

Interreg

France-Wallonie-Vlaanderen



UNION EUROPÉENNE
EUROPESE UNIE

www.interreg-fwvl.eu

@InterregFWL

GoToS3

Elasto-Plast

CARACTERISATION D'ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES COMMERCIAUX

Julien CAYUELA, Bertrand DE BACKER

(MATERIA NOVA)

23/10/2018



Cofinanciering

met de steun van
west-vlaanderen
de gedreven provincie



Wallonie



AGENTSCHAP
INNOVEREN &
ONDERNEMEN

Projectleider
Chef de projet



Partners
Partenaires



Geassocieerde partners
Partenaires associés



Différentes thématiques de recherche définies:

Amélioration des propriétés des TPE commerciaux

Mélanges (Thermoplastique / TPE commercial) avec des fonctionnalités améliorées (résistance à l'impact, mémoire de forme,...)

Utilisation des TPE commerciaux à travers des applications nouvelles (impression 3D,...)

Caractérisation de TPE commerciaux

TPE commerciaux sélectionnés

GoToS3
Elasto-Plast

- PS-b-PI-b-PS (42A)
- PS-b-PIB-b-PS (45A)
- PS-b-PEP-b-PS (61A)
- PS-b-PEB-b-PS (70A)
- PS-b-PB-b-PS (74A)



KRATON® (KRATON)
Copolymères triblocs



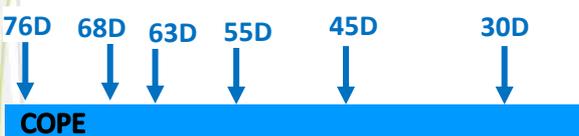
ENGAGE™ (DOW)
Copolymère (éthylène-butène) (50A)
Copolymère(éthylène-octène) (65A, 81A)



ELASTOPRENE® (GRUPO E ELASTORSA)
Compound PP + EPDM vulcanisé dynamiquement



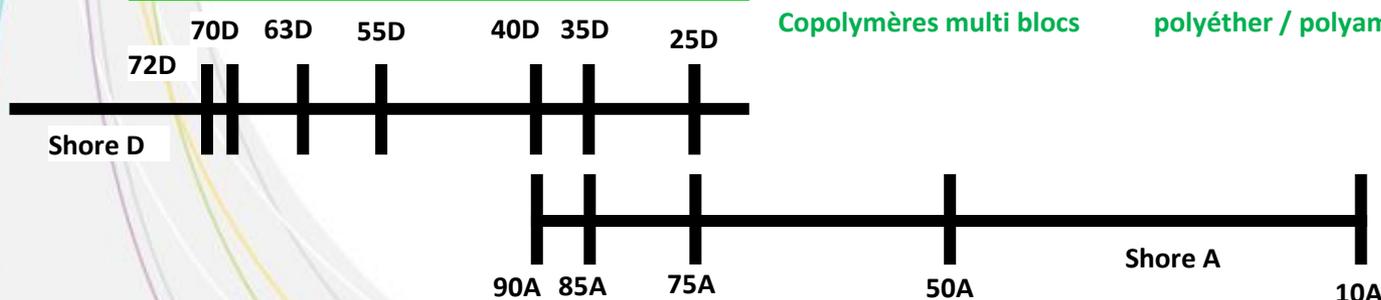
ELASTOLLAN® (BASF)
Copolymères multi blocs : polyester aliphatique / polyuréthane aromatique (MDI) + allongeur de chaînes



