

## Chapitre I : Matériaux Polymères

### I.1. Introduction

Les polymères naturels sont la base de certains des premiers matériaux utilisés par l'homme: fibres de bois et de végétaux, cuir, tendons d'animaux, laine, soie et cellulose,...etc. Ils ont été utilisés abondamment et ont été très importants à travers l'histoire, bien qu'il ait fallu beaucoup de temps pour connaître leur composition et la façon de les synthétiser artificiellement. La notion de macromolécule est apparue tard dans l'histoire de la chimie. Bien que préfigurées par Wilhelm Eduard Weber et même par Henri Braconnot au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs les ont considérées comme des agrégats ou des micelles. Le terme "polymère" a été utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot.

### I.2. Définitions :

On appelle **polymère** une **macromolécule** de grande taille formée par l'assemblage d'un grand nombre d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères).

**Polymérisation** : réaction qui assemble les monomères en macromolécules.

Exemple : Le polyéthylène (PE) : .....-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-..... Il dérive de la polymérisation de l'éthène : CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, monomère du polyéthylène. On écrit plus simplement le PE : -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- avec n un entier. L'unité de répétition est (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

Les polymères peuvent être

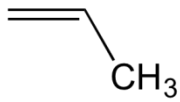
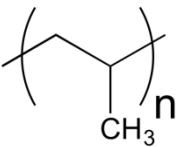
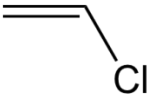
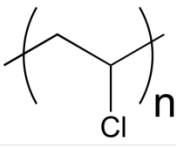
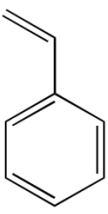
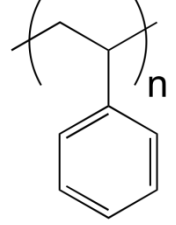
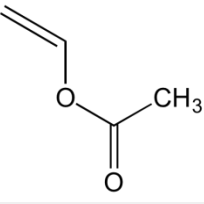
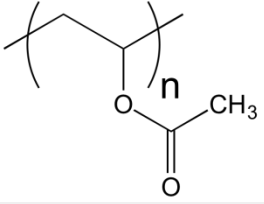
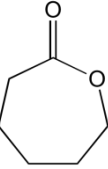
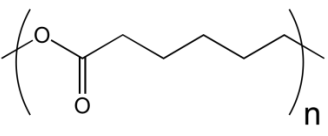
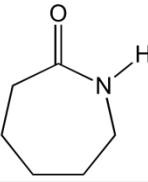
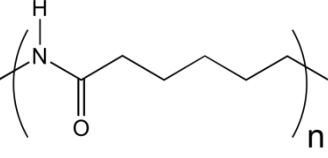
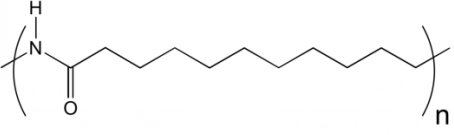
- **d'origine naturelle** (animale ou végétale) : cellulose, caoutchouc, protéine, laine, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN...
- **Des polymères synthétiques** : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET)...

### I.3. Les homopolymères et les copolymères

On peut utiliser un ou plusieurs monomères pour synthétiser les polymères. On distingue :

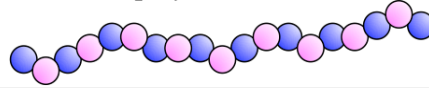
L'**homopolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques, par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle), le poly(acétate de vinyle)...

Tableau 1. Exemples d'homopolymères

monomère		polymère	
formule	nom usuel	unité de répétition	nom usuel
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	éthène (éthylène)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n^{(1)}$	polyéthylène
	propène (propylène)		polypropylène
	chlorure de vinyle		poly(chlorure de vinyle)
	styrène		polystyrène
	acétate de vinyle		poly(acétate de vinyle)
	$\epsilon$ -caprolactone		polycaprolactone
	$\epsilon$ -caprolactame		polycaprolactame polyamide 6 (PA 6)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	acide amino-11- undécanoïque		polyamide 11 (PA 11)

