

CHAPITRE 3 – LES POLYMERES

3.1. Introduction

Les **polymères** (étymologie : du grec *polus*, plusieurs, et *meros*, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est un ensemble constitué de plusieurs macromolécules (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités).

Les polymères les plus connus sont :

- les fibres naturelles :
 - fibres de polyholoside (polymère de sucres) :
 - cellulose : bois, papier, textiles naturels (chanvre, lin, coton) ;
 - glucides complexes : amidon, glycogène, et d'autres fibres...
 - les acides nucléiques : ADN et ARN sont des polymères de nucléotides reliés par des liaisons covalentes ;
 - fibres protéiques : cuir (collagène), soie et laine (kératine), etc. ;
 - les protéines qui sont des polymères d'acides aminés ;
- les matières plastiques ;
- les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels ;
- les colles ;
- les peintures ;
- les résines.

Ils sont très utilisés pour les matrices des matériaux composites.

Dans le langage courant, il est habituel d'utiliser le terme « **plastiques** » pour désigner les polymères. En réalité, il faudrait parler de thermoplastiques. Suivant leurs propriétés physiques, les polymères peuvent être classés en trois grands groupes : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. **Les thermodurcissables**, une fois mis en forme (réaction chimique, température) ne peuvent être remodelés sous l'effet de la température.

Les thermoplastiques se ramollissent sous l'effet de la température et leur mise en forme est réversible. **Les élastomères** peuvent être étirés et reprendre leur taille initiale à l'arrêt de la traction. Le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), et le polystyrène (PS) font partie des thermoplastiques les plus utilisés.

Les polymères sont principalement constitués de macromolécules. Les macromolécules sont de longues chaînes d'atomes assemblés par des liaisons covalentes. La formation de ces longues chaînes est appelée polymérisation. A titre d'exemple, une chaîne de PE peut contenir en moyenne 50000 atomes. Les macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons secondaires d'énergie plus faibles. L'énergie des liaisons secondaires est comprise entre 4 et 40 kJ/mol. Pour comparaison, l'énergie d'une liaison covalente C-C est de l'ordre de 345-355 kJ/mol.

Ces liaisons secondaires assurent la cohésion du matériau et lui confèrent ses propriétés.

Les polymères sont utilisés essentiellement pour :

- leur souplesse : textiles, joints, flexibles, élastiques, films plastiques (emballage, sacs) ;
- leur facilité de mise en forme : moulage d'objets de forme parfois complexe, contenants (flacons, bouteilles, bidons, cuves) ;
- leur légèreté (faible masse volumique, certains flottent dans l'eau) : matrices de matériaux composites (construction navale, aviation), objets du quotidien ;
- leurs propriétés de surface : anti-adhérence (Téflon) ou au contraire forte adhérence (pneu, peinture, colle) ;
- leurs propriétés isolantes, thermiques et électriques ;
- leur résistance à divers environnements chimiques : alimentaire, acides, ...

Les limites d'utilisation sont :

- la température : leurs propriétés mécaniques se dégradent dès que la température s'élève, la plupart des polymères s'altèrent, brûlent ou fondent à température modérée (inférieure à 300 °C) ;
- la dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets, de l'air (dioxygène, ozone) et de l'eau ;
- leur faible dureté, leur faible résistance à la traction (sauf les fibres), à l'érosion.

Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

3.2. Impact sur l'environnement

Disponibilité :

- polymères naturels (caoutchouc naturel, polysaccharoses/amidon, cellulose) ou artificiels (acétates de cellulose) : ressource renouvelable, recyclables,
- polymères synthétiques : ressource fossile non renouvelable (pétrole), pas toujours recyclables ;

Fin de vie :

- facilité de tri : tri à la main sur la base d'indications portées sur les produits, éventuellement hachage et tri des particules par densité,
- réutilisable : les thermoplastiques peuvent être refondus,
- recyclables : les thermodurcissables peuvent être réutilisés sous forme de laine (isolant),

- déchets souvent incinérables avec production d'énergie, certains sont biodégradables et donc compostables ;

Energie primaire totale : extraction du pétrole, électricité (alimentation et chauffage des réacteurs chimiques, des machines de formage), gasoil (transport) :

- polymères naturels (caoutchouc naturel, polysaccharoses/amidon) : 25 à 42 MJ/kg,
- silicones (élastomères synthétiques) : 152 à 168 MJ/kg,
- polyétheréthercétone (PEEK, thermoplastique) : 223 à 246 MJ/kg ;
- élastomères synthétiques (sauf silicones) : 77 à 120 MJ/kg,
- thermodurcissables : 84 à 100 MJ/kg,
- thermoplastiques (sauf PEEK) : 52 à 160 MJ/kg ;