HYTREL® (DUPONT)
Copolymères multi blocs polyéther / polyester aromatique



PEBAX® (ARKEMA)
Copolymères multi blocs polyéther / polyamide 11 ou 12*

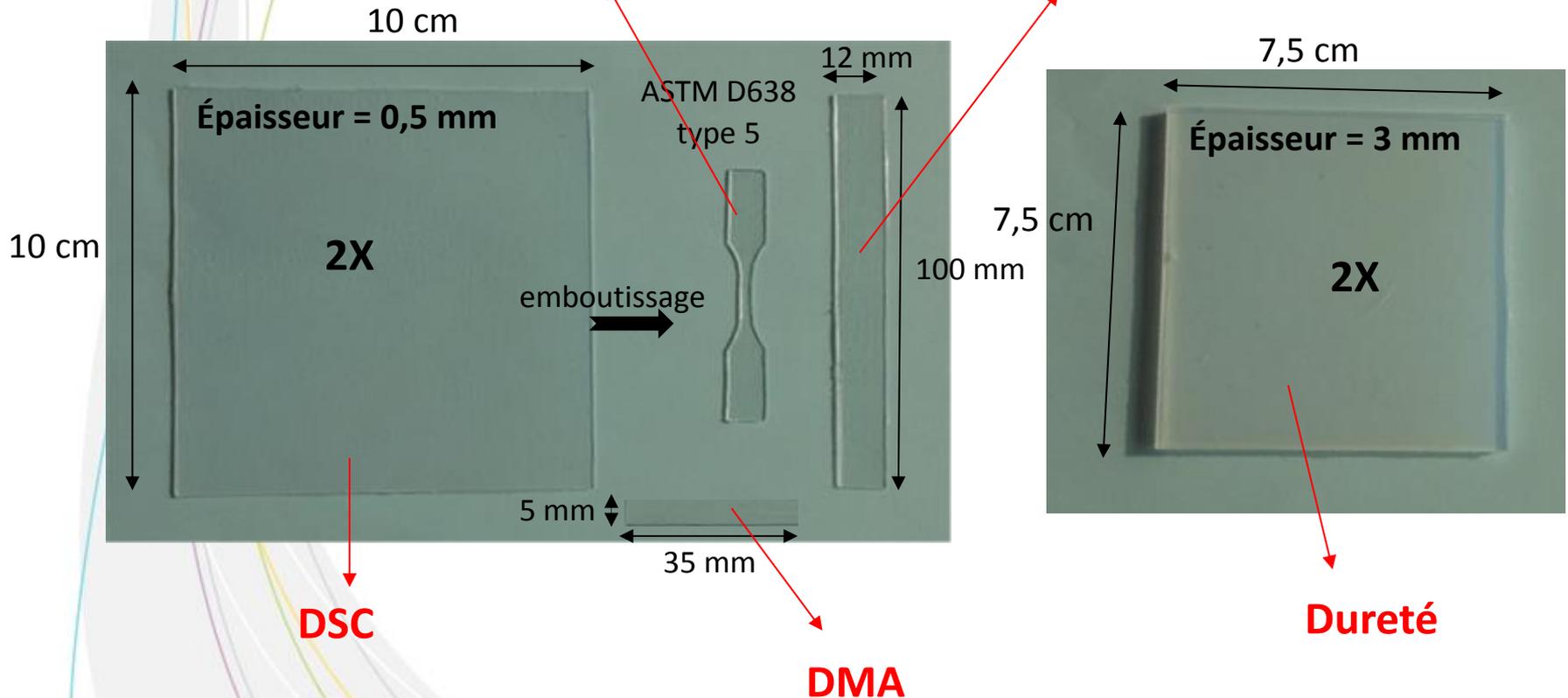


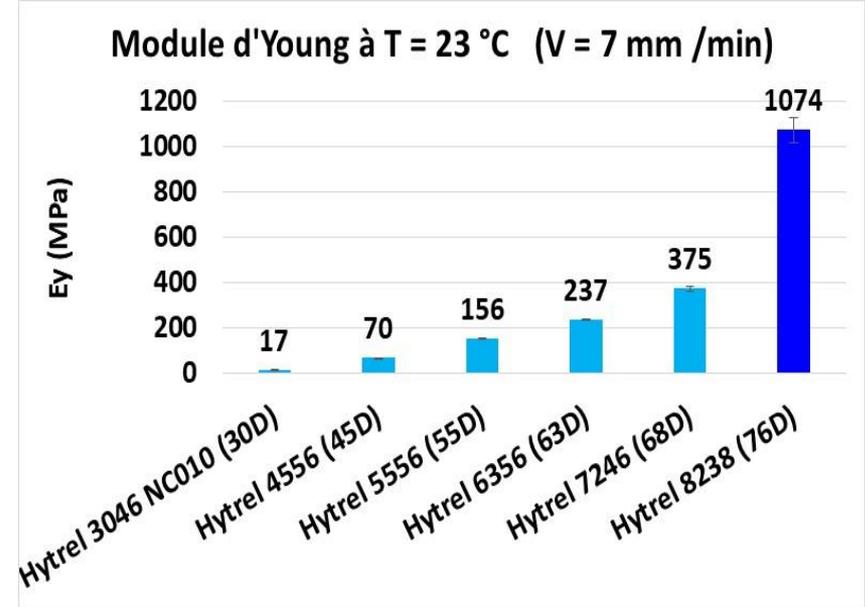
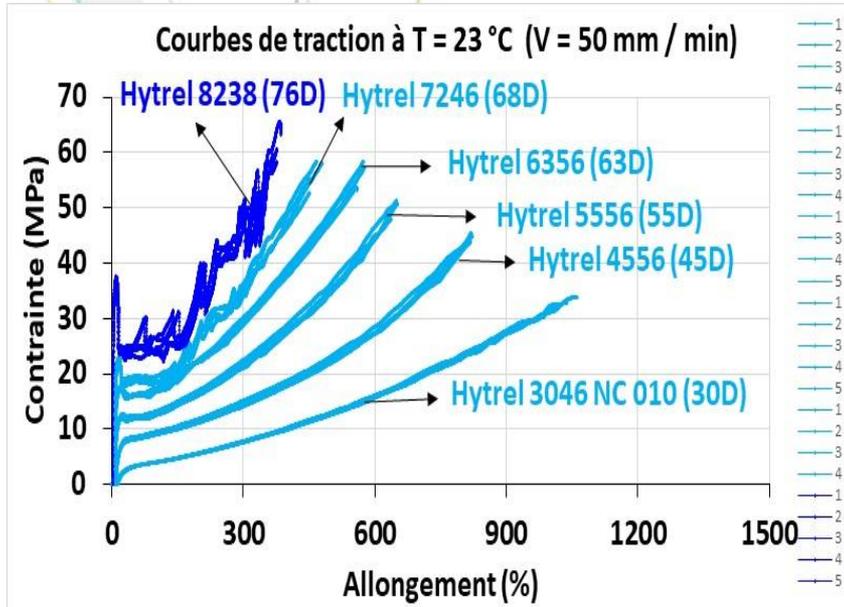
Mise en forme par pressage puis **caractérisation**

(**DSC** préalable pour déterminer la température de pressage)

**Traction: courbe
($v = 50 \text{ mm / min}$)**

**Traction: module d'Young
($v = 7 \text{ mm / min}$)**





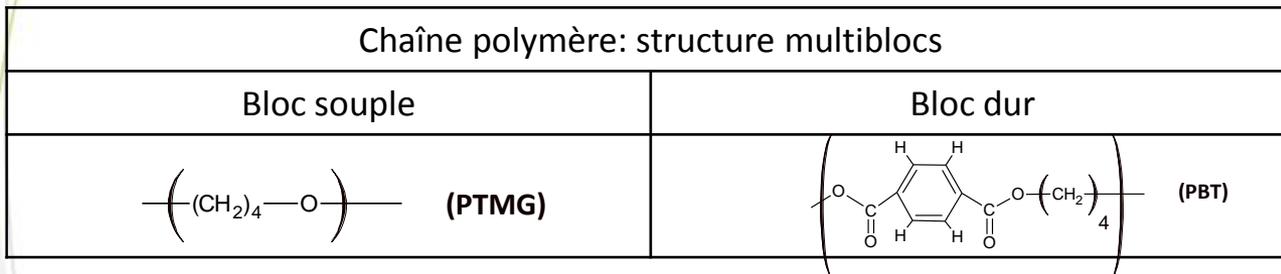
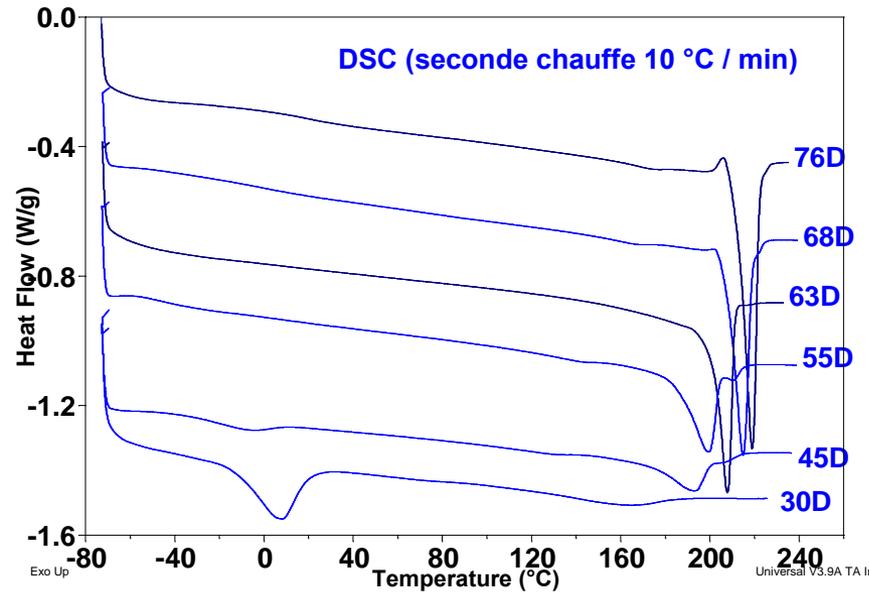
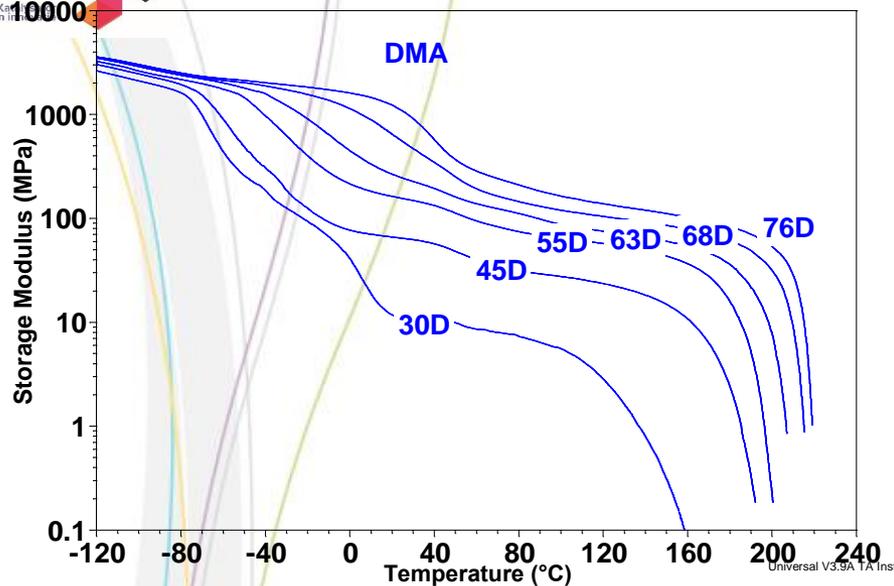
Au fur et à mesure que la dureté augmente, l'allongement à la rupture diminue et la contrainte à la rupture augmente

Grade le plus mou (30D): Allongement rupture = 1010 %, contrainte rupture = 32 MPa

Grade le plus dur (76D): Allongement rupture = 375 %, contrainte rupture = 60 MPa

Au fur et à mesure que la dureté augmente, le module d'Young augmente

Passage progressif d'un comportement caractéristique d'un élastomère à celui d'un matériau présentant un seuil de plasticité quand le pourcentage de séquence rigide croît.



