

## Chapitre IV

### Polymères : Une classe moderne des matériaux

#### IV.1. Introduction

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Que sont-elles au juste? Qu'ont-elles de particulier qui les rend différentes des métaux, des roches, des céramiques? Quelles qualités sont à l'origine de leur succès prodigieux? A quoi ressemblent-elles au niveau microscopique?

#### IV.2. Historique

##### IV.2.1. La science des polymères

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides.

##### IV.2.2. L'industrie des matières plastiques

Les matières plastiques sont des matériaux organiques de synthèse fondés sur l'emploi

des macromolécules (polymères). Les caoutchoucs sont aussi regroupés sous cette appellation. Matière plastique = résine de base + adjuvants + additifs. Cas du caoutchouc : vers 1839 l'Anglais Thomas Hancock et l'Américain Charles Goodyear découvrent le procédé de vulcanisation du caoutchouc en chauffant du caoutchouc naturel en présence de soufre. Le procédé industriel sera développé à partir de 1850. En dehors du caoutchouc, les premières matières plastiques sont apparues à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et existaient plutôt à l'échelle artisanale qu'industrielle. Parmi ces matériaux, on peut citer ceux d'origine naturelle comme le Celluloïd ou le nitrate de cellulose (coton-poudre ou fulmicoton, produit inflammable utilisé dans les canons). La Galalith, littéralement « pierre de lait », obtenue à partir de la caséine du lait, et utilisée en remplacement de la corne et de l'écaille dans la fabrication de peignes, de boutons... On trouve des brevets de fabrication de colle à base de caséine dès 1873 et déjà utilisée dans l'ancienne Égypte. De façon générale, les protéines peuvent être considérées comme des polymères naturels, car constituées d'enchaînement d'acides aminés. Feretti invente le Lannital ou fibre de lait (Brevet Feretti, 1935).

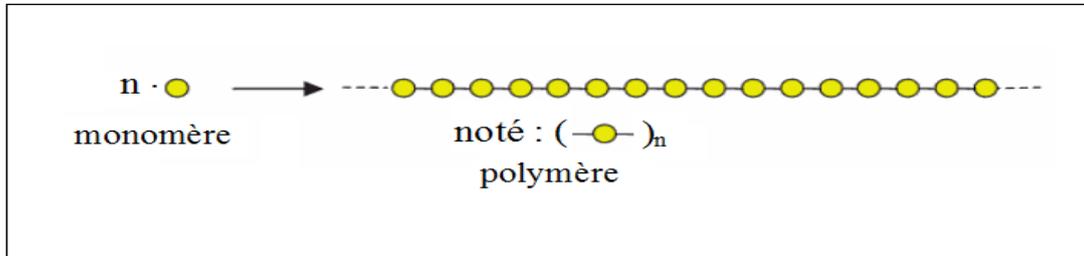
Le véritable essor de la chimie des matières plastique se fait à partir de 1920 par l'exploitation des résines formo-phénoliques (1909, Baekeland = Belge). C'est la naissance de la Bakélite. Il s'agit du premier polymère thermodurcissable entièrement synthétique et ouvre la voie aux résines à base de phénol.

De 1920 à 1940 se développent les résines « phénol/formol » ; l'acétate de cellulose remplace le celluloïd trop inflammable dans des applications type films photo ou cinématographique. Les premières matières thermoplastiques sont produites en grande quantité.

### **IV. 3. Définition d'un polymère**

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupe toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités).

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure1).



**Figure 1** : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre  $n$  est appelée « **degré de polymérisation** » ou « **indice de polymérisation** », pour des valeurs élevées de  $n$  ( $n > 100$ ), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le **degré de polymérisation** est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

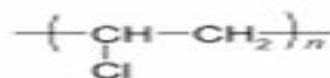
La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**.

## IV.4. Nomenclature des polymères

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) :

**Exemple :**

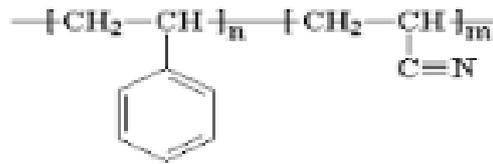
➤ poly (chlorure de vinyle).



Pour le copolymère, on utilise un unificateur pour décrire ce que l'on connaît de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné.

## Exemple :

- Poly (styrène-Co-acrylonitrile)



Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs,...etc.

## IV.5. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

### IV.5.1. Selon leur nature chimique

On distingue :

- **Polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

- **Polymères organiques**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiéne, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

- **Polymères mixtes**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ( $\sim 300^\circ\text{C}$  –  $350^\circ\text{C}$ ) comme les silicones.

### IV. 5.2. Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

- **Les polymères naturels**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

## Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel...

### ➤ Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

## Exemples :

- les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

## Les polymères synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

### IV.5.3. Selon leur domaine d'application

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

#### ✚ Les polymères de grande diffusion

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

#### ✚ Les polymères techniques

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille.