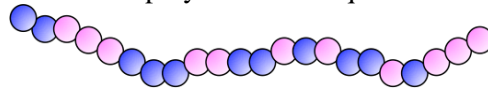
Le **copolymère** est un polymère formé à partir de monomères différents. Selon le mode opératoire et la réactivité des monomères, ceux-ci peuvent s'insérer de différentes façons dans les macromolécules et donner lieu à des copolymères alternés  $\times\times\times ABABABA\times\times\times$ , statistiques  $\times\times\times AABABBBAABB\times\times\times$  à blocs  $\times\times\times AAAAAABBBBB\times\times\times$ , voire ramifiés. Quelques exemples de structures chimiques de copolymères sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

## copolymère alterné



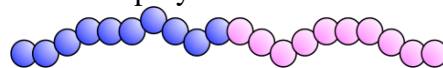
monomères		unité de répétition des macromolécules nom usuel du polymère
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ + $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Acide téréphtalique + éthylène glycol	 poly(éthylène téréphtalate) (PET)
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ + $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	acide adipique + hexaméthylène diamine (hexane-1,6-diamine)	 polyamide 6,6 (PA 6,6)

## copolymère statistique

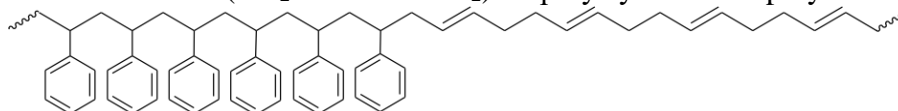


monomères		une séquence représentative des macromolécules nom du polymère
 + 	styrène + acrylonitrile	 poly(styrène- <i>stat</i> -acrylonitrile)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ +	éthylène + acétate de vinyle	 poly(éthylène- <i>stat</i> -acétate de vinyle)

## copolymère à blocs



styrène + butadiène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )  $\rightarrow$  polystyrène-*bloc*-polybutadiène



#### I.4. Degré de polymérisation $DP_n$

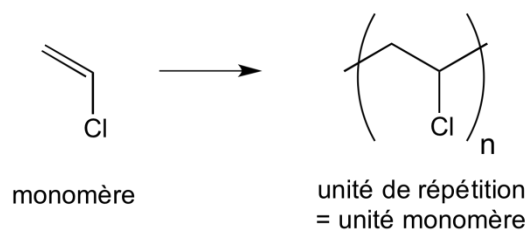
La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue a priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n ». Pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle degré de polymérisation : soit M la masse molaire du polymère et  $M_0$  la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation est :

$$DP_n = \frac{M}{M_0}$$

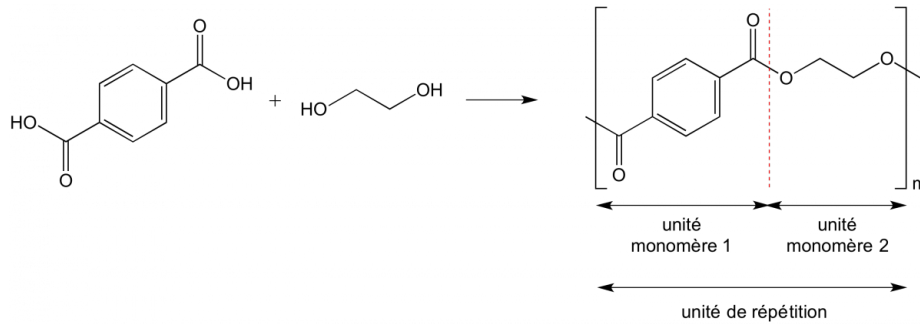
#### I.5. Unités monomère et unités de répétition

Il y a très souvent confusion dans la définition des unités monomère et des unités de répétition. L'IUPAC définit très précisément le degré de polymérisation comme le nombre d'unités monomère dans une macromolécule. Il est donc nécessaire de savoir faire la distinction. Comme son nom l'indique, l'unité de répétition est la structure qui se répète tout au long de la chaîne et qui la caractérise en premier lieu. Elle peut être issue d'un seul monomère ou de plusieurs. Dans le premier cas, unité monomère et unité de répétition sont identiques (exemple 1 ci-dessous). Dans le second cas, il est souvent plus difficile, voire impossible de définir une unité de répétition. Le cas le plus simple à décrire est celui où les unités monomère sont alternées. L'unité de répétition est alors constituée par la succession de deux unités monomère différentes (exemple 2). Les exemples ci-dessous permettront d'identifier monomères, unités de répétition et unités monomère sans ambiguïté.

