

Les polymères

1. Introduction

1.1 RAPPEL

Voici en tableau les principaux polymères utilisés ainsi que leurs abréviations

PRINCIPALES ABRÉVIATIONS

CA	Acétate de cellulose	PP	Polypropylène
CN	Nitrate de cellulose	PPO	Polyoxyphénylène
EC	Ethyl cellulose	PPOX	Polyoxypropylène
PA	Polyamide	PPSU	Polyphényl sulfone
PAN	Polyacrylonitrile	PS	Polystyrène
PBTP	Polybutylène téréphtalate	PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PC	Polycarbonate	PVAC	Polycétate de vinyle
PCTFE	Polychlorotrifluoroéthylène	PVBAL	Polyalcool vinylique
PE	Polyéthylène	PVB	Polybutyral de vinyle
PETP	Polyéthylène téréphtalate	PVC	Polychlorure de vinyle
PEOX	Polyoxyéthylène	PVCC	Polychlorure de vinyle choré ou surchloré
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle	PVDC	Polychlorure de vinylidène
PMP	Polyméthylpentène	PVDF	Polyfluorure de vinylidène
POM	Polyoxyméthylène (polyacétal)	PVFM	Polyformal de vinyle

Certaines abréviations sont peu utilisées par les transformateurs qui en utilisent d'autres. C'est ainsi que le PBTP est souvent désigné comme PBT, et appelé simplement polyester.

1.2 LE POLYMERE

La «formulation» générale des matières plastiques est de la forme :

Matière plastique X = POLY Quelque chose

Chaque matière plastique X diffère d'une autre par le « quelque chose » qui en terme scientifique s'appelle «la mère» .

Les matières plastiques sont donc des polymères.

1.2.1 Définitions du polymère

Un polymère est une molécule géante appelée parfois macromolécule.

Cette macromolécule résulte de l'assemblage d'un très grand nombre de petites molécules organiques (contenant du carbone, de l'hydrogène) appelées monomères (ou mère)
(le mot « mère » n'est pas utilisé. Pour indiquer qu'on ne considère qu'un seul maillon de la chaîne, on emploie le mot « monomère ». Le terme MONO = un seul)

Le polymère est une molécule tellement grande que sa masse molaire peut se situer entre 15000 et 180000 g/mole et même plus parfois.

Pour rappel, $MM_C = 12$ et $MM_H = 1$ g/mole

1.2.2 La polymérisation

La réaction chimique qui engendre un polymère en unissant des monomères entre eux est une polymérisation



Pour réaliser un polymère, il faut :



Synthétiser le monomère c'est-à-dire le fabriquer



Créer des liaisons entre les monomères c'est-à-dire polymériser

2. Structure des polymères

Si le polymère résulte d'un assemblage de petites molécules, il est bien évident que les possibilités d'associations des monomères entre eux peuvent être multiples et très différentes.

2.1 HOMOPOLYMER ET COPOLYMER

L'étude de la structure des polymères est importante car c'est elle qui déterminera une partie des différentes propriétés de la matière plastique.

2.1.1 L'homopolymère

Lorsqu'un polymère résulte de l'association d'un nombre de monomères A unique, on crée un homopolymère. (un seul type de monomère)

Dans ce cas, les monomères A (tous identiques) s'associent entre eux pour former le polymère.
(voir tableau page 1)

2.1.2 Le copolymère

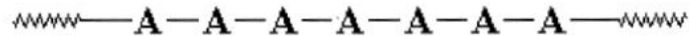
Lorsque le polymère est réalisé à partir de 2 types de monomères différents A et B, on parle de copolymère.

Les différents monomères associés dans la réaction de copolymérisation sont en principe séparés par des traits obliques. Mais ceux-ci sont le plus souvent omis dans les symboles usuels :

ABS ou A/B/S	Poly (acrylonitrile/butadiène/styrène)
FEP	Poly (éthylène/propylène perfluoré)
MBS ou M/B/S	Poly (styrène butadiène/méthacrylate de méthyle)
VDC/VC	Poly (chlorure de vinylidène/chlorure de vinyle)
SAN ou S/AN	Poly (styrène/acrylonitrile)
VC/VAC	Poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou poly (acéto-chlorure de vinyle).

2.2 MOTIF ET DEGRE DE POLYMERISATION

Lors de la fabrication du polymère, les monomères **A** peuvent s'associer en longues chaînes linéaires comportant des centaines, des milliers voire des millions de monomères **A**



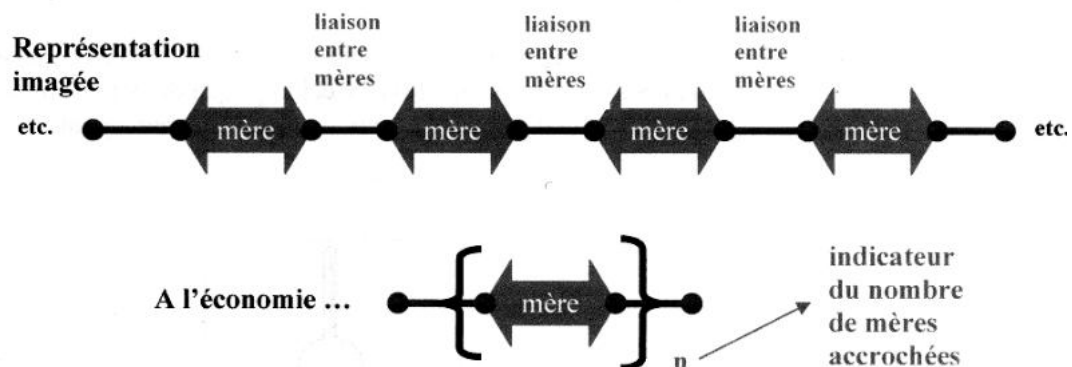
Dans le polymère, la séquence qui se reproduit un certain nombre de fois s'appelle le motif.

Le nombre n de fois que le motif se répète dans le polymère est appelé indice de polymérisation du polymère ou le degré de polymérisation.

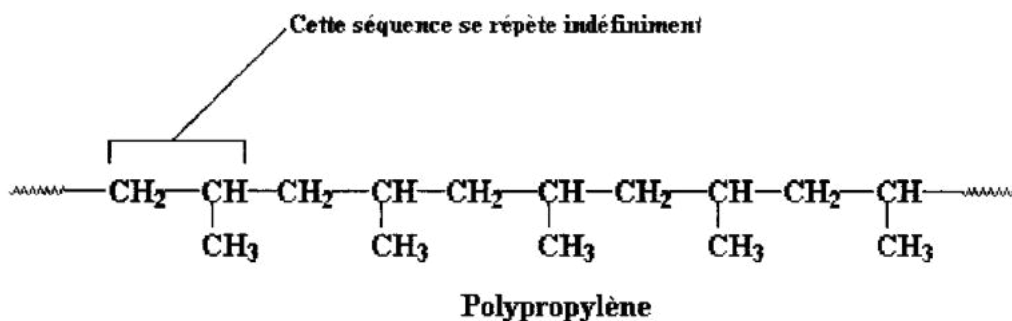
[Si $n = 2$, on parle d'un dimère, si $n = 3$, on parle d'un trimère]

Il n'est pas rare d'obtenir en fabrication des polymères ayant un indice n atteignant le million d'où le nom de macromolécule donné au polymère.

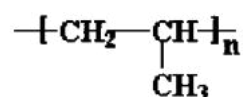
Par contre le PVC fabriqué chez Solvay a un indice n compris entre 500 et 1000 et peut pour certain application atteindre 1500.



Exemple : le polypropylène



La séquence qui se reproduit est aussi appelée motif du monomère

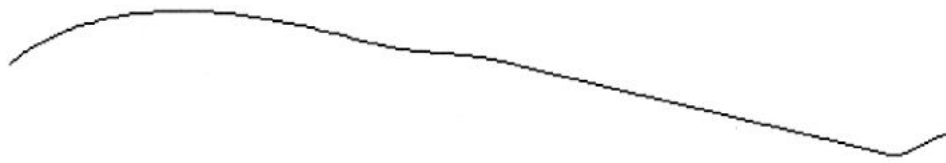


2.3 LES STRUCTURES DES HOMOPOLYMERES

2.3.1 Les polymères linéaires

Dans un polymère linéaire, les monomères s'associent bout à bout pour former de longues chaînes.

Les macromolécules linéaires peuvent se ranger les unes contre les autres en laissant peu d'espaces vides entre elles. Cela conduit à un polymère de densité élevée, ayant des propriétés mécaniques généralement supérieures à celles des polymères ramifiés.

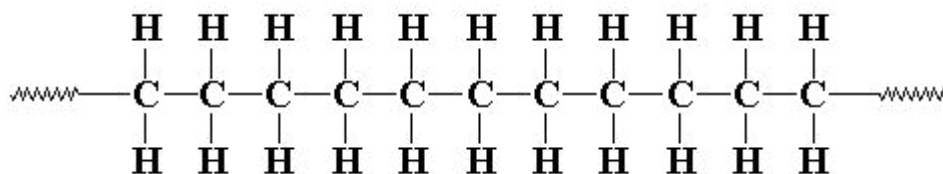


Polymère linéaire

2.3.1.1 Exemple et Conséquence

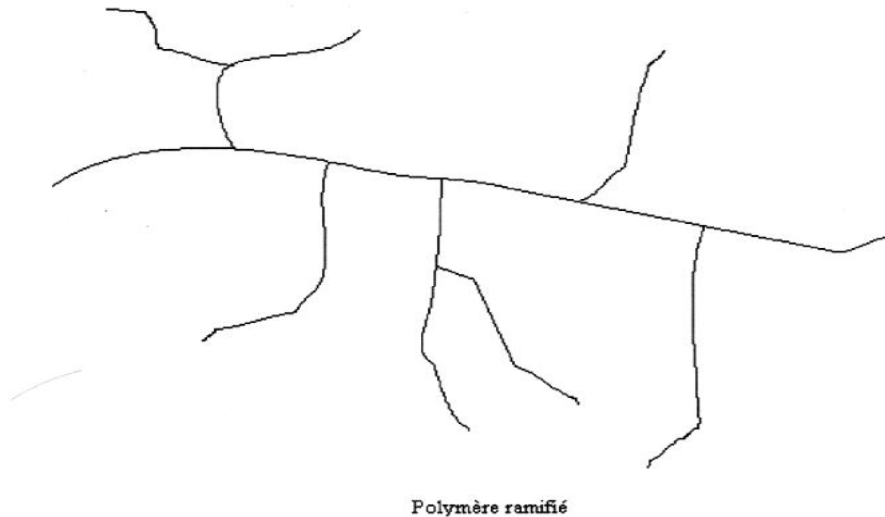
Le polyéthylène est probablement le polymère que vous voyez le plus souvent dans la vie de tous les jours. Le polyéthylène est le [plastique](#) le plus populaire du monde. C'est le polymère dont sont faits les sacs des supermarchés, les bouteilles de shampoing, les jouets des enfants, et même les gilets pare-balle. Et ce matériau qui a des usages aussi variés a une structure très simple, la plus simple de tous les polymères du commerce.