#### ✚ Les polymères spéciaux

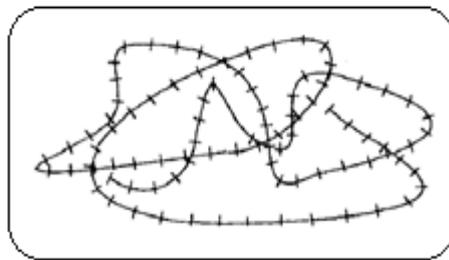
Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

## IV.5.4. Selon leur structure des chaines : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- **Polymères linéaires ou monodimensionnels**

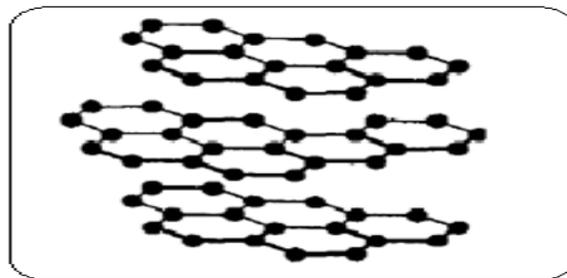
Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Figure 2) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molarité.



**Figure 2 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

- **Polymères bidimensionnels**

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire.ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure 3).



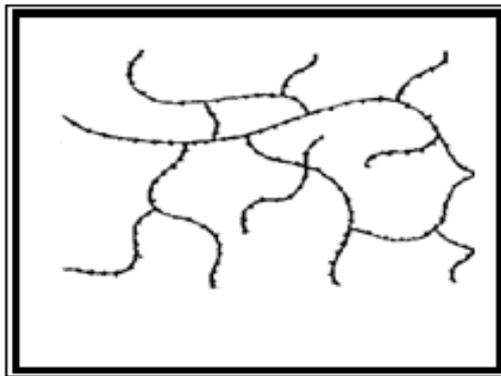
**Figure 3 :** Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite.

- **Polymères tridimensionnels**

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut être représenté sur la (figure 4).



**Figure 4 :** Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.

### III.5.5. Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

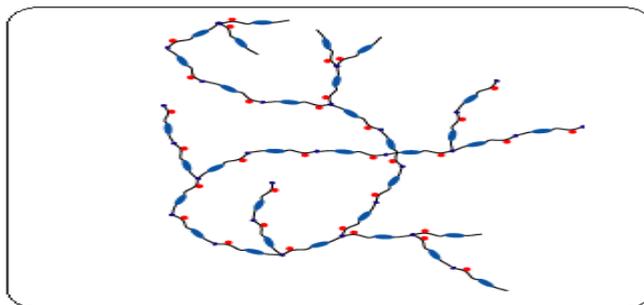
- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété

d'élasticité.

### A) Les thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. (Voir Figure 5).



**Figure 5 :** Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

### B) Les thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...).

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même

temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

### **C) les élastomères**

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

### **D) les élastomères thermoplastiques**

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

- une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple.

### **IV.5.6. Selon les usages technologiques**

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.

- Caoutchoucs naturels.

## IV. 5.7. Selon l'importance économique

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

## IV.6. Les microstructures des polymères seuls (homopolymères)

### Structures amorphes

#### ➤ Polymères thermoplastiques

**Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe :** Polyéthylène basse densité (PEBD), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Les macromolécules linéaires y sont entremêlées en pelote comme des nouilles (cuites!) dans un plat. On dit qu'elles sont en **désordre**, mais c'est là un point de vue qui dépend de la définition de l'ordre. On prendra comme définition générale de l'**ordre**, le fait de **pouvoir attribuer une règle d'arrangement, ou une organisation**. Dans la structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées sans aucune règle, de façon aléatoire. Mais cela donne quelque chose d'assez homogène.

En général, les polymères amorphes employés sans adjonction d'autres substances sont **transparents**. C'est le cas, par exemple des films de polyéthylène basse densité, des boîtiers en polyméthacrylate de méthyle, des bouteilles d'eau en polytéréphtalate d'éthylène (PET). Mais le caractère de transparence n'est pas systématique, et inversement, il n'est pas systématiquement relié au caractère amorphe dans la matière.

Il suffit de citer l'exemple d'un **crystal de quartz**.

### ➤ **Polymères thermodurcissables**

**Les thermodurcissables sont généralement amorphes**, par exemple les résines polyépoxydes. En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points.

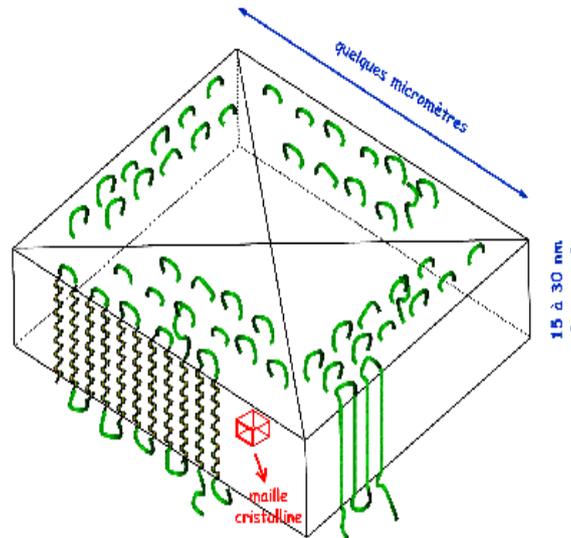
### ➤ **Élastomères**

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des **caoutchoucs** tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de vitrification est en-dessous de la température ambiante de sorte qu'ils restent souples.