DSC: présence de zones cristallines, liées à la cristallisation du PBT, dont la température de fusion augmente quand la dureté augmente.

Pour grade le plus mou (30D): température fusion = 160 °C

Pour grade le plus dur (76D): température fusion = 220 °C

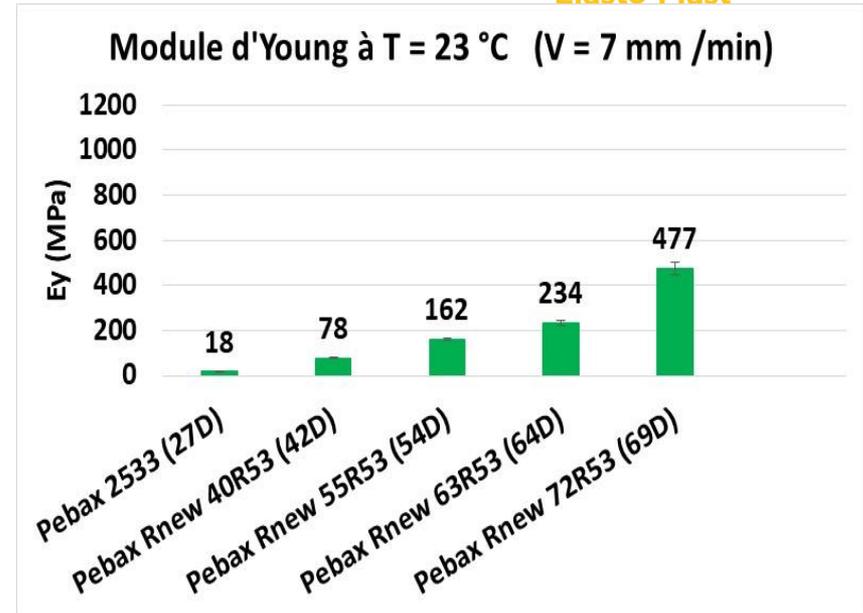
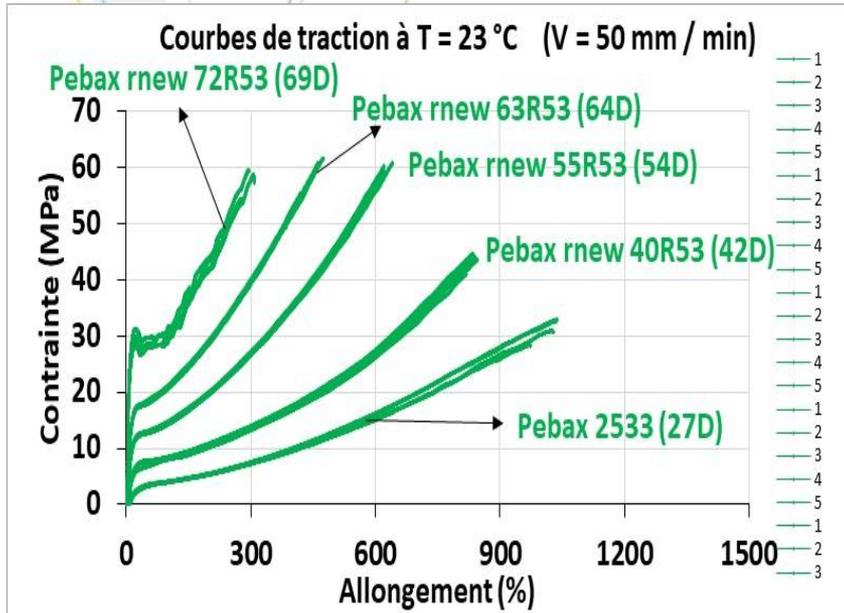
Les zones cristallines assurent la réticulation physique du matériau.

DMA: une seule température de transition vitreuse pour chaque grade

plateau caoutchoutique est décalé vers les hautes températures quand dureté augmente:

(20 °C ↔ 100 °C pour le grade le plus mou, 60 °C ↔ 185 °C pour le grade le plus dur)

module de conservation dans la zone caoutchoutique augmente quand dureté augmente



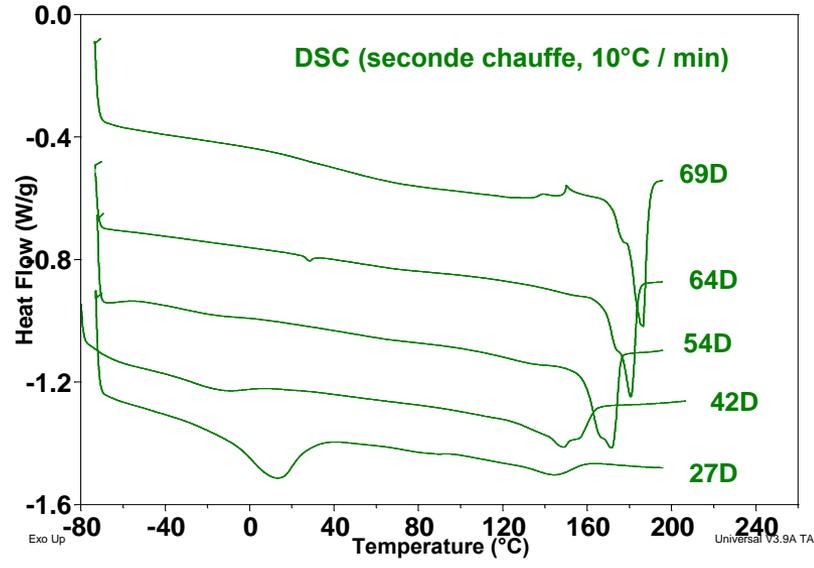
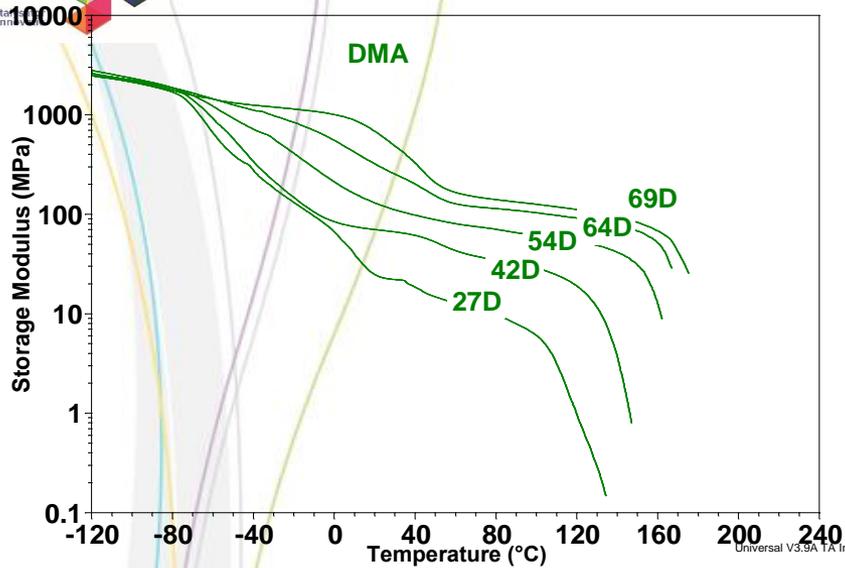
PEBAX et HYTREL : comportement semblable à quelques détails près. Seules les valeurs changent:

Allongement à la rupture : [277 % ↔ 1018 %]

Contrainte à la rupture : [31 MPa ↔ 58 MPa]

Module d'Young : [18 MPa ↔ 477 MPa]

Passage progressif d'un comportement caractéristique d'un élastomère à celui d'un matériau présentant un seuil de plasticité quand le pourcentage de séquence rigide croît.