Une molécule de polyéthylène n'est rien de plus qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. C'est ce que montre la figure en haut de la page, mais il est peut-être plus simple de le dessiner comme sur la figure ci-dessous, simplement avec la chaînes d'atomes de carbone longue de plusieurs milliers d'atomes:



2.3.2 Les polymères ramifiés

Dans certains cas, des chaînes de monomères de longueurs comparables à la chaîne principale sont attachées à celle-ci, on a un polymère ramifié.

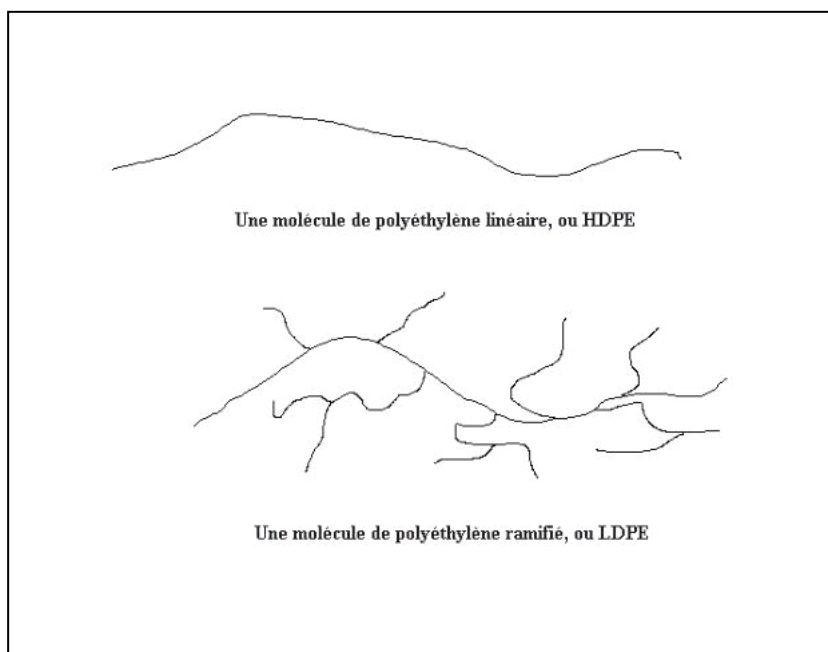


2.3.2.1 Exemple et Conséquence

Parfois lors de la fabrication du polyéthylène, les atomes de carbone au lieu d'être liés à des atomes d'hydrogène, sont liés à de longues chaînes de polyéthylène. On appelle cela polyéthylène ramifié, ou PEBD (polyéthylène basse densité), ou LDPE (low density polyéthylène).

Quand il n'y a pas de ramifications, on appelle cela du polyéthylène linéaire, ou PEHD (polyéthylène haute densité), ou HDPE (high density polyethylene).

Le polyéthylène linéaire est beaucoup plus résistant que le polyéthylène ramifié, mais le LDPE est moins cher et plus facile à fabriquer.



La masse moléculaire du polyéthylène linéaire est généralement de l'ordre de 200 000 à 500 000, mais elle peut être beaucoup plus élevée.

Le polyéthylène dont la masse moléculaire est de l'ordre de 3 à 6 millions est appelé polyéthylène ultra haute masse moléculaire, ou UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene). L' UHMWPE peut être utilisé pour fabriquer des [fibres](#) si solides qu'elles remplacent le [Kevlar](#) pour la fabrication des gilets pare-balle. De grandes plaques de UHMWPE sont également utilisées pour remplacer la glace des patinoires.

2.3.3 Les polymères réticulés

Parfois, les chaînes ramifiées sont attachées par leurs extrémités à deux chaînes principales différentes : on a un polymère réticulé.



2.3.3.1 Exemple et conséquence

La réticulation : document

Il y a longtemps de cela le seul caoutchouc dont nous disposions était le latex naturel, le [polyisoprène](#). Juste à sa sortie de l'arbre le caoutchouc naturel n'est pas bon à grand-chose. Il devient liquide et collant quand on le chauffe, et dur et fragile quand on le refroidit. Des pneus fabriqués avec ne seraient pas très bons sauf pour quelqu'un qui aurait la chance de vivre dans un pays où il ferait soixante dix degrés toute l'année.

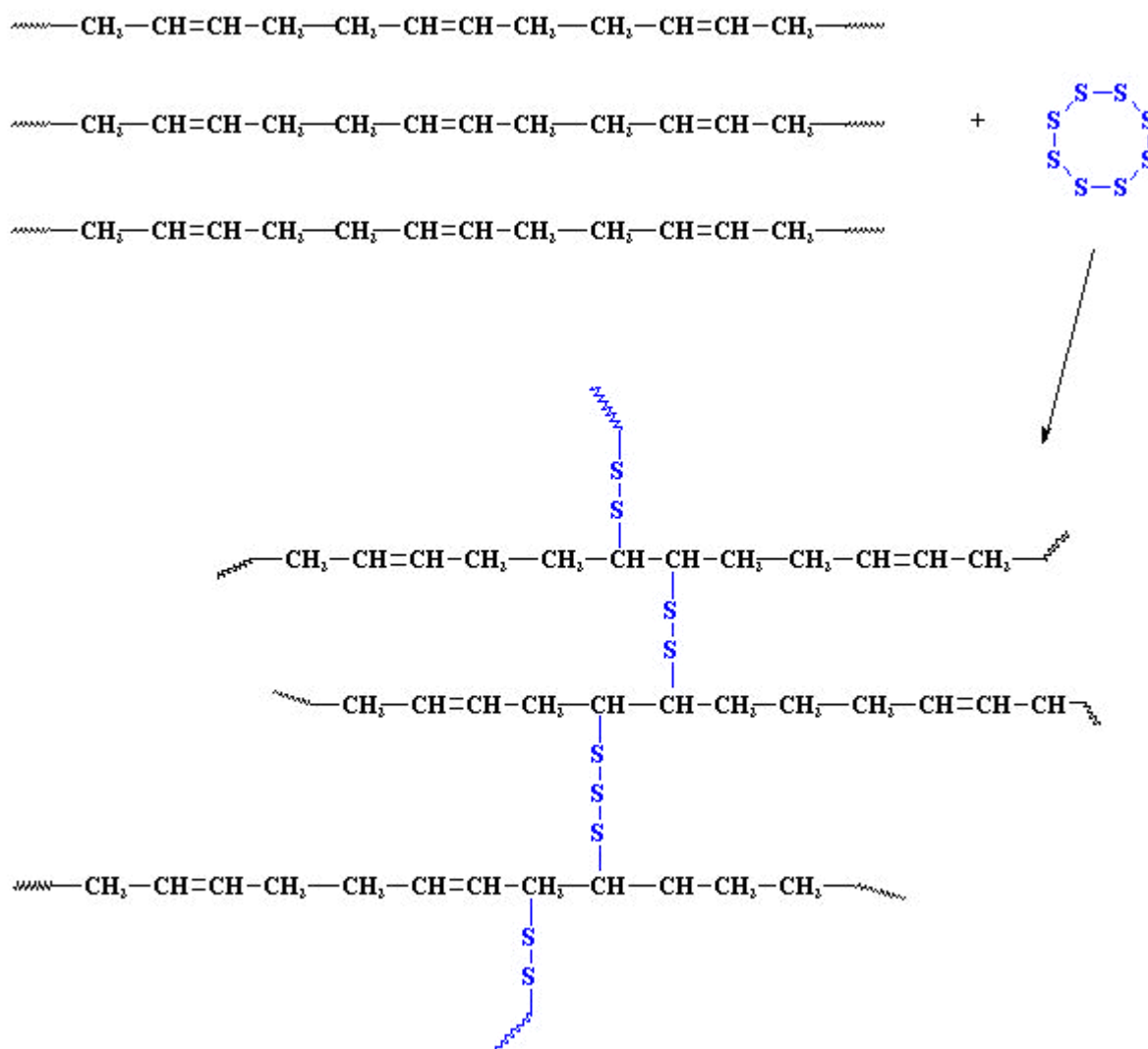
En 1839, l'une des personnes qui essaya de faire ce caoutchouc s'appelait Charles Goodyear, bricoleur et inventeur, mais pas du tout couronné de succès jusqu'à un certain jour.

Alors qu'il faisait l'idiot dans sa cuisine avec un pot de latex, il fit accidentellement tomber du soufre dans la mixture. Et quand il regarda son caoutchouc, il vit qu'il ne fondait plus et ne collait plus quand on le chauffait, et qu'il ne devenait plus fragile quand il le laissait dehors dans la froide nuit d'hiver du Massachusetts. Il appela son nouveau caoutchouc du caoutchouc *vulcanisé*.

Qu'est-ce qui s'était passé? Qu'avait fait le soufre au caoutchouc?

Et bien il avait fait des ponts. Qui attachaient toute les macromolécules du caoutchouc ensemble. Cela s'appelle la réticulation.