Les macromolécules sont emmêlées en pelote, et de plus elles sont reliées de façon assez lâche par des nœuds dont la nature varie selon les types d'élastomères. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent. Le rôle des nœuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

### ✚ **Structures semi-cristallines**

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les **polymères thermoplastiques**, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules: **les cristallites et les sphérolites**. Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (figure 6). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est que l'une des directions d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même.



**Figure 6 :** Schéma d'un cristal de polyéthylène

Cependant, ces cristaux ne sont pas parfaits. Cela ne veut pas dire qu'ils sont mauvais, mais qu'au regard de notre définition de l'ordre, ils souffrent de défauts aux règles.

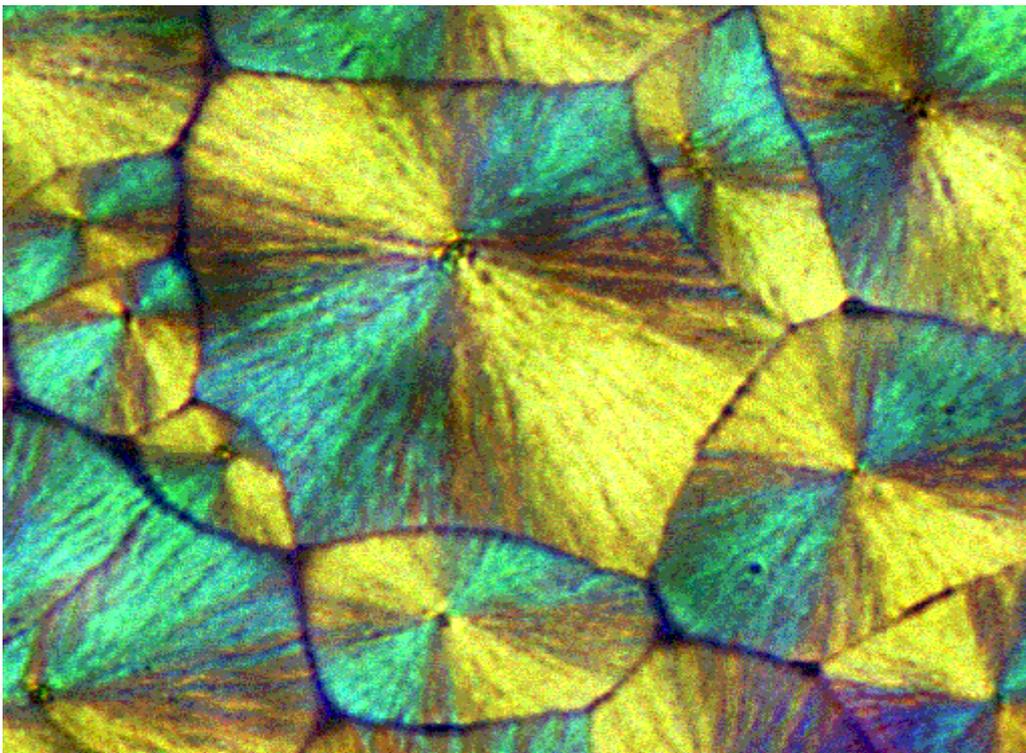
Par exemple, les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles, ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres. Il s'ensuit que **les cristaux ne se développent qu'à des tailles très limitées**, inférieures au micromètre. C'est ce qu'on nomme **crystallites**. Les matériaux en polyéthylène et autres thermoplastiques sont constitués de cristallites enrobés de matière amorphe (figure 7). Ils sont dits **semi-cristallins**.



**Figure 7 :** Cristallites dans du polyéther-éther-cétone

### ➤ Les sphérolites

Dans certaines conditions favorables de cristallisation, les cristaux ont la liberté de se développer à des tailles beaucoup plus grandes, plusieurs micromètres, et sont visibles au microscope optique (figure 8). On découvre que leur croissance s'est effectuée de façon radiale. Pour cette raison, on les nomme des **sphérolites**. La structure en sphérolites est particulièrement belle. Cependant, dans les matériaux industriels, il est préférable que les sphérolites restent petits, sinon le matériau est fragile.



**Figure 8** : Sphérolites dans du polysulfure de phénylène

### ✓ Les conditions de la cristallisation

Le polyéthylène cristallin dont il a été question ci-dessus est un polyéthylène haute densité (PEHD) dont les molécules sont parfaitement linéaires. Si par contre les chaînes sont ramifiées, elles ne s'empilent pas en cristallites. On a affaire à un polyéthylène basse densité (PEBD) amorphe.

Certains matériaux comme le polytéraphthalate d'éthylène (PET) sont amorphes ou partiellement cristallins selon le mode de fabrication. Même s'il a une bonne tendance

à cristalliser lorsqu'on le refroidit à partir de son état fondu, il a besoin de temps pour s'organiser. Un brusque refroidissement (une trempe) le solidifie à l'état amorphe.

### ➤ Les fibres

Les fibres naturelles sont connues et employées depuis longtemps en tant que fils textiles et cordages, par exemple le coton, le lin et le chanvre. Leur caractéristique est d'avoir une forme extrêmement allongée dans un sens, et une section toute petite. Elles sont exploitées pour leur teneur mécanique dans le sens de la longueur. Cette propriété provient d'un constituant, la **cellulose**, polymère naturel du glucose. La **soie**, la **laine** sont d'autres exemples de fibres naturelles.