Chaîne polymère: structure multiblocs	
Bloc souple	Bloc dur
$\left(\text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{O} \text{---} \right)$ (PTMG)	$\left(\text{---} \text{NH} \left(\text{CH}_2 \right)_{\substack{10 \\ \text{ou } 11}} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \right)$ (PA11 ou PA12)

Caractéristiques proches des produits HYTREL. Seules les valeurs changent.

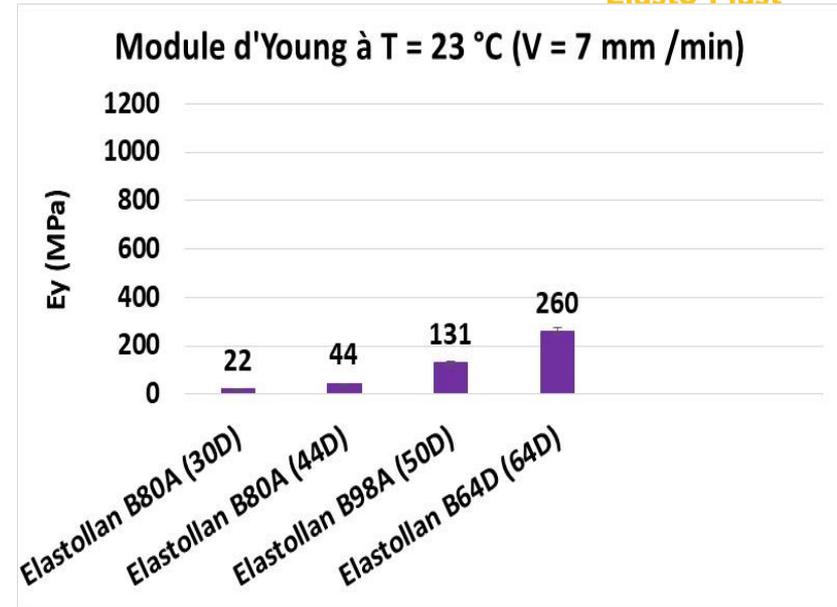
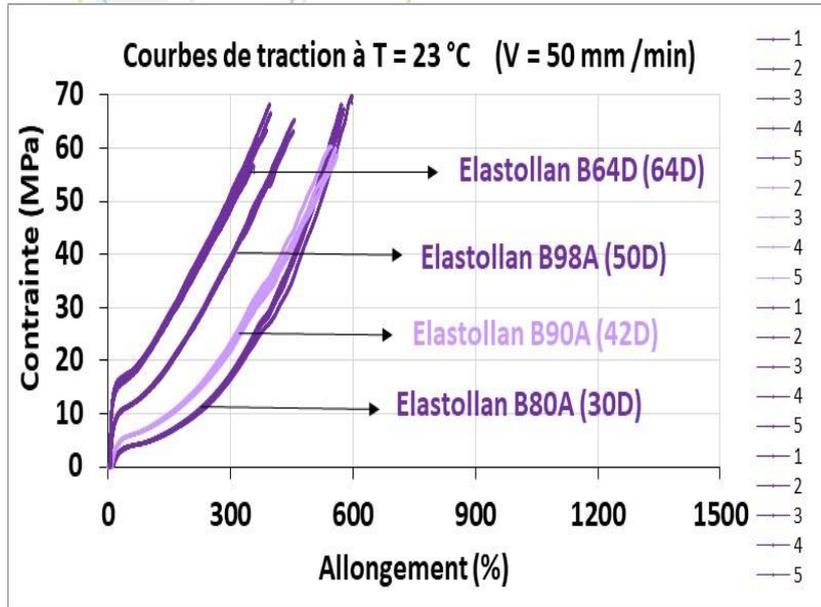
DSC: endotherme de fusion : [145°C ↔ 185°C], lié à la cristallisation des séquences PA.

un second endotherme (15 °C) pour le grade le plus mou comme (observé également dans gamme Hytel)

DMA: plage de température du plateau caoutchoutique: 20 °C ↔ 90 °C pour le grade le plus mou,

60 °C ↔ 150 °C pour le grade le plus dur.

plage de température moins élevé que pour les HYTREL



Comportement différent avec les ELASTOLLAN comparativement aux HYTREL et PEBAX

Allongements à la rupture plus faibles que ceux des HYTREL et PEBAX:

Pour les 2 grades ELASTOLLAN les plus mous (30D et 42D): 577% et 575%
Avec les HYTREL et PEBAX, pour les grades mous: 800% –et 1000%.

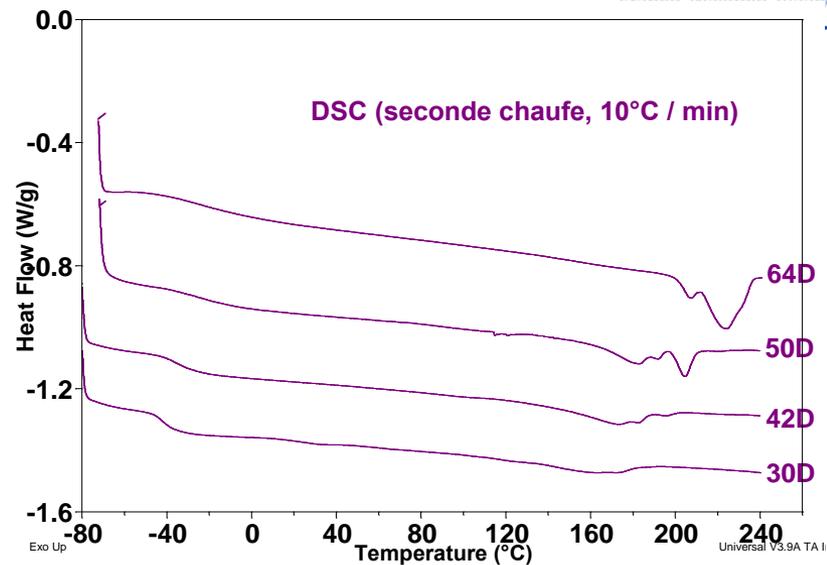
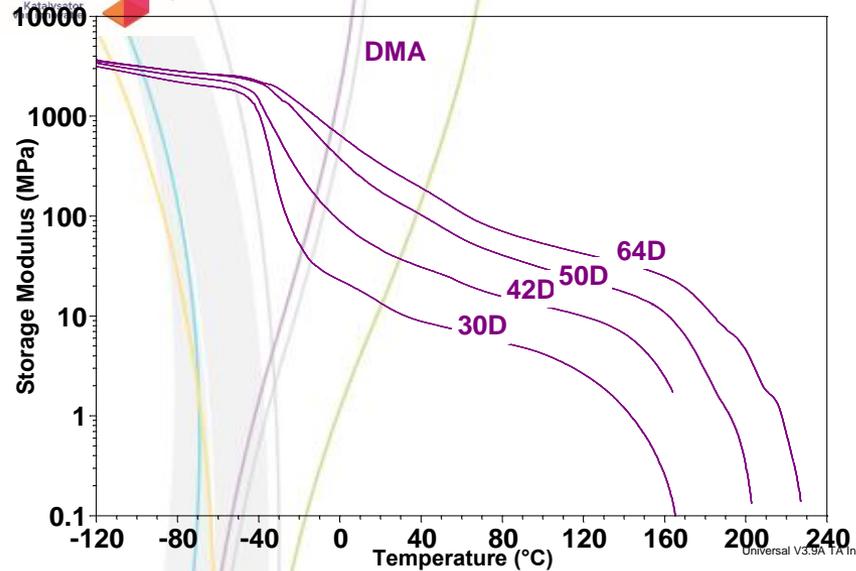
Accroissement rapide et important de la contrainte même pour les grades les plus mous:

Contraintes à la rupture > 59 MPa

Avec les HYTREL et PEBAX, pour les grades mous: 31 MPa ←→ 44 MPa

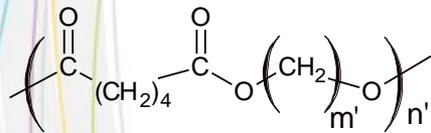
Le module d'Young augmente progressivement quand la dureté augmente:

Même ordre de grandeur avec les HYTREL et les PEBAX à dureté équivalente.



Chaîne polymère: structure multiblocs

Bloc souple



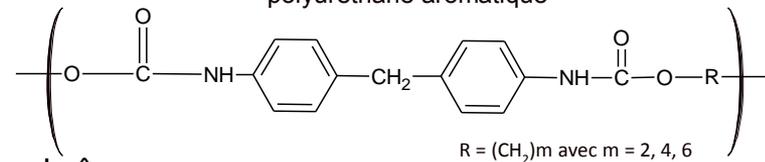
$m' = 2$ ou 4

polyester
aliphatique

+ allongeur de chaînes

Bloc dur

polyuréthane aromatique



$\text{R} = (\text{CH}_2)_m$ avec $m = 2, 4, 6$

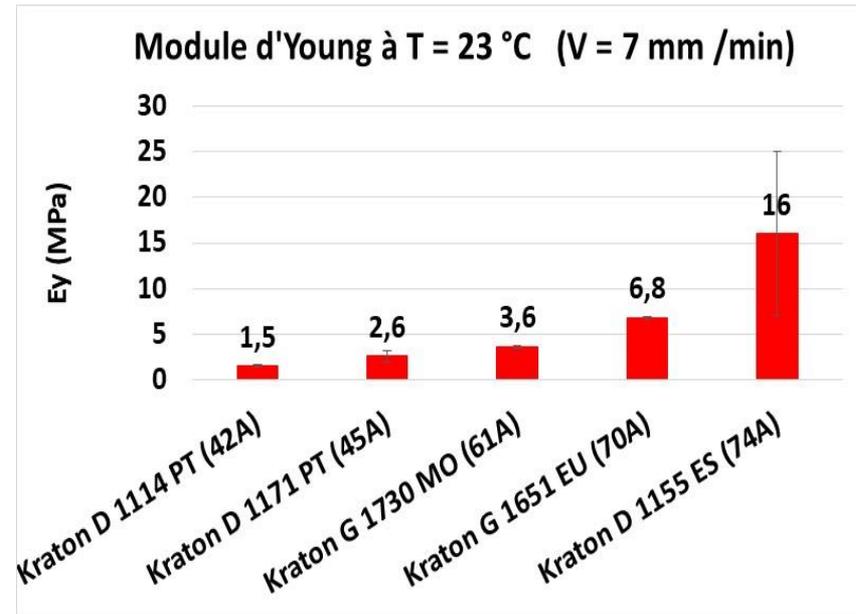
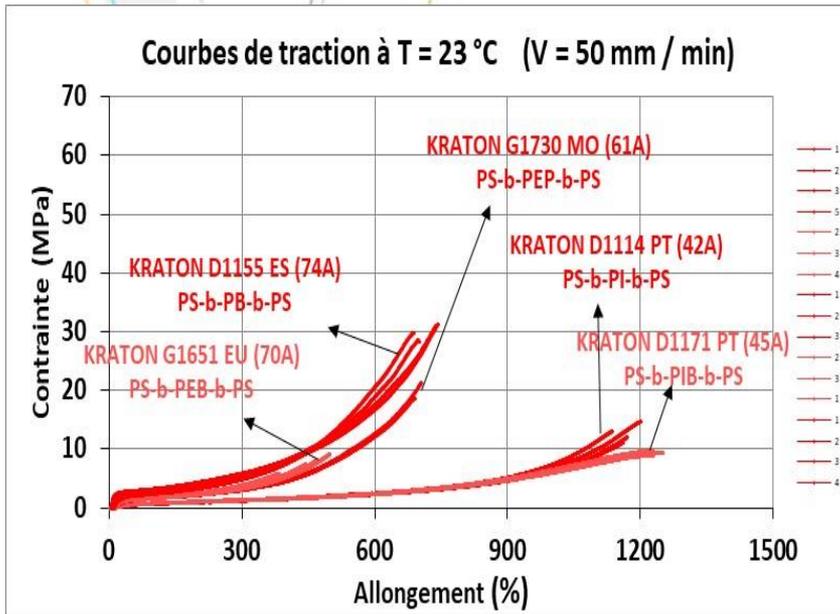
DSC: un endotherme de fusion pour chaque grade [160 °C - 220 °C] lié à la cristallisation des séquences PU. même plage de température de fusion que pour les HYTREL.

DMA: plateau caoutchoutique des ELASTOLLAN moins bien défini que celui des HYTREL et des PEBAX. plage de température du plateau caoutchoutique:

20 °C \leftrightarrow 90 °C pour le grade le plus mou,

60 °C \leftrightarrow 150 °C pour le grade le plus dur.

Une seule transition vitreuse par grade. Les Tg sont assez proches.



Changement d'échelle de dureté (échelle shore A): 42A \leftrightarrow 74A

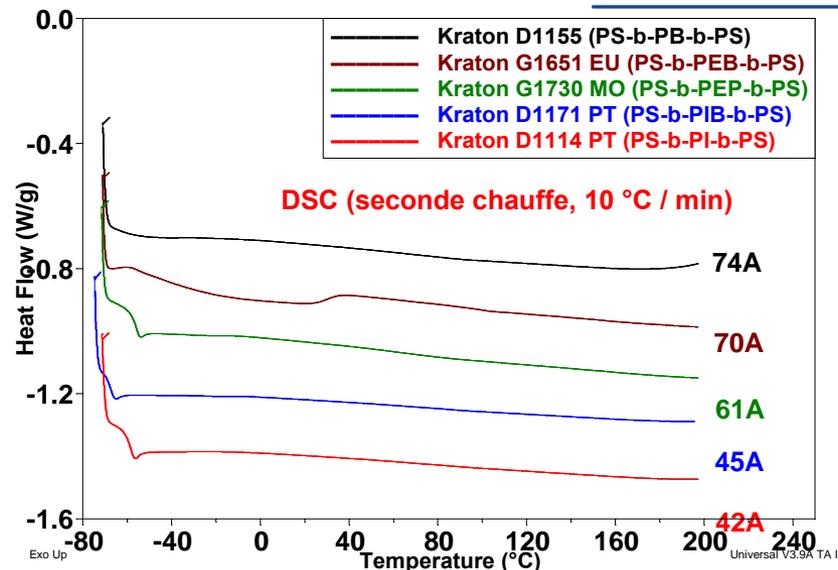
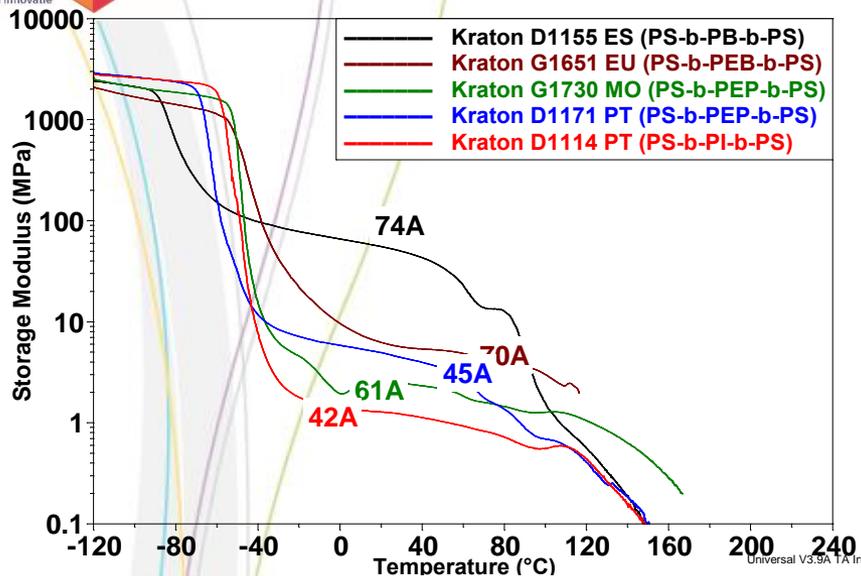
Module d'Young faibles:

1,5 MPa \leftrightarrow 16 MPa. Pour rappel, 17 \leftrightarrow 1074 MPa, pour grades HYTREL, PEBAX, ELASTOLLAN
Augmentation progressive du module d'Young quand la dureté augmente.