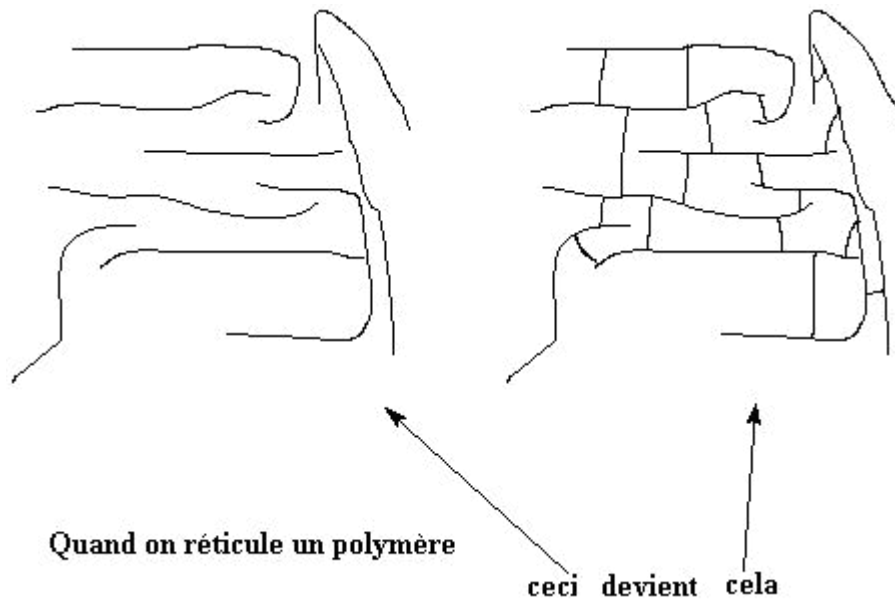
Vous pouvez la voir sur la figure en dessous. Les ponts faits de courtes chaînes de soufre attachent une molécule de polyisoprène à une autre, jusqu'à ce que les chaînes soient réunies en une seule super molécule géante.



Un objet fait de caoutchouc réticulé est en fait une seule molécule. Une molécule assez grosse pour que vous puissiez la prendre avec votre main.

Cette réticulation attache toutes les molécules de polymère ensemble. Comme elles sont attachées, quand on chauffe le caoutchouc, les molécules ne peuvent pas s'écouler les unes sur les autres. C'est pourquoi le polymère ne fond pas. De même comme toutes les molécules sont attachées entre elles, elles sont difficiles à séparer. C'est pourquoi le caoutchouc vulcanisé de Charles Goodyear ne devient pas fragile quand il est refroidi.

On peut voir de façon conceptuelle ce qui se passe en regardant la figure. On voit la différence entre un amas de chaînes non réticulées, et un réseau réticulé.



Mais le caoutchouc n'est pas la seule chose qui peut être réticulée.

Les plastiques sont aussi rendus plus résistants par la réticulation. Le formica est un matériau réticulé.

Les polymères réticulés sont en général moulés et mis en forme avant d'être réticulés.

Une fois que la réticulation a eu lieu, en général à haute température, l'objet ne peut plus être mis en forme. Comme la chaleur provoque en général la réticulation qui donne une forme permanente, on appelle ces matériaux des thermodurcissables.

Ce nom les distingue des thermoplastiques, qui ne sont pas réticulés, et peuvent être moulés plusieurs fois.

Le polyisoprène a été le premier thermodurcissable. Plus vous mettez de soufre dans le polyisoprène, plus il devient raide. Légèrement réticulé, c'est un caoutchouc flexible. Très réticulé, c'est un thermodurcissable dur

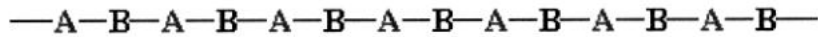
La réticulation rend les polymères plus résistants, mais il y a un problème.

Comme les matériaux réticulés ne fondent pas, il est très difficile de les recycler. Une solution à ce problème est d'avoir une réticulation réversible (mais si c'est possible!). Une des familles de matériaux qui utilisent ce phénomène s'appelle thermoplastiques élastomères

2.4 LES STRUCTURES DES COPOLYMERES

2.4.1 Copolymère alterné

Les deux monomères alternent sur la chaîne.



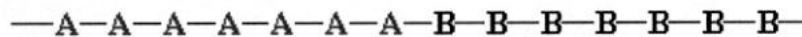
2.4.2 Copolymère statistique

Les deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre.



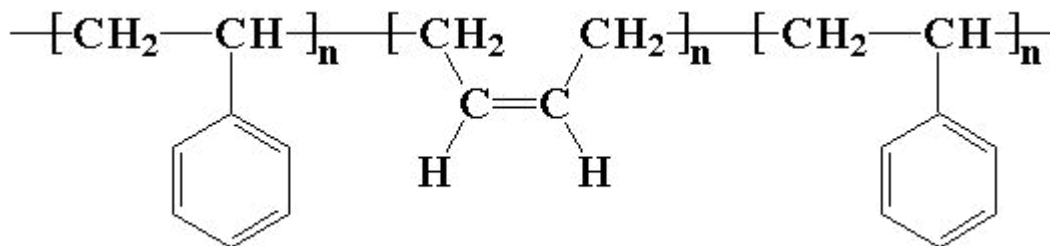
2.4.3 Copolymère bloc

Les monomères identiques sont groupés. On peut le considérer comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités



2.4.3.1 Exemple et conséquence

SBS



Le poly(styrène-butadiène-styrène), ou SBS, est un [caoutchouc](#) dur, qui est utilisé pour des objets comme les semelles des chaussures, la gomme des pneus, et à d'autres endroits où la longévité est importante. C



C'est un [copolymère](#) appelé copolymère bloc. Sa chaîne principale est faite de trois segments. Le premier segment est une longue chaîne de [polystyrène](#), le segment du milieu est une longue chaîne de [polybutadiène](#), et le dernier segment est une autre longue section de **polystyrène**.



Le polystyrène est un plastique dur et résistant, qui donne au SBS sa longévité.

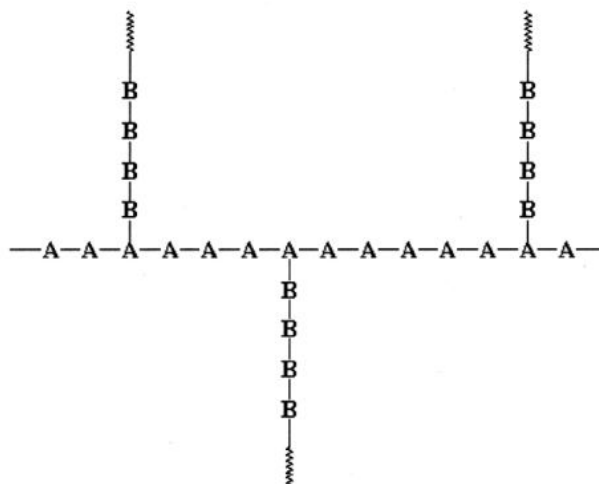
Le polybutadiène est un caoutchouc, et donne au SBS ses propriétés de caoutchouc.

Le SBS est également un type inhabituel de matériau appelé [thermoplastique élastomère](#). Ce sont des matériaux qui se comportent comme des caoutchoucs élastomères à température ambiante mais peuvent être mis en œuvre comme des thermoplastiques lorsqu'ils sont chauffés.

La plupart des caoutchoucs sont difficiles à mettre œuvre parce qu'ils sont [réticulés](#). Mais le SBS et les autres thermoplastiques élastomères réussissent à être caoutchouteux sans être réticulés, ce qui les rend faciles à mouler dans des formes utiles.

2.4.4 Copolymère greffé

Les chaînes de polymères **B** sont greffées sur une chaîne de polymère **A**

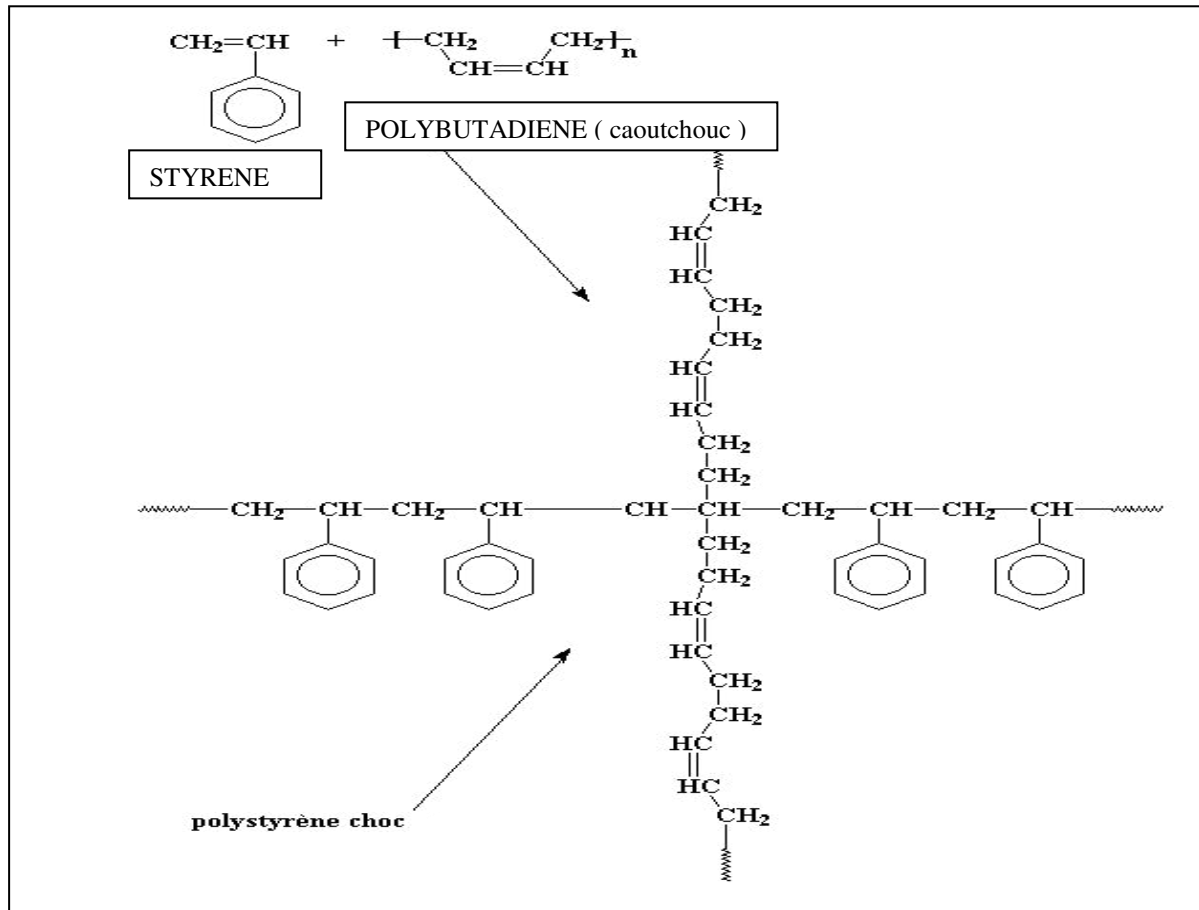


2.4.4.1 Exemple et conséquence

On prend du monomère styrène, et on le fasse polymériser, mais en y mélangeant, un peu de polybutadiène.