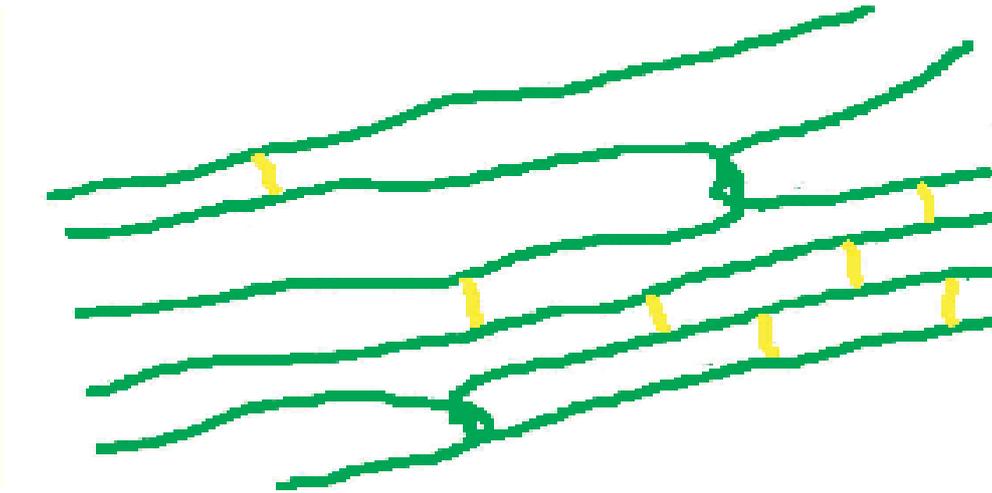
Les polymères synthétiques ont également conquis le domaine des fibres. Le **nylon** (un polyamide) a été l'un des premiers polymères synthétiques. Les fibres synthétiques ont une longueur pratiquement aussi grande que l'on veut, et sont appelées des filaments. Leur diamètre est très petit, environ 50 à 10  $\mu\text{m}$ , et même moins de 10  $\mu\text{m}$  dans le cas des microfibrilles. Les filaments sont assemblés en fils (figure 9).



**Figure 9** : Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres

Les microstructures des fibres sont de toutes sortes. Elles peuvent être amorphes (fibres transparentes en polyméthacrylate de méthyle pour l'optique, fil de pêche en

polyamide), quelquefois semi-cristallines. Mais souvent, les molécules s'étirent parallèlement à l'axe de fibre. C'est dans cette configuration que la fibre possède la meilleure résistance à la traction. De cette façon, on peut fabriquer des fibres ultra-résistantes. A condition toutefois que ces molécules soient solidaires. Cela est réalisé par des enchevêtrements ou par des liaisons hydrogène comme dans le cas du Kevlar, un polyaramide (figure 10).



**Figure 10 :** Dans une fibre à haute résistance, les molécules (en vert) sont parallèles et sont reliées par des nœuds ou par des liaisons hydrogène (en jaune)

### ➤ Les polymères cristaux-liquides ou mésomorphes

Les cristaux liquides sont des substances qui lorsqu'on les chauffe, passent par des structures intermédiaires entre le cristal à réseau périodique bien ordonné dans trois directions et le liquide complètement désordonné. Dans ces états, ils tiennent à la fois du liquide et du cristal. Ces structures résultent de la forme non-sphérique de leurs molécules qui s'empilent comme des allumettes, des assiettes, les cartes d'un jeu de cartes ou encore des hélices. Ce sont ces mêmes cristaux liquides qui se cachent dans les écrans numériques sous le sigle LCD. Les cristaux plastiques ont par contre des molécules quasi-sphériques et ils représentent une autre façon d'inventer un ordre intermédiaire, dû à la mobilité rotationnelle de leurs molécules.

Les molécules des cristaux-liquides ne sont pas isotropes (leur forme n'a pas d'orientation privilégiée). Elles ont une forme rigide qui possède une **orientation privilégiée**. Elles sont par exemple allongées sous forme de bâtonnets. Ces bâtonnets

ont tendance à s'empiler côte à côte, parallèlement les uns aux autres. Par rapport aux structures amorphe et cristalline, **un ordre d'orientation** a été introduit, une anisotropie dans la structure.

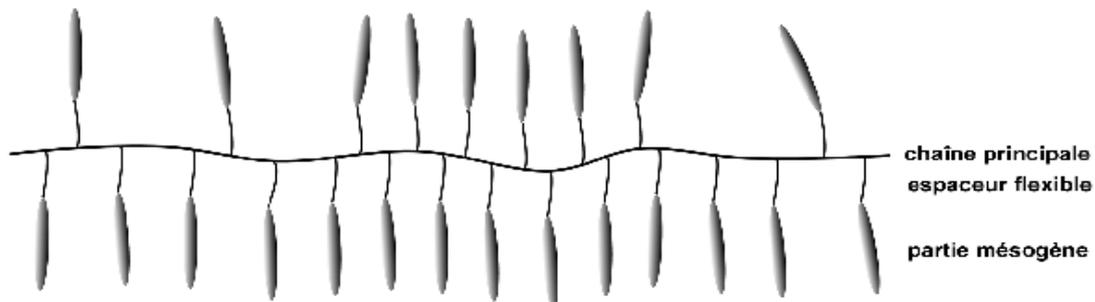
Dans ce cas, les bâtonnets rigides sont les monomères reliés de façon linéaire dans une même chaîne (figure 11).