Toxicité environnementale (pollutions principales) : (extraction du pétrole, opérations de pétrochimie, intermédiaires de fabrication (solvants, monomères...) :

- polymères naturels (caoutchouc naturel, polysaccharoses/amidon) : -0,5 à +0,3 kgCO₂/kg,
- silicones (élastomères synthétiques) : 8 à 9 kgCO₂/kg,
- polyétheréthercétone (PEEK, thermoplastique) : 13 à 14 kgCO₂/kg ;
- élastomères synthétiques (sauf silicones) : 2 à 5 kgCO₂/kg,
- thermodurcissables : 3 à 4 kgCO₂/kg,
- thermoplastiques (sauf PEEK) : 0,3 à 8 kgCO₂/kg ;

Impact sur la santé :

- toxicité humaine : peuvent dégager des composants organiques volatils ;
- nocivité en cas d'accident : en général inflammable, dégage des gaz et particules inflammables et parfois des gaz toxiques, et souvent une épaisse fumée noire qui peut gêner l'évacuation des personnes et l'intervention des secours, et provoquer des brûlures internes si on la respire ; parfois fond en gouttant sous l'effet de la chaleur.

3.3. Composition, fabrication et mise en œuvre

Les polymères naturels d'origine végétale sont fabriqués par les organismes vivants :

- la photosynthèse chlorophyllienne des plantes prélève de l'eau et du gaz carbonique de l'air pour fabriquer les polymères, en particulier l'amidon et la cellulose (bois, tiges);
- certaines cellules des animaux et plantes produisent des protéines, les kératines et collagène, dont le cuir, la laine et la soie.

Ces produits sont prélevés et travaillés pour donner les produits finis, essentiellement des textiles (habillement, cordages, draps, etc.) : coton, lin, chanvre, laine, soie, etc.

Le bois

Le bois est prélevé tel quel (abattage d'arbres) puis usiné (sciage) pour faire des planches ou des poutres. Il faut le laisser sécher ou bien l'étuver avant de l'utiliser. des traitements permettent d'améliorer ses propriétés :

- traitement d'imprégnation de produits insecticides et fongicides, pour éviter la moisissure, les champignons (mérule) et les insectes xylophages et lignivores (termites, larves de capricorne) ;
- traitement thermique modifiant la structure de l'extérieur et protégeant contre le pourrissement ;
- cintrage à la vapeur d'eau, permettant d'avoir des pièces courbes sans couper la fibre : le bois vert ou humidifié sous étuve est très souple, on le courbe et on le laisse sécher sous contrainte.

Le bois est hygroscopique : il peut absorber une grande quantité d'humidité, il « travaille » sous l'effet des conditions climatiques.

Le bois est également la matière première principale de la pâte à papier : il est broyé dans de l'eau, ou bien cuit avec des produits chimiques, afin que les fibres se dispersent, puis on ajoute des produits donnant une tenue à la feuille (liant) et limitant la diffusion de l'encre (imperméabilisant). On peut aussi utiliser comme matière première des chiffons de lin, chanvre ou coton, ou encore du fumier (la paille broyée par la mastication de l'animal se retrouve dans l'excrément).

Le cuir

Le cuir est la peau d'animaux morts. Cette peau est salée pour éliminer l'eau et éviter le pourrissement, lavée, puis on retire la partie extérieure (poils) et interne (partie sous-cutanée). La peau est tannée, c'est-à-dire traitée par des tanins, afin de la rendre imputrescible.

Caoutchouc

L'écorce de l'hévéa contient du latex ; il s'agit du liquide contenu dans les cellules de l'écorce tendre (autour du cambium). On obtient ainsi du caoutchouc naturel, auquel on mélange de la silice, de la craie, du soufre, des additifs, etc.

Le caoutchouc peut être mis en forme par pressage dans un moule, mais aussi en trempant une forme dans un bain de latex (liquide), qui forme alors un film. Le produit est ensuite chauffé pour assurer la vulcanisation : le soufre crée des pontages entre les chaînes de polymère et renforce le caoutchouc, qui devient élastique.

3.3. Les polymères artificiels

Les polymères artificiels sont obtenus par modification des polymères naturels. On peut citer les dérivés de la cellulose, utilisés en particulier pour les anciennes pellicules de photographie et de cinéma, et fibres textiles : trinitrate de cellulose (nitrocellulose, coton poudre), triacétate de cellulose (viscose, soie artificielle, rayonne).