Si on regarde le polybutadiène, on voit qu'il a des doubles liaisons qui peuvent lui permettre de polymériser. Et de fait le polybutadiène copolymérise avec le monomère styrène, pour obtenir un type de copolymère appelé copolymère greffé.

Dans notre cas, c'est une chaîne principale de polystyrène avec des chaînes secondaires de



Les homopolymères polybutadiène et polystyrène ne se mélangent pas.

Donc les branches de polybutadiène essaient autant que possible de former une phase séparée, et forment de petites boules. Mais ces petites boules sont toujours attachées à la phase polystyrène. Donc elles ont un effet sur ce polystyrène. Elles travaillent à absorber l'énergie quand le polymère est frappé avec quelque chose. Elles donnent au polymère une résilience que le polystyrène normal n'a pas. Cela le rend plus résistant, moins fragile, et capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal. Ce matériau est appelé polystyrène choc, ou HIPS (high-impact polystyrene).



Toutes ces architectures différentes vont donner aux matériaux, des propriétés physiques différentes.

2.5 LE POLYMÈRE : UNE MATIÈRE DIFFÉRENTE

A ce stade, on peut se poser la question suivante : « *comment et pourquoi les polymères, ces macromolécules, agissent différemment des petites molécules* » ?

2.5.1 Enchevêtrement des chaînes

Rappelez-vous que la plupart des polymères sont des polymères linéaires : *c'est-à-dire que ce sont des molécules dont les atomes sont reliés en une longue ligne pour former une immense chaîne. La plupart du temps, mais pas toujours, cette chaîne n'est pas raide et droite, mais elle est flexible. Elle tourne et se plie et finit par être toute emmêlée. De plus les chaînes s'emmêlent les unes aux autres et sont finalement toutes enchevêtrées.*

Quand *le polymère est fondu*, les chaînes se comportent comme un plat de spaghetti. Si vous tirez sur un seul spaghetti, il glisse hors du lot sans aucun problème.

Mais quand les *polymères sont froids et à l'état solide*, ils se comportent plutôt comme une pelote de ficelle. Mais nous ne parlons pas non plus d'une nouvelle pelote de ficelle très bien enroulée. Nous parlons d'une vieille pelote de ficelle que vous gardez depuis des années.

Essayez de sortir un brin de cette ficelle : c'est en général un peu difficile. Le plus probable est que vous finirez par faire un gros nœud !

Les polymères solides sont comme ça. Les chaînes sont toutes emmêlées, et il est difficile de les démêler. C'est ce qui rend les polymères si résistants dans des matériaux tels que plastiques, peintures, élastomères, et composites.



2.5.2 Expérience du pile ou face

Lancer toujours de la même façon une pièce de monnaie.

Sur une feuille quadrillée, placer un point (point de départ A) au crayon.

De ce point A,

si on a Pile, tracer un trait de 1 cm vers la gauche ($P \rightarrow G$)

si on a Face, tracer un trait de 1 cm vers la droite ($F \rightarrow D$)

Réaliser une trentaine de lancers et observer la distance d qui sépare le point de départ au point final B.

Qu'observez-vous ?

Comment évolue cette distance en fonction du nombre de lancers ?

2.5.2.1 Conclusion

Lors d'un processus purement stochastique c'est à dire un processus qui est géré par le pur hasard, l'évolution de cette chaîne au cours du temps n'est pas quelconque.

En effet il semble que la distance d ne tende pas vers l'infini comme on pourrait le croire mais cette distance tend vers quelque chose de « petit ».

Autrement dit les points A et B ont tendance à se rapprocher et non à s'éloigner.

Le processus de formation des chaînes polymères est basé également sur les lois du hasard. Chaque monomère ne s'associant pas nécessairement dans une direction privilégiée.

De ce fait les macromolécules une fois formées « naturellement » aboutissent toujours sous forme de pelotes appelées « pelotes statistiques » (plat de spaghetti cuits)

Si on veut sortir du processus stochastique de formation des macromolécules, il faut « forcer le hasard » en obligeant les monomères à se fixer à tel ou tel endroit.

Chimiquement, on accroche un substituant chimique (grosse molécule + groupement aromatique) au carbone qui empêche toutes les rotations possibles dans l'espace et qui oblige le monomère à se fixer en bout de chaîne.

2.6 LA POLYMERISATION

2.6.1 Introduction

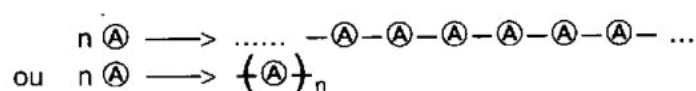
Il existe deux et seulement deux façons de polymériser :

- ♦ *Par addition :* *procédé appelé polymérisation par addition (ou polyaddition)*
- ♦ *Par condensation :* *procédé appelé polymérisation par condensation*

2.6.2 Polymérisation par addition / mécanisme

Dans ce type de réaction, des monomères identiques $\textcircled{\text{A}}$ s'unissent les uns aux autres pour créer le polymère

Si $\textcircled{\text{A}}$ est le monomère :



- ♦ *Pour obtenir ce polymère, le monomère doit contenir impérativement une double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui se cassera pendant le processus de polymérisation*

Les monomères utilisés sont donc des molécules $\text{C}=\text{C}$: les alcènes.

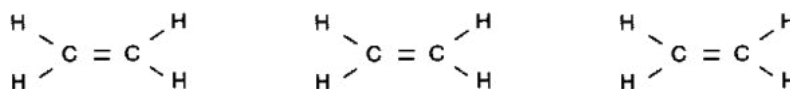
Les principaux monomères polymérisables sont :

l'éthylène (ou l'éthène)	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
le propylène (ou le propène)	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
les dérivés vinyliques	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$	

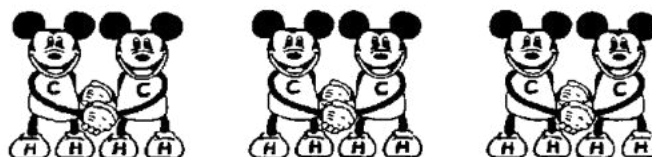
- ♦ *La polymérisation doit donc dans un premier temps casser la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du monomère et unir les monomères entre eux dans un deuxième temps.*

2.6.2.1 Exemple du polyéthylène

Le monomère est l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

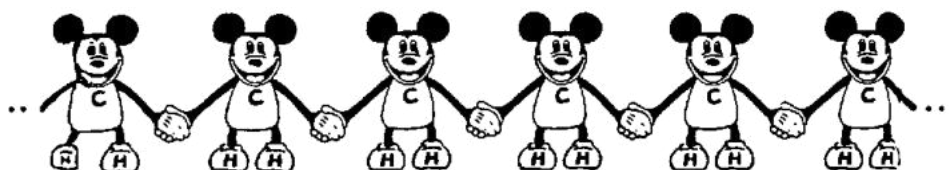


*Illustration par des paires de Mickey unis par les **deux** mains
(représente la double liaison C=C)*

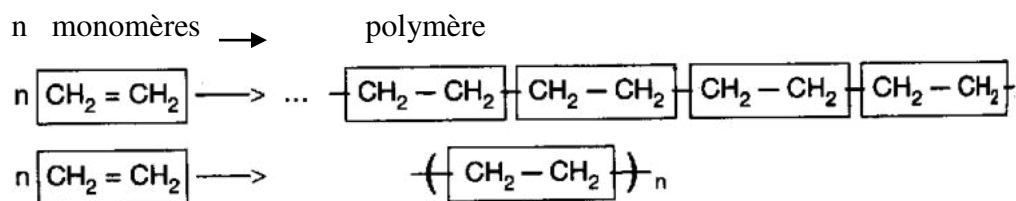


Le dessin suivant représente une petite partie de la chaîne du polymère où il ne subsiste que des liaisons simples C-C

*Illustration par des Mickey unis entre eux par chaque main
(représente la simple liaison C-C)*



Selon un formalisme chimique, on représente la formation du polyéthylène à partir de l'éthylène comme suit :



L'indice de polymérisation n peut varier de 100 à 100.000 voire 1.000.000

2.6.3 La polymérisation par addition / principe

Les 3 phases essentielles de la polymérisation par addition sont :

- *l'amorçage ou initiation de la réaction*
- *la propagation*
- *la terminaison*

2.6.3.1 Amorçage ou initiation de la réaction

La réaction de polyaddition commence en l'addition de molécules monomères à une molécule initiatrice d'un corps utilisé initialement en petite quantité comme amorceur (ou initiateur) de chaîne.

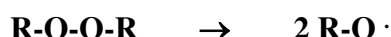
En effet, pour permettre à la liaison Π de la double liaison $C=C$ du monomère de se briser, il faut l'intervention de molécules très réactionnelles et souvent l'aide d'un apport de chaleur.

Ce sont des radicaux libres produits au départ de réactifs instables appelés peroxydes dont la formule générale est la suivante $R-O-O-R$

L'élément de forme $R-O-O-R$ est appelé l'initiateur ou l'amorceur de la réaction.

Exemple de la polyaddition de l'éthylène → polyéthylène

- ♦ Sous l'effet de la chaleur, il y a rupture de la liaison $O-O$



Le groupement $[R-O \cdot]$ est un radical libre, c'est à dire un groupement d'atomes porteur d'un bras de valence capable de se lier à un autre groupement et de former une liaison stable.

- ♦ L'éthylène $CH_2 = CH_2$ a une liaison Π qui de casse facilement suite à la proximité du radical $R-O$



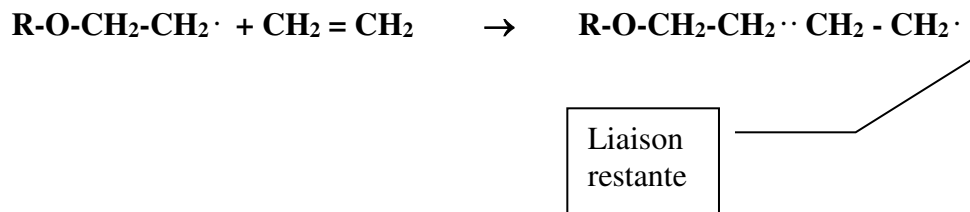
Liaison restante

*Attention, le point symbolise le bras de valence du C.
Il devrait se trouver au-dessus de C mais pour rendre
l'écriture plus simple on note $CH_2 \cdot$*

2.6.3.2 Propagation

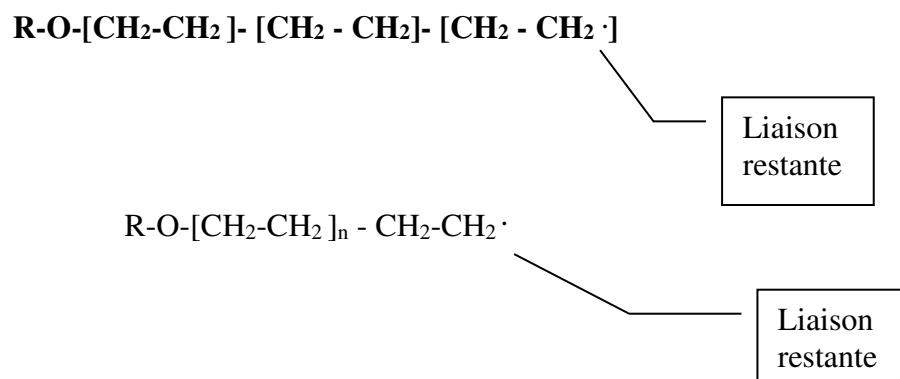
La réaction d'amorçage est suivie d'une réaction de propagation

C'est ce nouveau radical libre qui permettra à une autre liaison Π d'une autre molécule $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ de se lier à nouveau.



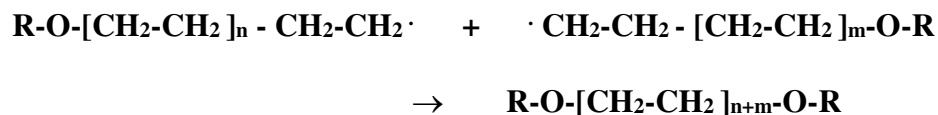
Les monomères s'additionnent sur une chaîne déjà constituée pour donner un ensemble qui s'allonge progressivement.

Et ainsi de suitele processus continue pour obtenir une molécule sous la forme



2.6.3.3 Réaction de terminaison

La propagation se termine lorsque les chaînes en croissance réagissent entre elles ou s'arrête quand tout le monomère est entré en combinaison



avec **(n+m)** qui représente le degré de polymérisation du polymère.

2.6.3.4 Conséquence de l'amorceur

A cause de l'amorceur, à l'extrémité de la macromolécule, se trouvent des bouts de chaînes qui constituent des « fragments étrangers » à la structure de base du polymère.

Ces fragments peuvent être à l'origine de phénomènes gênants lors de la mise en œuvre (par exemple une instabilité thermique entraînant une décomposition partielle du matériau).

Ainsi suivant le groupement R choisi, on peut obtenir des polymères plus stables que d'autres.

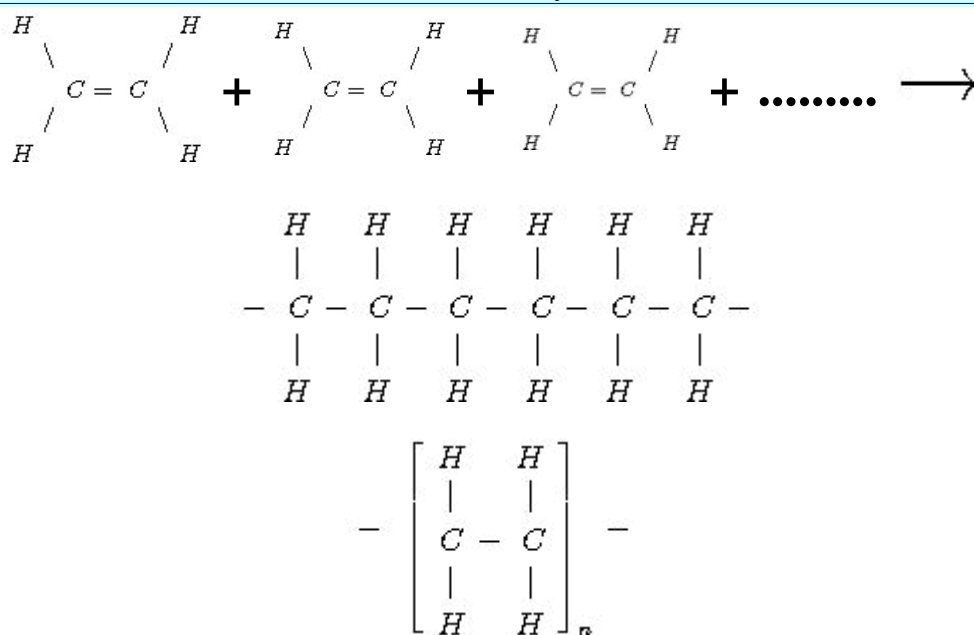
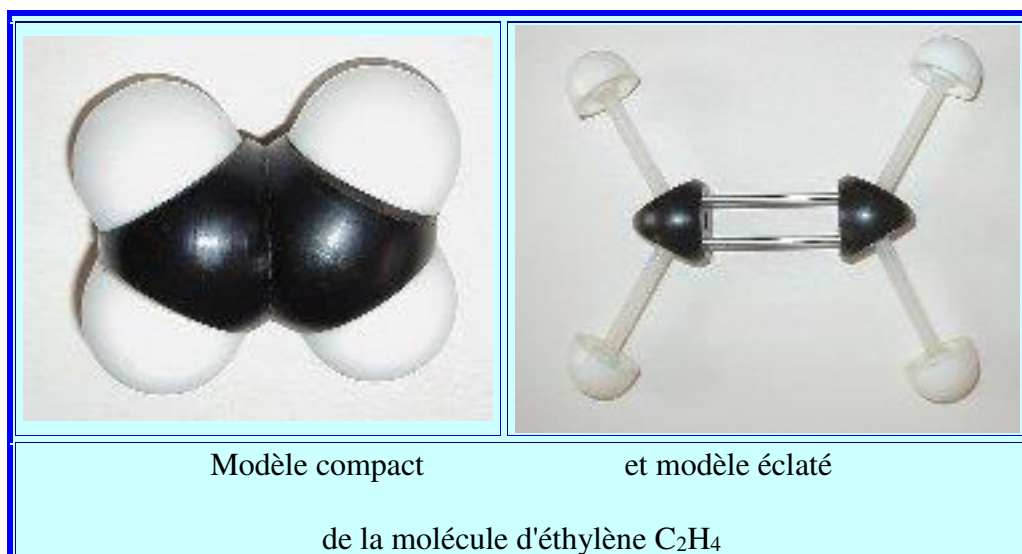
2.6.3.5 Amorceur - Catalyseur

Le groupement [R-O-] est bien un initiateur qui en final se retrouve en bout de chaîne sur le polymère. Il est donc consommé et perdu lors de la réaction de polymérisation.

*Attention ce n'est donc pas un catalyseur qui lui est un produit dont le *but est d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique mais qui n'entre pas en combinaison et qui se retrouve inchangé à l'issue de la réaction.**

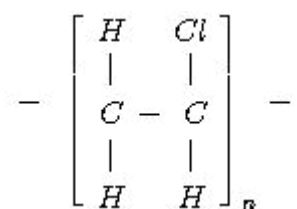
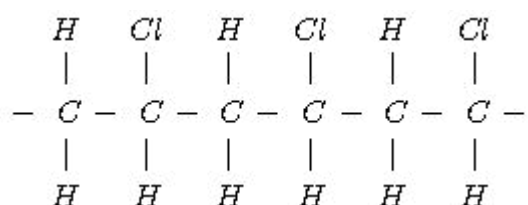
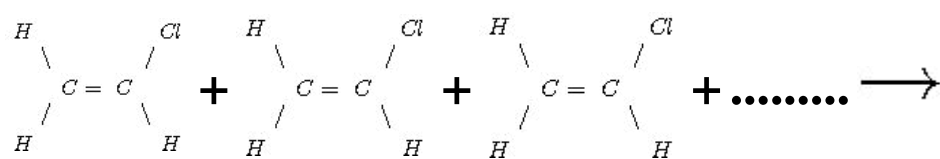
2.6.4 Exemples de polymères de polyaddition

2.6.4.1 Polymérisation de l'éthylène C_2H_4

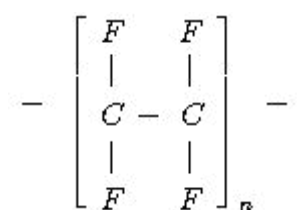
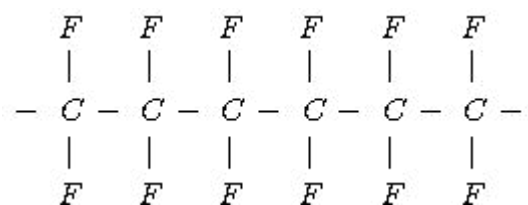
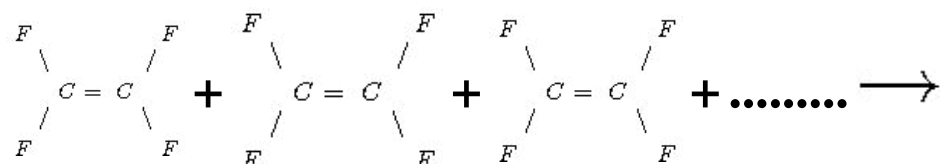