Une autre façon d'introduire les bâtonnets rigides dans une macromolécule est de les attacher comme pendentifs le long d'une chaîne flexible (figure 12). On obtient des polymères cristaux-liquides en peigne. Ils adoptent naturellement une structure en couches constituées par les "dents" du peigne.

**Figure 11** : Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire



**Figure12** : Macromolécule de polymère cristal-liquide en peigne.



### IV. 7. Les microstructures des polymères associés

Afin d'améliorer ou d'adapter les caractéristiques des polymères, on leur ajoute ou on leur associe d'autres substances: additifs chimiques, minéraux, gaz, fibres de renforts, autres polymères.

#### ➤ *Les additifs*

Dans les polymères, on ajoute systématiquement des substances chimiques appelées additifs destinées à modifier leurs caractéristiques: dureté, aspect (agents gonflants),

couleur (pigments), résistance chimique (agents antioxydants).

Les **plastifiants** favorisent leur mise en forme en les rendant plus souples, ou plus coulants lorsqu'ils sont chauffés.

Le **polychlorure de vinyle** (PVC) est un produit rigide et dur employé par exemple pour la fabrication de tuyaux. Si on lui ajoute un plastifiant, il devient souple et sert à la fabrication de toiles cirées.

### ➤ *Les mousses de polymères*

Les mousses sont obtenues en incorporant des **microbulles** de gaz à l'intérieur du polymère. Deux exemples connus de mousses de polymères sont les matelas-mousses en polyuréthane et le polystyrène expansé. Le premier est intéressant pour sa souplesse (ameublement) et le second pour ses propriétés d'isolation (bâtiment) ou sa capacité à amortir les chocs (emballages).

### ➤ *Les polymères renforcés ou composites*

Afin de renforcer un polymère, on peut le parsemer de diverses substances soit sous forme de **particules**, soit sous forme de **fibres**. On dit que le polymère constitue la **matrice** et qu'il est chargé ou renforcé de particules ou de fibres.

Le **polypropylène** dont sont faites les tables et chaises de jardin contient des **particules de talc** qui augmentent sa rigidité, sa résistance à la chaleur, sa tenue à la lumière, et diminuent le coût des matières premières. Dans les **composites dentaires**, les charges sont des **particules de silice**, dont l'intérêt est de diminuer le retrait lors de la polymérisation et d'augmenter la compatibilité du matériau avec les tissus vivants. Les **élastomères** des pneus sont chargés de **noir de carbone**.

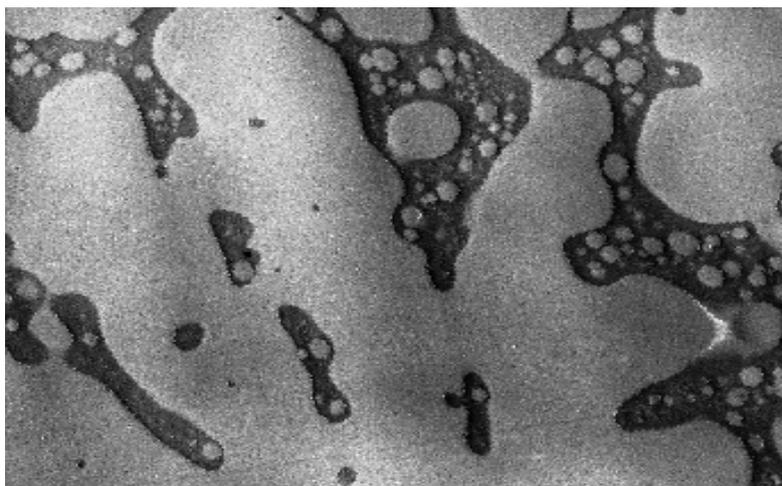
Pour obtenir de hautes performances mécaniques, il vaut mieux renforcer les matrices par des **fibres longues** disposées de façon régulière et ordonnée. Ce sont des fibres minérales telles que **fibres de verre ou de carbone**, **fibres polymères** (polyaramides, polyesters aromatiques, polyéthylène) ou **fibres végétales** (lin, chanvre). Elles sont disposées en **tissus** orientés à une ou deux dimensions, ou tressées en trois

dimensions.

Les matrices sont choisies en fonction de leur tenue à la chaleur. Les plus résistantes sont les thermodurcissables comme les polyesters insaturés et les polyépoxydes, mais les thermoplastiques ont l'avantage d'être stockés et mis en œuvre plus facilement, d'être recyclables, et certains peuvent résister à de hautes températures de l'ordre de 250°C (polytéréphtalate d'éthylène, polyparaphénylène). La qualité d'un composite dépend de la qualité de l'imprégnation des fibres par la matrice.