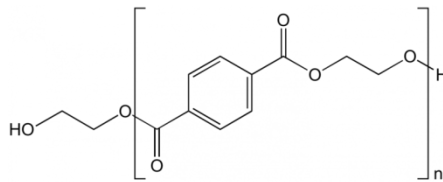
*Exemple 1.* La polymérisation du chlorure de vinyle conduit au poly(chlorure de vinyle) dont l'unité de répétition est  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$ . Cette unité de répétition est aussi l'unité monomère :



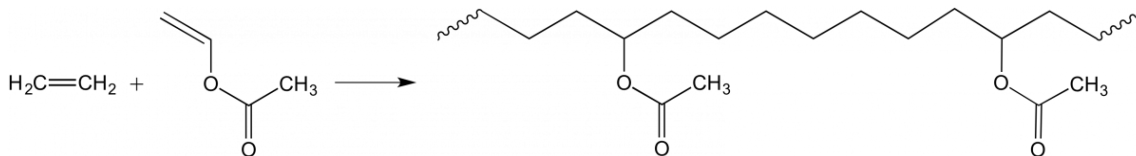
*Exemple 2.* La copolymérisation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol donne le poly(éthylène téréphtalate). La chimie impose qu'une fonction alcool réagisse avec une fonction acide conduisant à une alternance des unités monomère et donc à un copolymère alterné (copolymère puisque l'on utilise deux monomères différents pour former les macromolécules). L'unité de répétition est constituée de deux unités monomère.



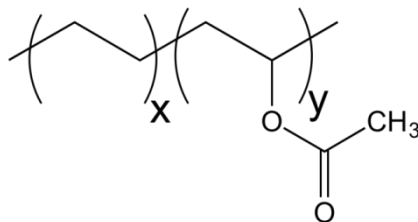
Les extrémités de chaîne changent selon les conditions et les protocoles opératoires. Dans certains cas, on peut obtenir un polymère dont toutes les macromolécules présentent deux fonctions alcool en extrémité de chaîne.



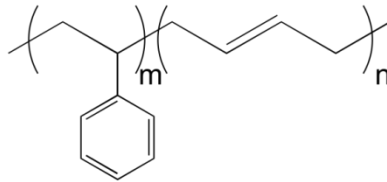
*Exemple 3.* Le troisième exemple se réfère à la synthèse de copolymères statistiques à base d'éthylène et d'acétate de vinyle. L'enchaînement des unités monomère éthylène et acétate de vinyle dépend de la réactivité chimique des monomères et du protocole opératoire. On observe une distribution statistique des unités monomère dans les macromolécules. On ne peut plus représenter simplement les macromolécules en termes d'unités de répétition, mais simplement par une suite d'unités monomère.



En pratique, on utilise souvent la représentation suivante, analogue à celle des copolymères à blocs :



$x$  et  $y$  représentent alors la fraction molaire en unités éthylène et acétate de vinyle dans le copolymère. Cette représentation peut prêter à confusion si l'on n'y fait pas attention. Par exemple, styrène et butadiène peuvent donner lieu à des copolymères à blocs ou des copolymères statistiques. On peut représenter la structure générale des macromolécules dans les deux cas sous la forme suivante :

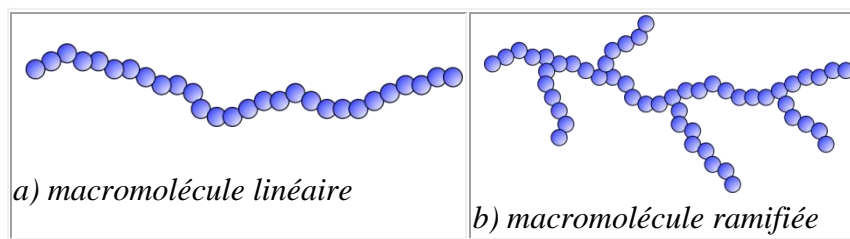


Dans le cas d'un copolymère à blocs,  $m$  et  $n$  indiquent le nombre d'unités monomère dans chacun des deux blocs polystyrène et polybutadiène. Le degré de polymérisation est égal à  $(m + n)$ . Dans le cas d'un copolymère statistique,  $m$  et  $n$  font référence à la fraction molaire des unités styrène et butadiène dans le copolymère statistique. Il n'y a pas d'information sur le degré de polymérisation.