Tranche de polyéthylène

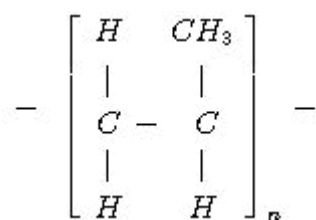
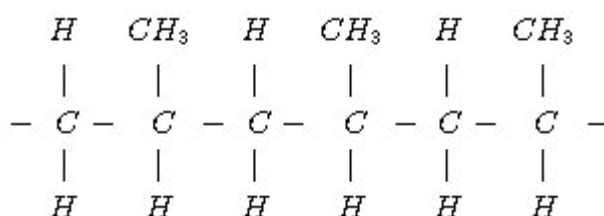
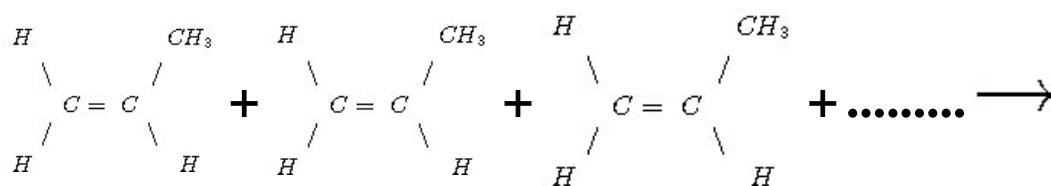
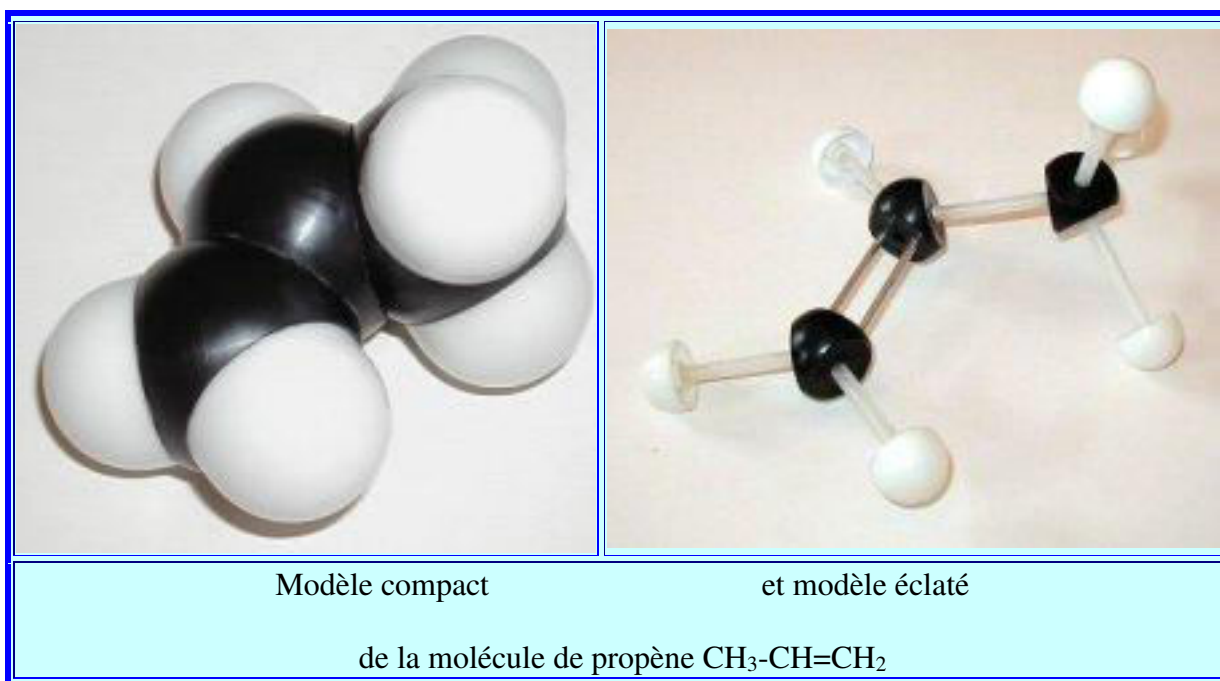
2.6.4.2 Polymérisation du chlorure de vinyle C_2H_3Cl



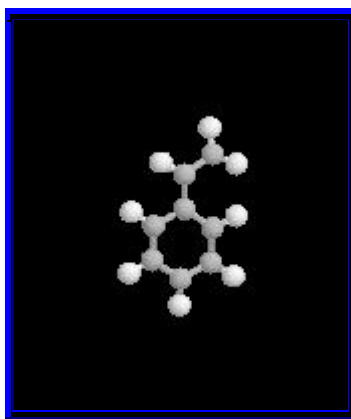
2.6.4.3 Polymérisation du tétrafluoroéthylène C_2F_4



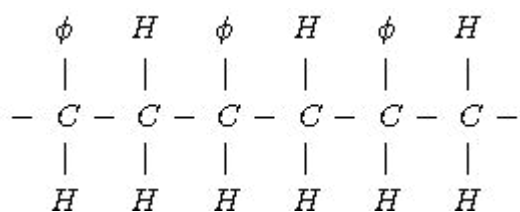
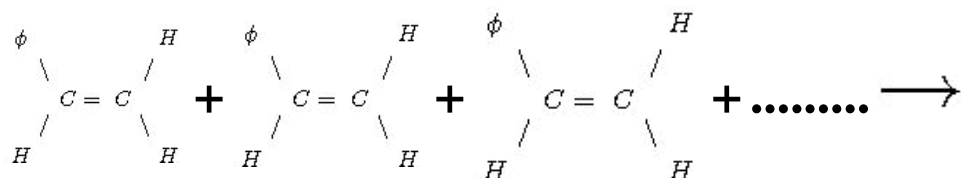
2.6.4.4 Polymérisation du propène C_3H_6



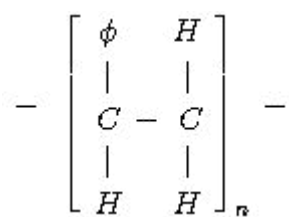
2.6.4.5 Polymérisation du styrène $C_6H_5-CH=CH_2$

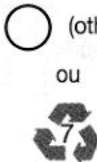


Le styrène $C_6H_5-CH=CH_2$



ou



Monomère 	Polymère $\left(\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right)_n$	Symbole et numéro d'identification	Usages
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ isobutène	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ polyisobutène	 (others) ou 	- chambres à air - composants de cires synthétiques - support de rubans adhésifs
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ chlorure de vinyle	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ polychlorure de vinyle	P.V.C. 	- barquettes alimentaires - bouteilles - cartes de crédit - châssis et portes - tuyaux - ustensiles de ménage - jouets - gouttières - clôtures
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ styrène	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ polystyrène	P.S. 	- gobelets - boîtiers de radios, de magnétophones - pare-douche - isolation thermique et phonique (polystyrène expansé P.S.E.) - tableaux de bord des voitures
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ tétrafluoréthylène	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$ polytétrafluoréthylène (téflon) P.T.F.E.	 (others) ou 	- isolants électriques - revêtements d'ustensiles de ménage (ex. : poêles) - joints de plomberie - garnitures de pompes - recipients de laboratoire pour liquides corrosifs

2.6.5 Polymérisation par polycondensation

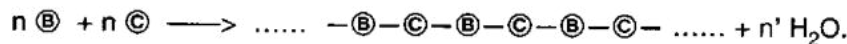
2.6.5.1 Définition

Contrairement à la polymérisation par addition où les monomères s'accrochent « simplement » entre eux, la polycondensation, est une véritable réaction chimique qui consiste en l'union de réactifs fonctionnels avec élimination d'une substance.

Le polymère est synthétisé à partir de 2 monomères différents B et C contrairement aux polymères de polyaddition.

Lors de cette réaction, un grand nombre de monomères B et C se lient entre eux avec l'élimination d'un résidu (généralement de l'eau ou un acide) pour former une longue chaîne formée de la répétition d'un motif relativement simple.

2.6.5.2 Schématisation de la polyaddition

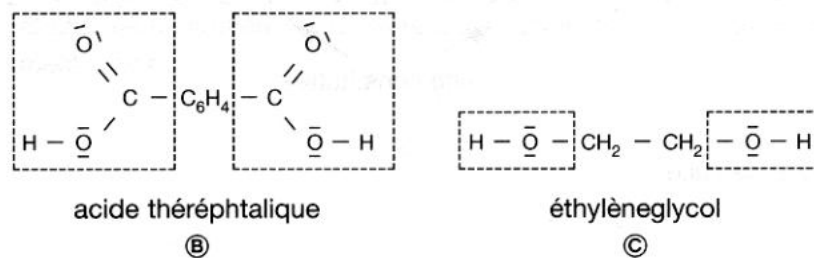


Les polymères de polycondensation les plus courants sont le nylon, le polyester, le PET

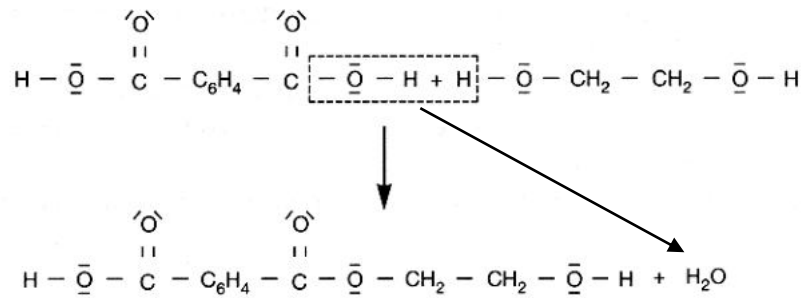
2.6.5.3 Principe

Exemple : 1. la synthèse de PET (polyéthylène téréphtalate)

Les 2 monomères de base sont :

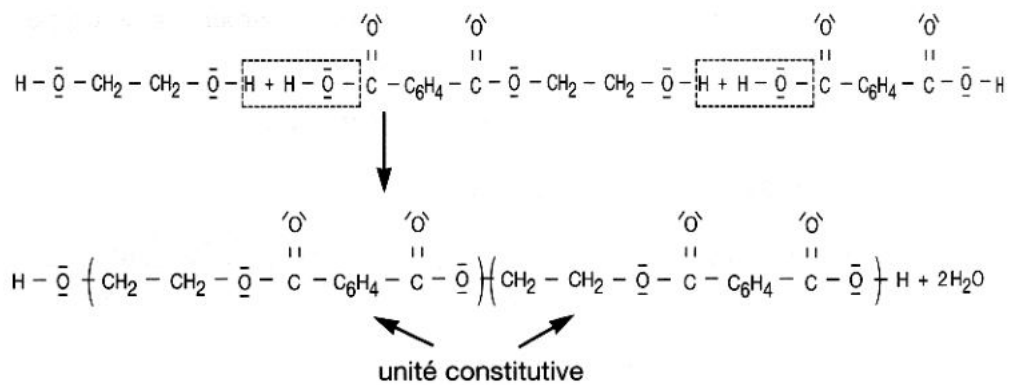


Le groupement acide de B réagit avec le groupement alcool de C avec élimination d'eau



La molécule ainsi formée possède encore un groupement acide à une extrémité et un groupement alcool à l'autre extrémité.