Contraintes à la rupture faibles : \leq 30 MPa

Allongements à la rupture:

2 grades (les plus mous, 42A et 45A) : allongements à la rupture importants (1170 % et 1200 %).
2 autres grades (moins mous, 70A et 74A) : allongements à la rupture proches de 700 %.
1 grade (61A) dont le moulage par compression n'est pas satisfaisant.

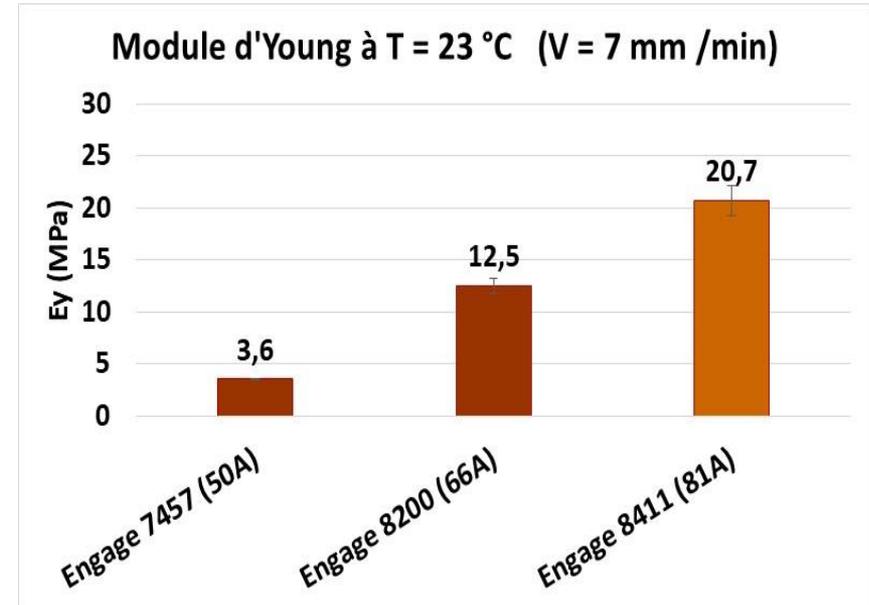
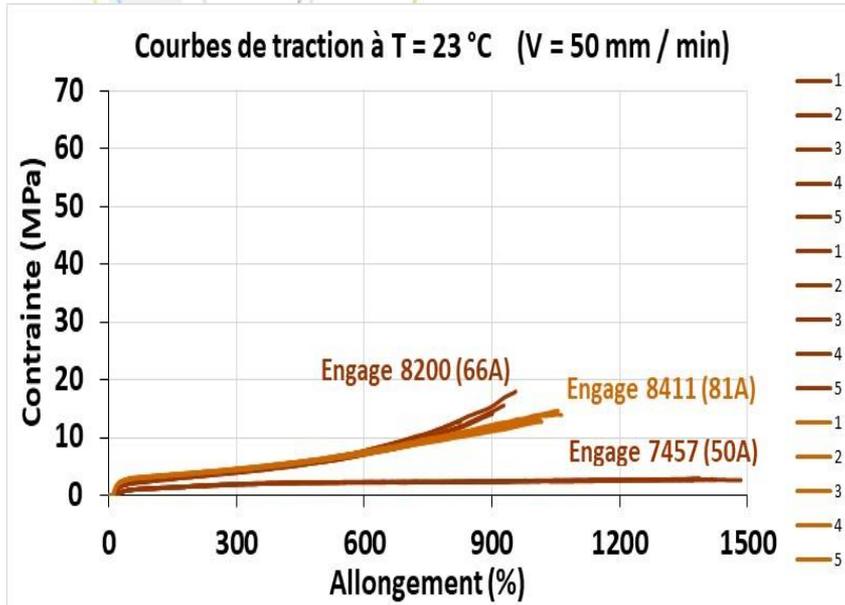


Chaîne polymère: structure triblocs		
	Bloc souple	Bloc dur
42A (wt% PS = 16,9)	Polyisoprène	<p>(PS)</p>
45A (wt% PS = 19)	Polyisobutylène	
61A (wt% PS = 18,5)	Poly(éthylène-propylène)	
70A (wt% PS = 30)	Poly(éthylène-butylène)	
74A (wt% PS = 39)	Polybutadiène	

DSC: pas de pics de fusion. → matériaux amorphes. Exception pour le 70A

DMA: plage de température du plateau caoutchoutique: -50 °C ↔ 100 °C

Résultats sur ENGAGE®

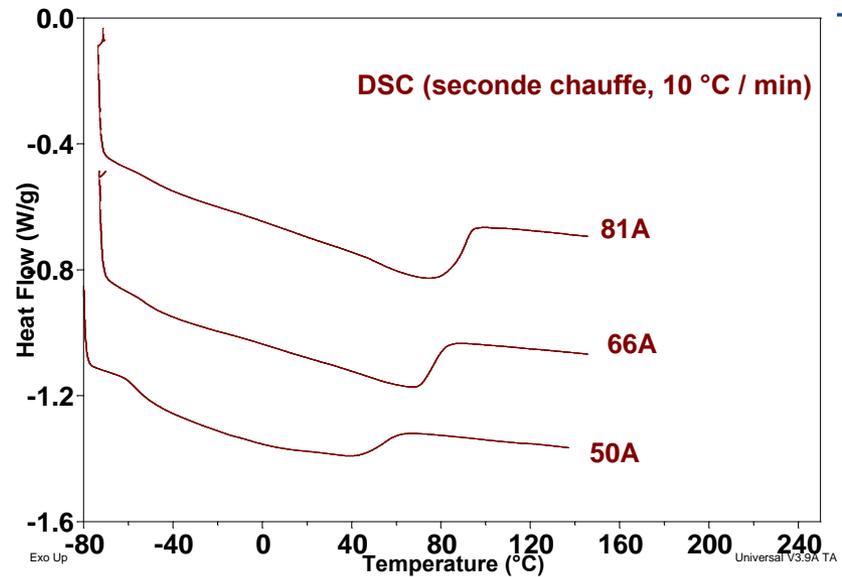
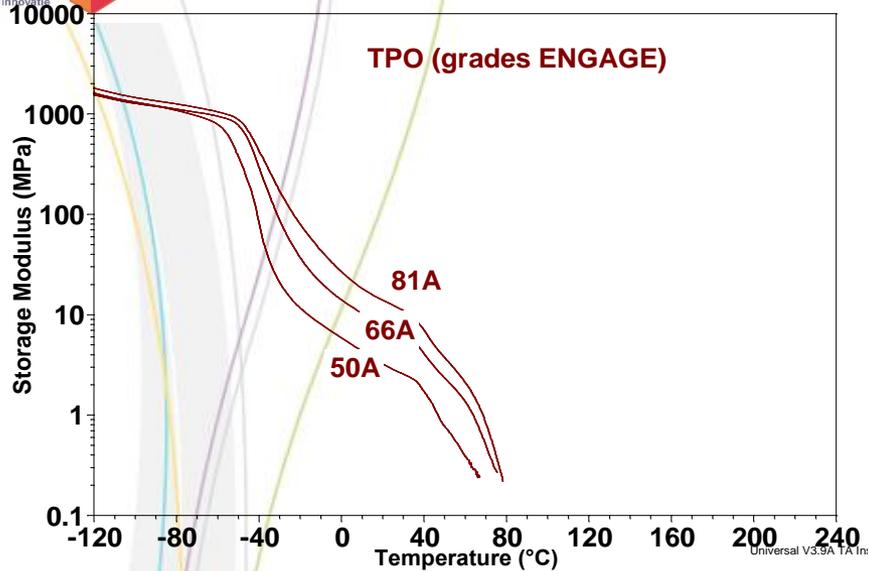


Avec le grade (50A):

- allongement à la rupture très important: **1425 %**
- contrainte très faible pendant tout le test

Pour l'ensemble des grades:

- faibles contraintes à la rupture: [3 MPa - 14 MPa]
- augmentation progressive du module d'Young quand la dureté augmente.

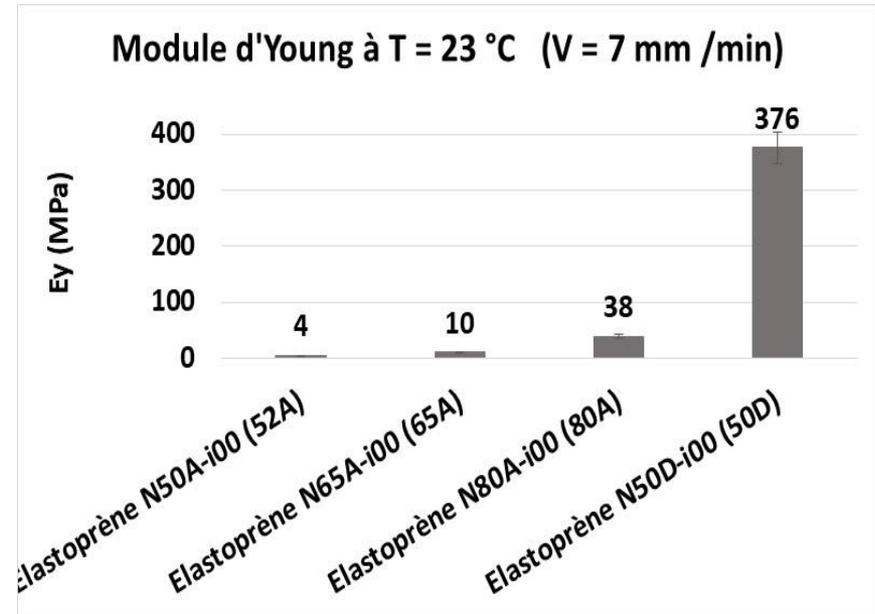
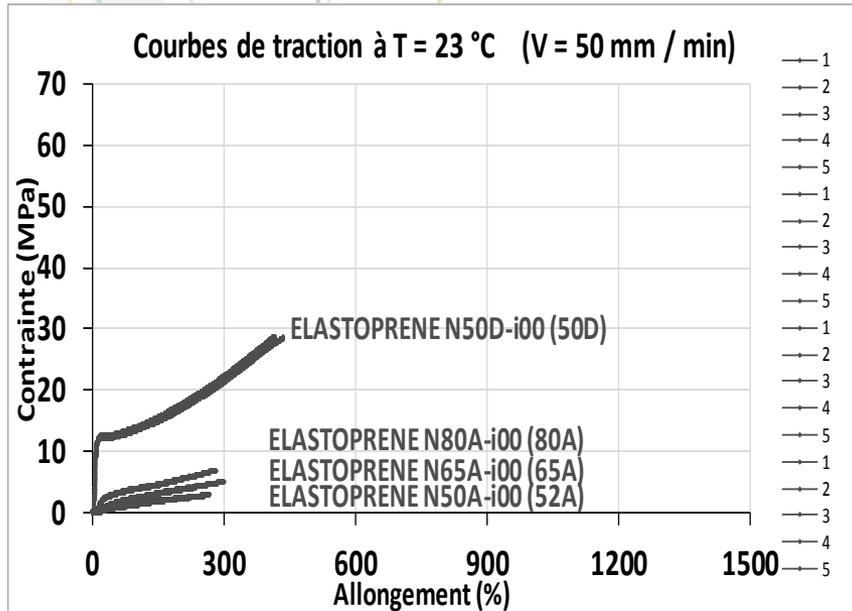


Copolymère (éthylène- α -oléfine) : chaîne PE avec branchements aliphatiques linéaires saturés courts ou longs
Le nombre et la nature des branchements vont permettre de moduler la cristallinité du matériau.
La cristallinité va permettre la réticulation physique du matériau.

DSC: endothermes de fusion, assez étalées, fusion terminée à 100 °C
→ mise en forme par pressage réalisée à T = 100 °C

DMA: zone d'utilisation : - 40 °C \leftrightarrow 60 °C max

Les produits ENGAGE sont de bons élastomères (allongement à la rupture important) mais seulement à température ambiante.



Allongements à la rupture faibles : 200 % \leftrightarrow 396 %. Disparité importante dans les résultats (\pm 43%).

Elastoprene mou (52A, 65A et 80A):

Faibles contraintes à la rupture : 2 MPa \leftrightarrow 5 MPa

Modules d'Young faibles : 4 MPa \leftrightarrow 38 MPa

Comportement typique d'un élastomère : absence d'un seuil de plasticité

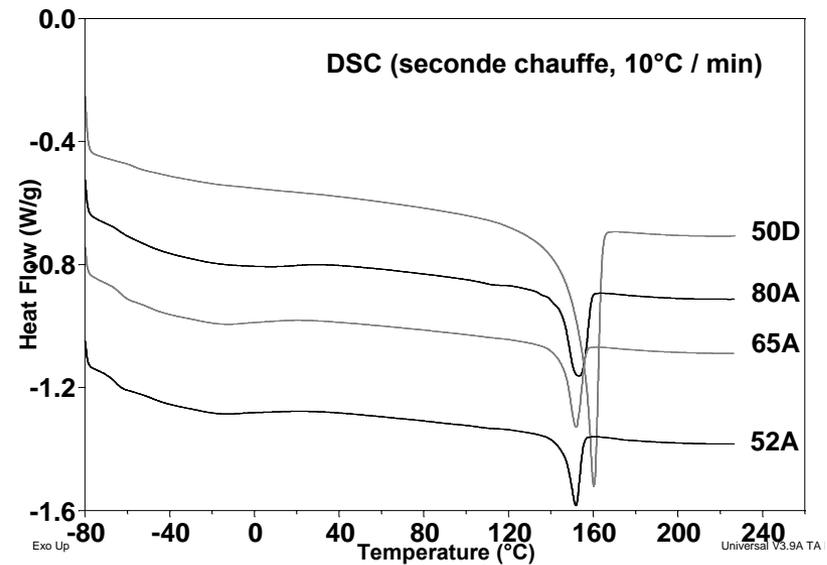
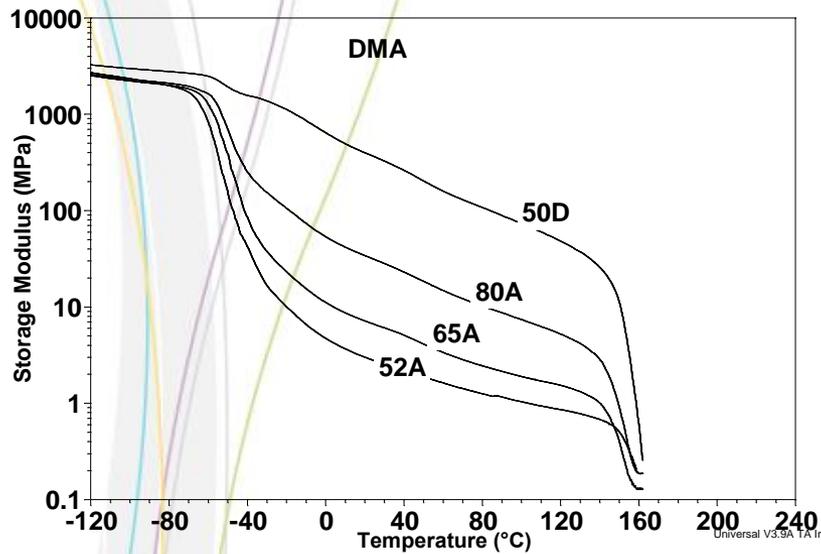
Elastoprene 'dur' (50D):

Contrainte à la rupture : 27 MPa

Module d'Young : 376 MPa

Présence d'un seuil de plasticité

Résultats sur ELASTOPRENE®



Elastoprène: polypropylène + dispersion de fines particules d'EPDM vulcanisé dynamiquement (dispersion et vulcanisation sont simultanées et sont réalisées sous fort cisaillement)

DSC: observation de l'endotherme de fusion du poly(propylène) (pic de fusion entre 151 °C et 160 °C).

DMA: vers 140 °C : fusion du polypropylène
 plage d'utilisation ≤ 140 °C

1- Mise en forme par pressage:

OK pour tous les TPE. Réserve sur les Elastoprene

Résultats souvent très proches des données des fournisseurs

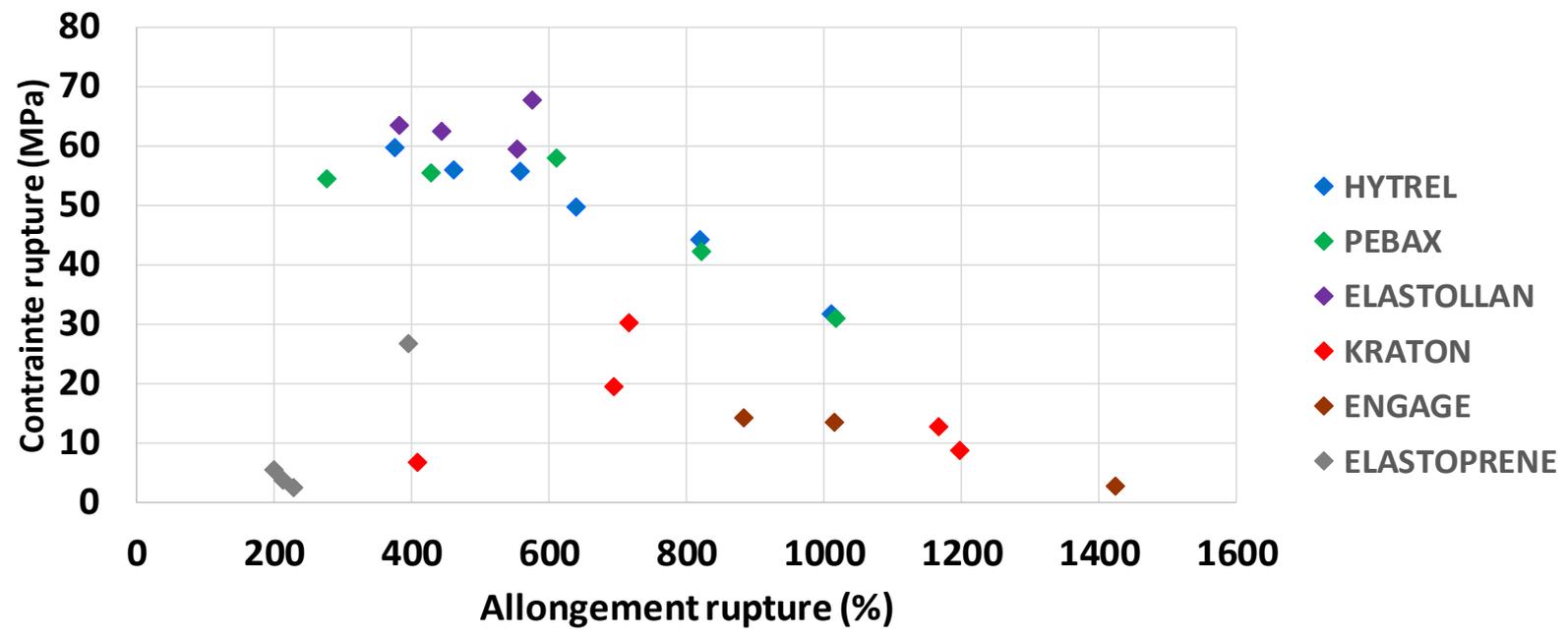
2- Dureté : bon indicateur de l'évolution du module d'Young (rigidité du matériau) dans une famille de produit

Analyse DMA : renseigne sur la plage d'utilisation en température des TPE et sur la rigidité de ceux-ci (Module de conservation).

Conclusion

3-

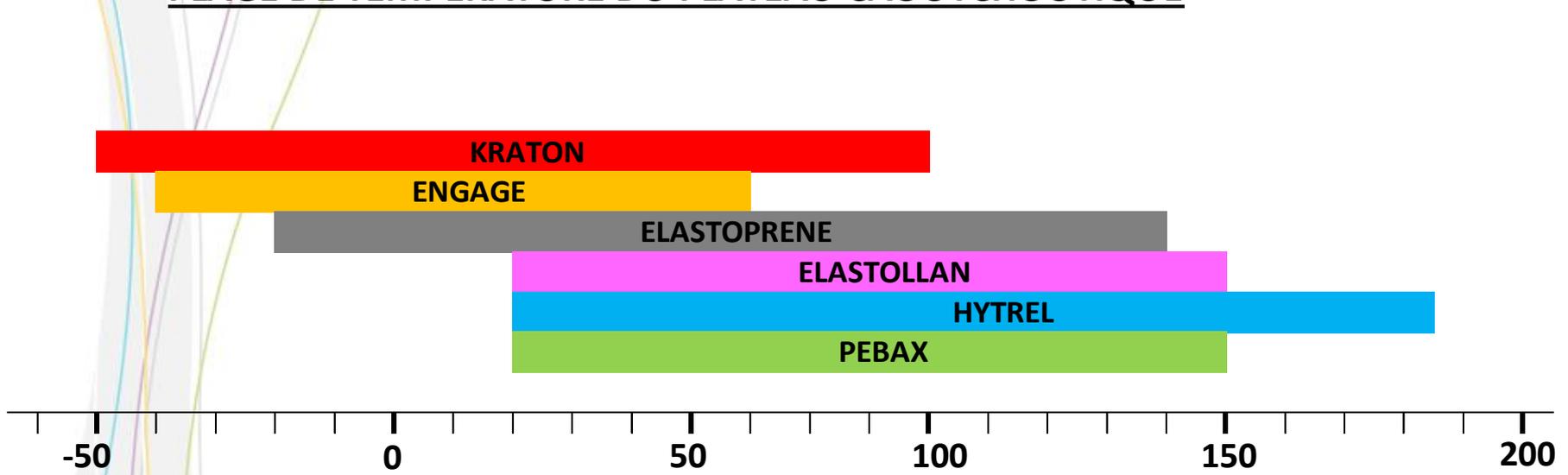
Allongement et contrainte à la rupture à T = 23 °C (V = 50 mm / min)



Conclusion

4-

PLAGE DE TEMPERATURE DU PLATEAU CAOUTCHOUTIQUE



Merci de votre attention

Projectleider

Chef de projet



Partners

Partenaires



Geassocieerde partners

Partenaires associés