### ➤ Les mélanges de polymères

Le polystyrène est un polymère très employé, transparent et rigide, mais cassant. Un bon moyen de remédier à cette faiblesse vis-à-vis des chocs est de lui incorporer un autre polymère absorbant les chocs, un élastomère appelé polybutadiène. On aboutit à un matériau différent, opaque, macroscopiquement homogène, le **polystyrène-choc**. Le polybutadiène, en proportion de quelques pour cent, est **dispersé sous forme de gouttelettes** de quelques micromètres de diamètre. On fait souvent appel aux mélanges pour associer diverses sortes de polymères, quoiqu'**il ne soit pas facile de mélanger deux polymères différents**. Ils ont tendance à vouloir se séparer. Il faut leur appliquer un brassage énergique et leur ajouter des émulsifiants pour obtenir un mélange homogène. Cependant au niveau microscopique, les deux polymères restent distincts, ainsi qu'on peut le constater en microscopie électronique (figure 13).



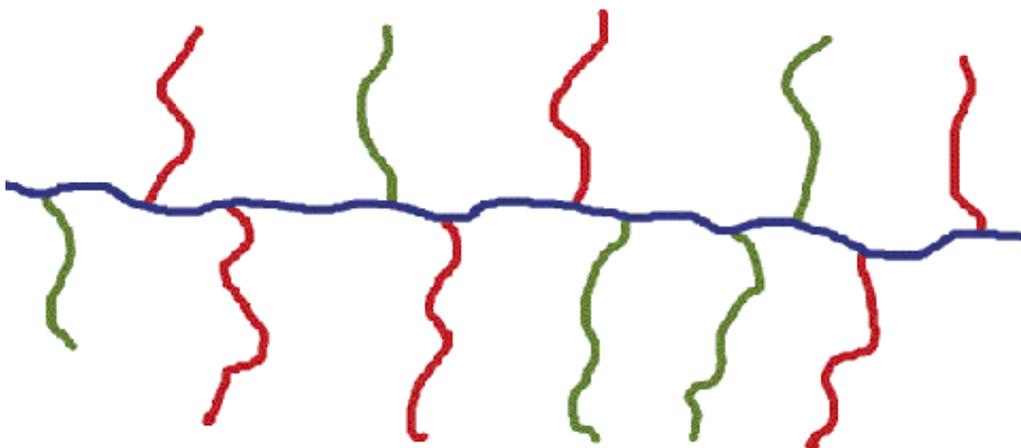
**Figure 13** : Mélange d'un thermoplastique et d'une résine polyépoxyde

### ➤ Les copolymères

Pour éviter que deux polymères différents ne se séparent trop fortement comme dans un mélange, on peut **associer chimiquement leurs monomères au sein d'une même molécule**. Le procédé est plus élaboré qu'un mélange et les produits obtenus sont employés dans des applications plus techniques.

Par exemple, la molécule peut comporter à la fois de l'éthylène et du propylène. On a un copolymère éthylène - propylène. Il y a plusieurs types d'assemblages possibles dans une molécule:

- si les monomères sont disposés en blocs, chaque bloc étant composé d'un seul type de monomères (**copolymère à blocs**), le copolymère présente les qualités de ses deux composants: l'éthylène apporte au polypropylène une meilleure tenue au froid. En général, le nombre de blocs est limité à deux ou trois. Les blocs sont associés en ligne, en étoile ou en peigne (figure 14)
- si les monomères sont disposés au hasard (**copolymère statistique**), la molécule perd sa régularité et sa capacité à cristalliser. Le copolymère statistique d'éthylène - propylène est amorphe et plus souple que le polypropylène.



**Figure 14 :** Molécule de copolymère en peigne à trois composants.

## ➤ Les élastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques sont à la fois une classe particulière d'élastomères et une classe particulière de copolymères à blocs. Dans un copolymère à blocs linéaire, si l'un des monomères est **rigide** (exemple le styrène), et l'autre **souple** (exemple isoprène ou butadiène), les blocs rigides des différentes chaînes moléculaires ont tendance à s'assembler en nœuds d'ancrage. Si l'on tire sur cette molécule, les nœuds agissent comme points de rappel. On a un élastomère. Mais comme les molécules sont linéaires, elles ont la faculté de se séparer sous l'effet de la chaleur. Le copolymère est donc thermoplastique, avec les avantages que cela représente.

## IV.7. Synthèse des polymères

2 types de réactions de polymérisation :

- La polymérisation par étapes : les macromolécules formées par réactions par étape, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (mono, di, tri, tétra, etc -mère).
- La polymérisation en chaîne : un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.

### I) La polymérisation par étapes

Polymères formés par réactions successives entre 2 fonctions chimiques (X, Y,...) portées par des molécules comportant au moins 2 fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur, elles s'arrêtent quand on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé. Exemples : polyesters, polyamides (nylon), polyuréthanes, résines époxydes, phénoplastes

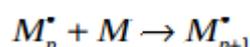
Polymérisations par étapes, 2 types :

- polycondensation : élimination d'une petite molécule à chaque étape, comme une molécule d'eau.

- polyaddition : les monomères réagissent sans perte de molécules

## II) La polymérisation en chaîne

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle  $M_n \bullet_n$  une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le point indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne. L'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

1. L'initiation (ou amorçage)
2. La propagation (ou croissance)
3. La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- la polymérisation radicalaire.
- la polymérisation ionique.

## IV.8. Les techniques de polymérisation

➤ **Polymérisation en masse** Ex : PS cristal, PEbd, PMMA, PVC...