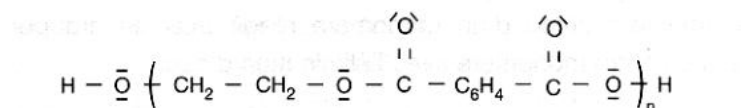
Du côté du groupement acide, une nouvelle molécule de diol peut réagir et du côté du groupement alcool, une nouvelle molécule de diacide peut aussi réagir.



et ainsi de suite....

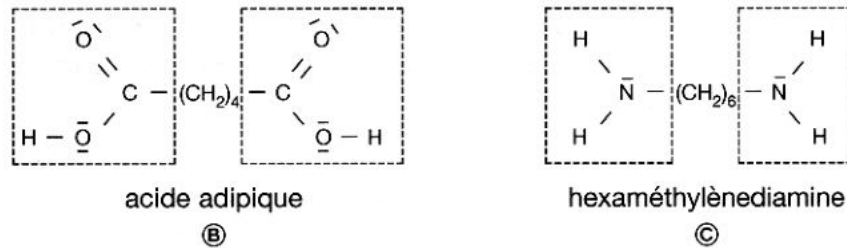
On constate qu'une même unité constitutive (appelée motif) se répète.

Si le motif se répète n fois, on écrira la formule du PET sous la forme :



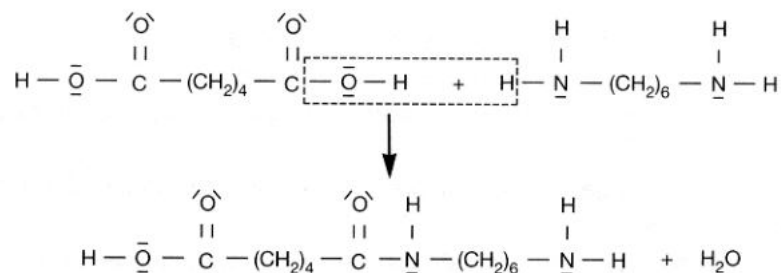
Exemple : 2. la synthèse du nylon 6,6

Les deux monomères de base **B** et **C** pour la synthèse du nylon 6,6 sont :



Chaque monomère **B** possède à ses 2 extrémités un groupement acide (B = diacide avec 6 at C) et chaque monomère **C** possède à ses 2 extrémités un groupement amine (C = diamine avec 6 at C) d'où obtention du nylon 6,6

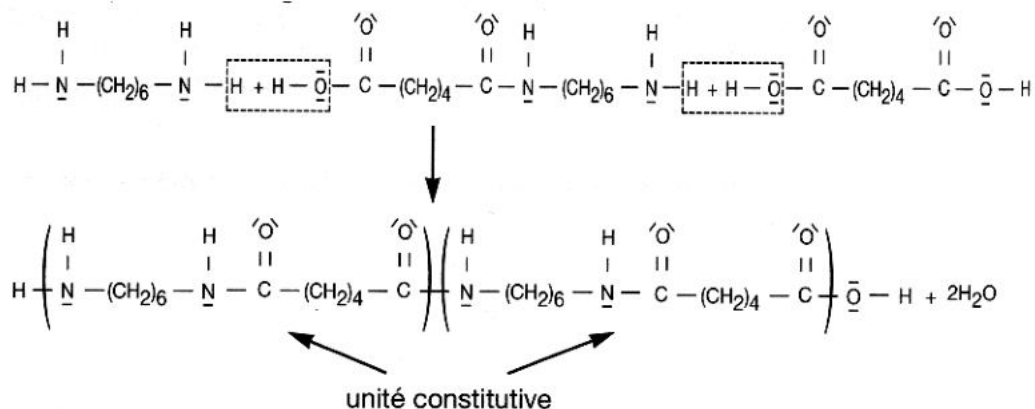
Le groupement acide de **B** réagit avec le groupement amine de **C** avec élimination d'eau.



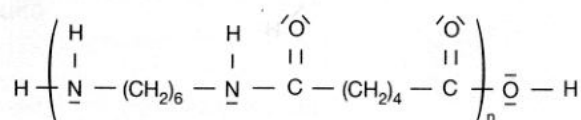
La molécule ainsi formée possède à une extrémité un groupement acide et à l'autre un groupement amine.

Du côté « acide », une nouvelle molécule diamine peut réagir.

Du côté « amine », une nouvelle molécule diacide peut réagir.



La formule du nylon 6,6 est :



2.6.6 L'indice de polymérisation / masse molaire moyenne d'un polymère

2.6.6.1 Introduction

L'indice de polymérisation n du polymère est en étroite relation avec les propriétés mécaniques que le polymère manifestera à l'usage.

Une réaction de polymérisation complète comprend : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

Symboliquement, on a pour la terminaison (union de 2 chaînes)



Ce qui donne $\text{R-M}_{11}\text{-R}$ ici $n = 11$

Il est clair que la terminaison peut s'effectuer à n'importe quel stade de la propagation arrêtant de ce fait la croissance de la molécule.

De ce fait l'indice n peut être extrêmement variable pour un même processus de polymérisation.

Il est alors difficile de caractériser un polymère par son indice n (qui fluctue d'une chaîne à l'autre).

Les scientifiques parleront plus facilement de masse molaire moyenne du polymère ou mieux de « distribution de masses molaires »

2.6.6.2 Exemple de calcul de masse molaire

Soit une macromolécule de PVC ayant un indice $n = 1000$

On a



Sa masse molaire vaut si $\text{MM}_\text{H} = 1$, $\text{MM}_\text{C} = 12$, $\text{MM}_\text{Cl} = 35.5$

$$\text{MM} = 2 \cdot 1000 \cdot 12 + 3 \cdot 1000 \cdot 1 + 1 \cdot 1000 \cdot 35.5 = 62500 \text{ (g/mole)}$$

Attention, on a négligé la MM des bouts de chaînes mais généralement ce n'est pas grave car elle est très inférieure à celle du monomère.

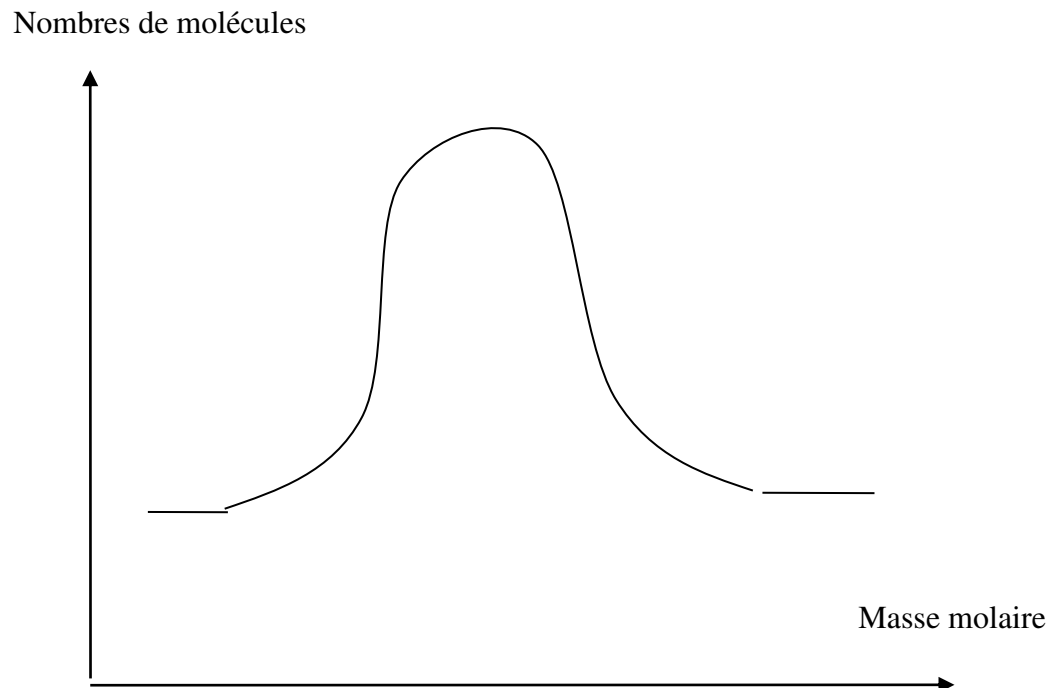
Imaginer la molécule voisine avec un $n = 1001$, la suivante $n = 998$, etc...

Comment en processus de fabrication va-t-on faire pour caractériser le PVC que l'on produit vu que chaque chaîne formée peut-être différente de sa voisine ?

La question est donc de savoir, dans un échantillon de polymère, quelles sont les fractions de molécules ayant un indice n déterminé ou une masse moléculaire donnée.

Pour un échantillon comportant des chaînes de longueurs différentes, il faut donc parler d'une distribution de masses moléculaires.

Certaines chaînes sont plus grandes que d'autres et certaines chaînes sont beaucoup plus petites que d'autres.



Donc pour caractériser un polymère, les industriels parleront de la masse molaire moyenne de ce polymère.

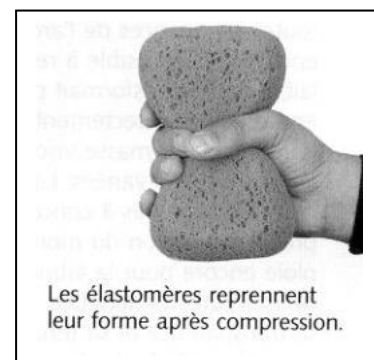
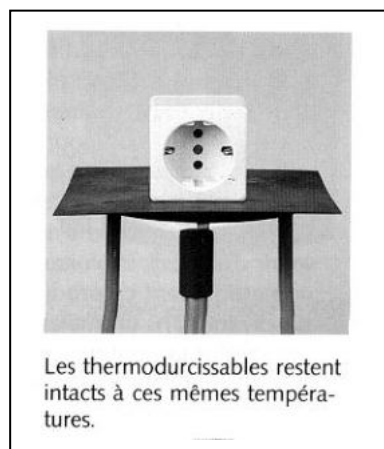
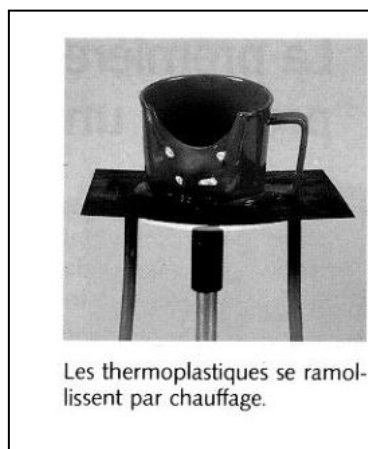
2.7 STRUCTURE – PROPRIETES DES POLYMERES

2.7.1 Introduction

La forme, la taille, la disposition des macromolécules, les liens qui les unissent, influencent les propriétés mécaniques du polymère.