La cellulose subit des réactions chimiques, le produit obtenu est utilisé comme les polymères synthétiques (c'est un matériau thermoplastique).

3.4. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont issus de la chimie du pétrole. La distillation du pétrole permet d'isoler les hydrocarbures ayant entre 6 et 11 atomes de carbone. Le pétrole est chauffé à environ 400 °C, la colonne de distillation fait 60 m de haut, et l'on récupère le naphta, c'est-à-dire la fraction qui se condense entre 180 et 30 °C. Les molécules du naphta sont cassées par de la vapeur d'eau dans un vapocraqueur, ce qui donne des monomères, puis on effectue des réactions chimiques afin d'assembler les molécules entre elles, c'est la polymérisation.

Le polymère peut aussi être dispersé dans un solvant pour former une résine, une colle ou une peinture. La couche de polymère se reforme après application lorsque le solvant s'évapore. Dans certains cas, le produit se présente sous la forme de deux pâtes à mélanger (bicomposant), la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) se faisant par mise en contact des deux pâtes.

Les polymères sont classés par famille :

- famille « mécanique » : thermoplastique, thermodurcissable, élastomère (voir plus loin) ;
- chimique : par famille de monomère.

Certain polymères sont fréquemment désignés par un nom commercial ou un nom de marque, ou bien possèdent plusieurs noms chimiques.

3.5. Propriétés :

Propriétés thermiques

Une des principales limitations à l'utilisation des polymères est la température. Par exemple un polychlorure de vinyl (PVC) peut être utilisé une centaine d'heures à 100 °C. Un polymère thermostable, comme un polyimide aromatique ou un polyamide aromatique/aramide (Ultem, Kapton, Kermel), tient quelques minutes à 500 °C.

Le comportement mécanique à la température des polymères est très variable :

- à basse température, en dessous d'une température dite de transition fragile-ductile TTFD, le polymère est fragile, cassant ;
- au-dessus de la température de transition vitreuse T_v (ou T_g), le polymère devient caoutchouteux : les parties amorphes ramollissent ;
- au-dessus de la température de fusion T_f , le polymère est liquide ;
- à haute température, le polymère (liquide ou solide) présente une dégradation thermique qui détériore ses propriétés ; il s'agit essentiellement d'une réaction d'oxydation par le dioxygène de l'air ou la vapeur d'eau, qui détruit les liaisons chimiques ;
- au-delà d'une température critique, le polymère brûle ; certains polymères sont auto-extinguibles, en particulier les polyimides aromatiques, on a alors une carbonisation sans flamme.

On considère habituellement trois familles de polymères selon leurs propriétés mécaniques :

- les thermoplastiques : avec l'élévation de température, le polymère passe à l'état « fondu » (état fluide ou déformable), ce qui permet de le mettre en forme ; il devient rigide en se refroidissant, mais repasse à l'état fondu si on le réchauffe ; exemples : ABS, CA, PAN, PE, PEEK, PET, PMMA, POM, PP, PS, PTFE, PVC, SAN ;
- les thermodurcissables : à la fabrication, le polymère devient visqueux avec l'élévation de température, ce qui permet sa mise en forme, puis devient irréversiblement rigide en raison de réactions chimiques ; il reste rigide même si la température s'élève à nouveau ; exemple : EP, PF, certains PI, UP ;
- les élastomères : le polymère peut s'allonger énormément de manière élastique, il s'agit du caoutchouc naturel (sigle NR) et des caoutchoucs synthétiques ; il existe des élastomères thermoplastiques (TPE) (la plupart) et des élastomères thermodurcissables ; exemples : EPDM, NBR, IR.

Compatibilité chimique

Les polymères sont réputés stables chimiquement ; ils servent à la conservation des aliments (pour ne pas les altérer), de nombreux produits chimiques, sont utilisés pour des implants dans le corps humain (prothèses), ... Pour autant, les polymères subissent des agressions chimiques de la part de l'environnement et se dégradent, se corrodent. Il est important de vérifier la compatibilité du polymère avec son environnement.

Vieillessement

Les deux principaux facteurs de dégradation d'un polymère, outre la température déjà évoquée, sont l'eau (liquide ou vapeur) et les rayons ultraviolets (UV).

Au cours du temps, les molécules d'eau se glissent entre les chaînes polymères. Or, l'eau affaiblit les liaisons faibles ; il se produit d'une part un gonflement du polymère, et d'autre part un assouplissement, une perte des propriétés mécaniques. Tous les solvants (en particulier les hydrocarbures) produisent ces phénomènes.