Monomère pur auquel l'initiateur est ajouté directement (il y est donc soluble). Le contrôle de la réaction est délicat : contrôle difficile de la

température. Pour contrôler  $T^{\circ}\text{C}$  et degré de polymérisation on effectue la polymérisation en 2 étapes : prépolymérisation jusqu'à 30-40% de la conversion puis polymérisation finale dans un réacteur adapté au contrôle thermique. En polycondensation, on chauffe beaucoup (200-300°C), on utilise un vide partiel pour éliminer les réactifs parasites (et déplacer l'équilibre) ou on travaille sous gaz inerte à pression atmosphérique (éviter les transferts). Quelques exemples de polycondensation à 25°C avec des composés très réactifs : R-CO-Cl ; diisocyanates....

### ➤ **Polymérisation en solution**

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Intéressant quand le solvant du monomère est non solvant du polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation). C'est un procédé industriel utilisé quand il n'y a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère) : c'est le cas des colles et peintures. Ex. radicalaire PAN, PVAc, Esters acycliques..., Ex. polycondensation PC, PU.

### ➤ **Polymérisation en suspension**

Très utilisée pour la radicalaire. Le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant. Le monomère est dispersé (10-25%) dans le non solvant (comme l'eau) sous vive agitation. La taille des gouttelettes est contrôlée soigneusement par ajustement de paramètres tels que la concentration, la vitesse d'agitation, l'utilisation d'adjuvants... On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. Compte tenu de la dispersion, les échanges thermiques entre le liquide et les parois du réacteur sont bons. En fin de réaction, le polymère est récupéré sous forme de perles lavées et séchées. Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes), efficacité moindre car l'amorceur est détruit. Exemples : PVC (70% de la production), PS expansé, PMMA, PAN, PVAc, polyisoprène.

### ➤ **Polymérisation en émulsion**

Par rapport à la polymérisation en suspension, la polymérisation se fait par l'intermédiaire de micelles et d'un agent émulsifiant (savon). - Les molécules de tensioactif se rassemblent en micelles (~5 nm) et on obtient une suspension

de micelles dans l'eau.

Lorsque l'on ajoute le monomère hydrophobe, il se répartit d'une part dans les micelles (qui gonflent), et d'autre part dans l'eau où il forme de grosses gouttelettes de monomères ( $\sim 10 \mu\text{m} = 10000 \text{ nm}$  soit 2000 fois plus) qui s'entourent de molécules de tensioactifs. - L'initiateur de la polymérisation soluble dans l'eau se décompose et produit des radicaux libres  $R\bullet$ , dans la phase aqueuse. Ceux-ci se localisent sur les micelles qui abaissent la tension superficielle. - La réaction démarre sur les centres actifs et se poursuit dans les micelles. Les monomères sont transférés par diffusion à travers l'eau du réservoir que forment les gouttelettes vers les micelles, lieu de la polymérisation. La vitesse de réaction devient nulle quand tous les monomères des gouttelettes sont consommés.

### ➤ **Polymérisation en phase gazeuse**

Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé. Les particules de catalyseur sont en suspension dans le courant gazeux. Il se produit alors des réactions comme dans la polymérisation en masse. Cette méthode utilisée pour le PP et le PEHD a permis des réductions d'investissements intéressants.

### **Conclusion**

Les polymérisations par étapes (polyaddition et polycondensation) ont plutôt lieu en masse ou en solution, la chaleur de réaction étant faible. En revanche, les réactions de polymérisation en chaînes par radicaux libres (polymérisations radicalaires) se déroulent plutôt en suspension ou en émulsion. Les polymérisations en chaîne ioniques (polymérisations ioniques) ont plutôt réalisées en solution organique puisque l'eau désamorce les initiateurs.

## **IV.9. Mise en forme des polymères**

Les matières plastiques thermoplastiques se ramollissent au chauffage : elles sont utilisées sous forme de poudre ou de granulés que l'on fond. On ajoute souvent des agents de moulage, des stabilisants, des colorants, des plastifiants...La répartition homogène de ces additifs se fait par des mélangeurs (à cylindre par exemple). La mise en œuvre pour obtenir les formes désirées est réalisée par extrusion, moulage par injection,

thermoformage, moulage avec soufflage, ou encore moulage avec compression. Le calandrage permet de faire des feuilles ou des plaques. Pour les polymères thermodurcissables, le chauffage, la mise en forme et la polymérisation provoquant la synthèse et le durcissement du polymère, ont lieu simultanément ; le moulage en compression est très souvent utilisé. Les élastomères sont mis en œuvre de façon similaire au thermodurcissables : on chauffe et on comprime dans un moule un mélange d'élastomère et d'agent de vulcanisation (réticulation) On peut produire des fibres de polymères en forçant le polymère fondu ou en solution à traverser de filières (petits trous). Les fibres formées sont torsadées pour faire un fil puis tissés pour faire une étoffe. On peut produire des mousses en générant des bulles (CO<sub>2</sub>) au sein du polymère fondu ou de la résine en train de polymériser lors de sa fabrication.

### ➤ **L'extrusion**

C'est une technique de transformation continue, rapide et peu coûteuse ; elle est très répandue. Elle permet à partir de granulés ou de poudre de polymère, la fabrication de tubes et autres profilés, de feuilles, de rubans, de tiges, de plaques, de gaines etc... Des granulés de polymère sont chauffés et comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse le plastique vers un outillage appelé filière. La visse tasse et mélange le polymère qui se fluidifie à l'approche de l'extrémité chaude du fût. Là, il est poussé à travers la filière puis refroidi pour garder la forme transformée.

### ➤ **Le 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.

### ➤ **Le thermoformage**

Le thermoformage consiste à chauffer une feuille, ou une plaque, à une température permettant sa déformation dans un moule dont elle épouse la forme par action d'une

différence de pression entre ses deux faces. Après refroidissement, on obtient l'objet désiré. La mise en forme s'effectue généralement par une pression d'air sur la feuille, ou une dépression d'air sous cette dernière, souvent assistée mécaniquement par un poinçon. C'est un procédé de transformation « basse pression », qui impose de faibles contraintes à la feuille. Les matériaux ne peuvent donc être formés que lorsque leurs propriétés mécaniques ont chuté, dans la zone du plateau caoutchoutique pour les polymères amorphes et dans la zone de la température de fusion pour les semi-cristallins.

### ➤ **Le moulage par compression**

C'est la plus ancienne technique de transformation appliquée dès les années 20 au thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). La méthode consiste à presser directement la matière dans l'empreinte d'un moule à chaud. Le moule est composé de 2 parties : le poinçon (partie supérieure) et la matrice (partie inférieure). Le cycle de production est long.

## **IV.10. Propriétés des polymères**

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

### **IV.10.1 Propriétés physiques des polymères**

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

## IV.10.2. Propriétés thermiques

### IV.10.2.1. La température :

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Thermoplastiques et thermodurcissables sont soumis au phénomène de **vitrification**. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques.

### IV.10.3. Propriétés mécaniques.

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très **plastiques**, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthane (polyuréthane) ...

### IV.10.4. Autres propriétés

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications:

### ✓ Leurs propriétés optiques

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

### ✓ Leurs propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme **isolants électriques**, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des **polymères conducteurs**, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de **s'orienter sous l'effet d'un champ électrique**. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent.

### ✓ Leurs propriétés de protection physique et chimique

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses:

**Imperméabilité** aux liquides et aux gaz, **résistance chimique** aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc.

**Toutes les propriétés décrites sont directement reliées à la nature chimique des molécules et à la microstructure du matériau.**

## IV.11. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du 20<sup>ème</sup> siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau 1).

## LES MATERIAUX DE LA CIVILISATION

---

**Tableau 1** : Les domaines d'application des polymères.

<b>Domaines</b>	<b>Exemples</b>
<b>Le secteur de la construction</b>	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
<b>Industrie de l'emballage</b>	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
<b>Médecine et santé</b>	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
<b>Articles ménagers</b>	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
<b>Matériel électrique et électronique et les communications</b>	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
<b>Industrie automobile</b>	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
<b>Industrie textile</b>	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
<b>Dans le domaine agricole</b>	Colles, vernis, mousses.
<b>Sports-loisirs</b>	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
<b>Industrie chimique</b>	Tuyauterie, cuves, revêtements.
<b>Le domaine alimentaire</b>	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à oeufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
<b>Le matériel de maison</b>	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision

### IV.12. Le recyclage du plastique

La récupération des produits en plastiques est un procédé de collecte des matériaux en plastiques arrivés en fin de vie, ou des résidus de fabrication, en vue d'une nouvelle utilisation, pour un usage identique ou différent. La collecte des plastiques est effectuée par les récupérateurs auprès des différents détenteurs. Le gisement issu des gros producteurs (industries) présente l'avantage d'être concentré et homogène. Par contre, le gisement des petits producteurs est dispersé géographiquement et présente l'inconvénient d'être constitué de plastique en mélange. Pour optimiser la gestion interne et la récupération des plastiques, les déchets sont triés par catégorie et intégrés dans une machine pour broyer. La matière plastique est un mélange contenant une matière de base (Polymère) qui est susceptible d'être moulé, façonné, en générale à chaud et sous pression, afin de conduire à un semi-produit ou un objet.

La consommation de la matière plastique est présente dans de nombreux secteurs, dans le secteur de l'emballage, le secteur du bâtiment et le secteur de l'automobile, .... L'emploi du plastique est varié. En effet, le recyclage du plastique permet la fabrication de sacs, meuble de jardin, jouets, tuyaux, pièces d'automobile (pare-choc, batteries) etc....., selon le type de résine utilisé.

Le recyclage du plastique a deux conséquences écologiques majeures :

- ❖ La réduction du volume de déchets, et donc de la pollution qu'ils causeraient puisqu'on se décomposant, il dégage du pétrole qui s'écoule dans le sol (Une bouteille d'eau de javel prendrait de 70 à 80 ans, un petit contenant de margarine environ 35 ans et un sac en plastique 400 ans) ;
- ❖ La préservation des ressources naturelles, puisque la matière recyclée est utilisée à la place de celle qu'on aurait dû extraire. Chaque tonne de matière plastique recyclée permet d'économiser 700 kg de pétrole brut.

Le recyclage de certaines matières plastiques contaminées par des polluants ne permet plus de les utiliser pour en faire des emballages alimentaires.