En fonction de leur structure, les polymères « synthétiques » peuvent être classés en différentes grandes catégories parmi lesquels nous retiendrons :

1. les thermoplastiques
2. les thermodurcissables
3. les élastomères : comme le caoutchouc



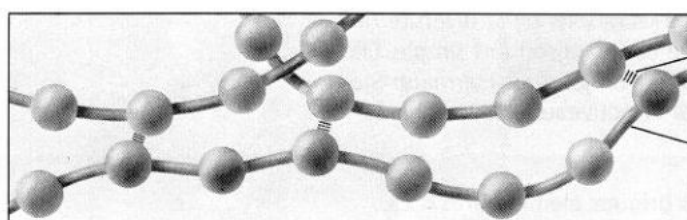
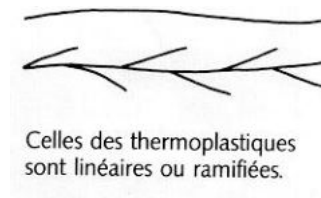
Parmi tous les polymères, 2 catégories retiendront notre attention :

2.7.2 Les polymères thermoplastiques

Ce sont les polymères qui peuvent être modelés et remodelés sous l'action de la chaleur.

Les chaînes linéaires ou ramifiées constitutives sont reliées entre elles par des forces de cohésion faibles.

Quand ce polymère est chauffé, l'énergie apportée par la chaleur est suffisante pour vaincre les forces de cohésion.



Force intermoléculaire s'affaiblissant progressivement sous l'action de la chaleur.

Liaison covalente relativement stable à haute température.

Les chaînes retrouvent leur liberté, glissent les unes sur les autres et peuvent donc se réarranger différemment pour prendre une forme globalement différente.

Une fois la matière refroidie, le polymère thermoplastique garde sa nouvelle forme.

C'est le cas du PVC, PE, PP, PET,

2.7.2.1 Exemples

Le PE haute densité (940-960 kg/m³) est un polymère linéaire, dense et très rigide

Le PE basse densité (920-940 kg/m³) est un polymère ramifié peu rigide et plus souple

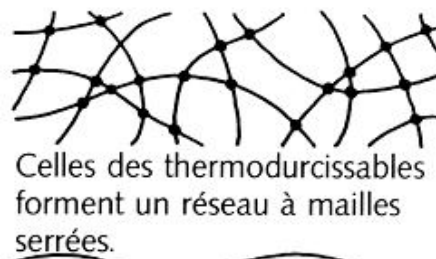
2.7.3 Les polymères thermodurcissables

Ces sont les polymères qui durcissent sous l'action de la chaleur : ils ne peuvent donc être remodelés.

La nature des monomères qui ont donné naissance aux polymères thermodurcissables est telle que, dans ce cas, des liaisons ou des liens (= la réticulation) peuvent se former entre les chaînes.

La structure est dite tridimensionnelle à mailles serrées réticulées.

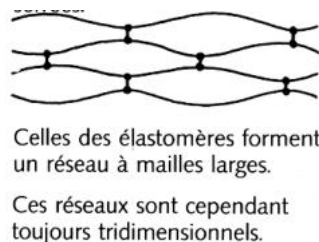
Quand le polymère est chauffé, les liaisons covalentes entre les chaînes ne peuvent se casser : les polymères ne peuvent se rompre et restent donc rigides.



C'est le cas de la bakélite, certains polyester, des colles époxy,...

2.7.4 Les élastomères

Dans ce cas, les mailles sont également réticulées mais nettement moins que pour le thermoplastique. C'est un ensemble de mailles larges.



2.7.5 Etat cristallin – état amorphe

2.7.5.1 Introduction

Les macromolécules linéaires ou ramifiées peuvent être disposées différemment les unes par rapport aux autres.

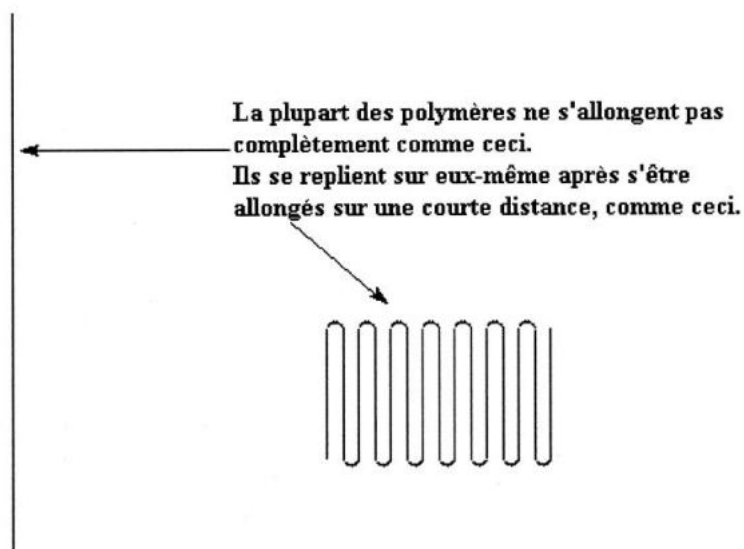
- ♦ *Elles peuvent s'aligner : c'est l'état cristallin*
- ♦ *D'autre part, elles peuvent être enchevêtrées de façon tout à fait irrégulière comme des filaments de feutre ou d'ouate : c'est l'état amorphe.*

Ces états amorphes ou cristallin donnent également des propriétés différentes aux polymères .

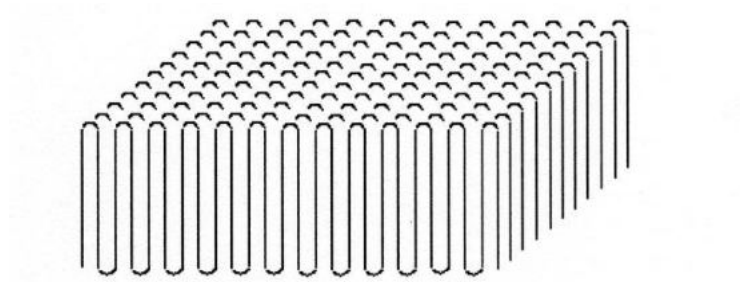
2.7.5.2 Explications

Les polymères lors de leur formation aiment s'allonger en ligne droite.

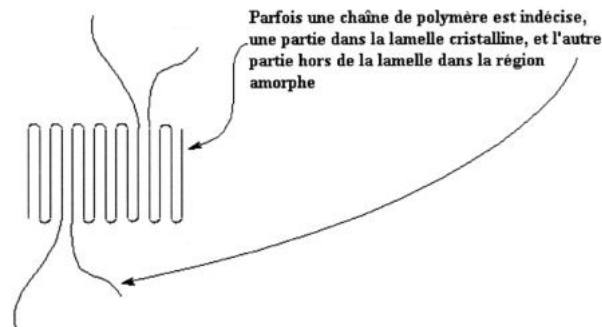
La plupart des polymères s'allongent mais sur une « courte » distance avant de se replier sur eux-mêmes.



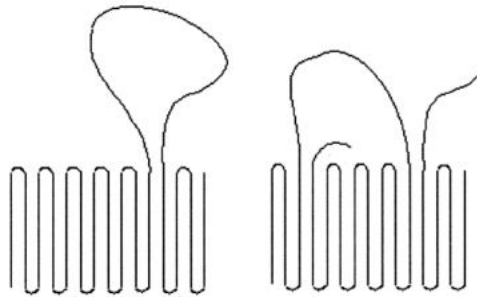
Les chaînes peuvent se replier.



Parfois, cet « ordre » observé sur courte distance n'a lieu que sur certaine portion de la macromolécule.



Parfois, les chaînes se développent d'une façon aléatoire avec des portions « bien rangées » et des morceaux « non structurés ».



2.7.5.3 Etat cristallin

Un état cristallin est caractérisé par un état « ordonné ».

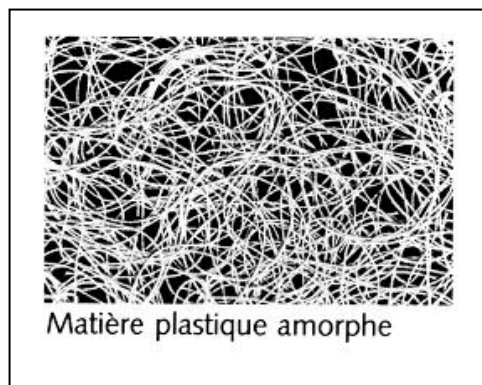
Dans ce cas, les macromolécules seraient alignées en parfait parallélisme, comme des allumettes dans leur boîte

La cristallisation rend le polymère résistant mais elle les rend aussi fragile.

C'est la cas du PEHD, PP , nylon, Kevlar, PET

2.7.5.4 Etat amorphe

Si les macromolécules sont disposées différemment les unes par rapport aux autres et si elles sont enchevêtrées de façon irrégulière (pelote de laine ou ouate) alors on dit que le polymère est amorphe.

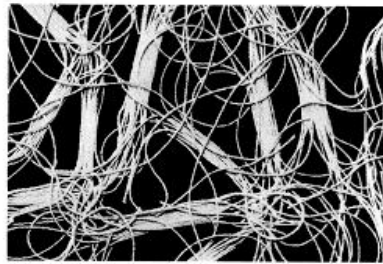


Cet état donne lieu à des plastiques vitreux, transparent et cassant

C'est la cas du polystyrène, PMMA, PC, polybutadiène, ...

2.7.5.5 Etat semi-cristallin

La plupart des polymères ne sont ordonnés que sur des petites portions : on dit que le polymère est semi-cristallin.



Matière plastique partiellement cristalline

Les matières plastiques en état semi cristallin sont laiteuses à opaques mais plus résistantes à la chaleur que les matières plastiques amorphes.

Les zones amorphes donnent au matériau une meilleur ténacité c'est à dire une meilleure capacité à se déformer sans se casser.

C'est le cas du PVC