Par ailleurs, certains polymères, comme les polyesters, EP, PA, PI ou PU, peuvent réagir avec l'eau. Cette destruction par l'eau, ou hydrolyse, fragilise le polymère.

Les UV, quant à eux, peuvent amorcer des réactions avec le dioxygène de l'air ; ces réactions d'oxydation coupent les chaînes polymères. Cela produit une coloration, par exemple un jaunissement, et/ou une dégradation de la résistance à la rupture :

- polymères très stables aux UV : polymères fluorés ;
- polymères stables aux UV : PMMA, polyesters, PC ;
- polymères dégradés par les UV : PA, PE, PS ;
- polymères très sensibles aux UV : PP, PVC.

L'ajout de pigments peut absorber les UV et donc réduire le vieillissement ; c'est par exemple le cas du noir de carbone dans les pneumatiques.

3.6. Procédés de mise en œuvre

Pour répondre à toutes les exigences en termes de formes et de cadences, plusieurs méthodes de mise en forme des matériaux polymères ont été développées, dont :

- extrusion au moyen d'une filière : procédé continu pour fabriquer des profilés complexes, plaques, feuilles, films, etc., cadence de production élevée ; une variante est la coextrusion ;
- filage : souvent à partir du polymère à l'état fondu ; obtention de fibres textiles (marques Tergal, Térylène (sv), Dacron, nylon, Rilsan, Orlon, lycra, Tyvek, Dyneema, Kevlar, etc.) ;
- injection : grande variété de pièces, bonne précision et bon aspect de surface, cadence élevée (éléments d'appareils ménagers, engrenages, pompes, etc.) ;
- moulage par soufflage : procédé discontinu pour fabriquer des corps creux (bouteilles, flacons, etc.),
 - extrusion-soufflage,
 - étirage-soufflage ;
- extrusion-gonflage : élaboration de films, sacs, etc., à la différence de l'extrusion-soufflage, ce procédé n'utilise pas de moule ;
- rotomoulage : pièce fermée, pouvant être de très grandes dimensions (citernes, jouets, ballons, etc.) ;
- thermoformage : convient très bien pour des pièces de grande surface et de faible épaisseur (emballages, pièces pour l'automobile et le bâtiment, baignoires, etc.) ;
- moulage par compression ou par compression-transfert : procédés applicables aux résines thermodurcissables prépolymérisées (partiellement polymérisées) (phénoplastes, aminoplastes, polyesters insaturés, etc.).

Références :

[https://fr.wikiversity.org/wiki/
www.futura-sciences.com](https://fr.wikiversity.org/wiki/www.futura-sciences.com)
<https://fr.wikipedia.org/>

Liens utiles :

Wikipedia : Matières Plastiques (base de données Wikipedia. Comme toute encyclopédie libre, à utiliser sans restriction, mais avec précaution. Les informations recueillies doivent impérativement être contrôlées par ailleurs).

Macrogalleria. le cibermonde merveilleux des polymères ("la grande surface où vous pouvez apprendre toutes sortes de choses utiles sur les polymères et sur la science des polymères!". Un site complet sur les polymères, de la chimie aux propriétés des matériaux)

MatWeb (base de données sur les propriétés de matériaux : types de matériaux, entreprises et noms commerciaux)

Voyage au coeur de la matière plastique. Les polymères. structures et propriétés par Alain Boude

Le site de Plastic Europe

Compilation des pages de glossaire contenues dans les bases de connaissances réalisées avec Aérospatiale "matériaux composites" et "matériaux métalliques". Nombre de définitions relatives aux polymères et à la chimie macromoléculaire, avec des illustrations.

<http://www.cybel.fr/html/Communaute/materiaux/Glossaire/>

Base de données sur les polymères (fiches techniques, propriétés de matériaux, paramètres de solubilité polymères pour le secteur médical - noms commerciaux)

<http://www.plasticsusa.com/http://www.plasticsusa.com/>

Description et données techniques relatives à de nombreux matériaux polymères <http://www.azom.com/materials.asp>

Quelques ouvrages sur les matériaux polymères (peu ou pas de chimie organique) :

- Introduction aux matériaux polymères. Rémi Deterre, Gérard Froyer. Lavoisier. 1997

- Voyage au coeur de la matière plastique. Alain Boudet. Editions CNRS. 2003

- Précis de Matières Plastiques. Structures - propriétés, mise en oeuvre, normalisation. J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud. Nathan. 1996

- Les ouvrages du Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP)