 1999*, Plastiques & Elastomères Magazine, supplément au N° 52-5 (2000)