### I.6. Macromolécules linéaires, ramifiées et réticulées

On parle de macromolécules linéaires lorsque les unités monomères sont toujours placées les unes à la suite des autres, quelle que soit la conformation envisagée (Figure 1a).

Les macromolécules peuvent aussi présenter des points de ramification (Figure 1b). Les chaînes issues de ces points de ramification peuvent aussi être ramifiées. Ces différentes structures dépendent de la chimie de polymérisation mise en jeu et/ou du mode de synthèse. Par exemple, le PE haute densité (PE-HD) est constitué de macromolécules linéaires alors que le PE basse densité (PE-BD) est formé de macromolécules très fortement ramifiées.



**Figure 1.** Macromolécules linéaire (a) et ramifiée (b)

### I.7. Polymères amorphes et polymères cristallins

Les polymères sont souvent décrits comme étant cristallins ou amorphes alors qu'il est plus exact de les décrire par leur degré de cristallinité car aucun polymère n'est à 100 pour cent cristallin. Plusieurs polymères sont considérés comme des matériaux semi-cristallins dont les phases cristalline et amorphe coexistent de façon intime.

Le caractère semi-cristallin des polymères est défini avec le degré de cristallinité. Il est possible de le calculer à l'aide d'une DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimétrie Différentielle à Balayage) employer pour étudier le comportement des polymères lorsqu'ils sont chauffés.

Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Ces matières ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines renforcées ont des propriétés haute-températures bien meilleures, et conservent des niveaux de résistance et de rigidité au-delà de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Les matières haute-températures amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement, et n'ayant pas de point de fusion précis, se ramollissent progressivement à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines. Les résines amorphes perdent leur résistance rapidement au-dessus de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Principales caractéristiques des plastiques cristallins et amorphes	
Pourcentage hautement cristallin	Pourcentage hautement amorphe
Grande résistance à la chaleur	Faible résistance à la chaleur
Point de fusion précis	Point de fusion graduel
Plus opaque	Plus transparent
Plus de contraction au refroidissement	Moins de contraction au refroidissement
Endurance réduite à basse température	Endurance accrue à basse température
Stabilité dimensionnelle supérieure	Stabilité dimensionnelle inférieure
Moins de déformation	Plus de déformation

Source : Introduction to plastics, IAPD, 9th edition.

### I.8. Classement des polymères par propriétés thermiques et mécaniques:

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

#### a. Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau après refroidissement. Ils sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Ces polymères peuvent se cristalliser (thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement.



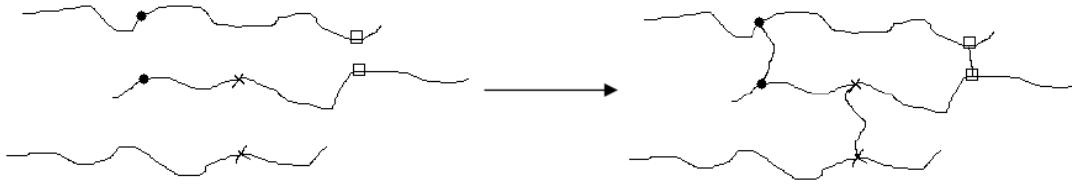
Polymères froids et durs : les chaînes sont proches grâce aux interactions intermoléculaires (Van der Waals ou liaisons H)

Polymères chauds et malléables : les chaînes sont éloignées : les interactions intermoléculaires se sont rompues sous l'effet de la chaleur. On donne une nouvelle forme au polymère

Polymères froids et durs : les interactions intermoléculaires se reforment, en conservant la forme donnée à chaud.

**b. Les thermodurcissables :**

Ils sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense. Leur «réticulation» obtenue le plus souvent sous l'effet de la chaleur est irréversible ; ces produits résistent donc mieux à l'effet de la chaleur.

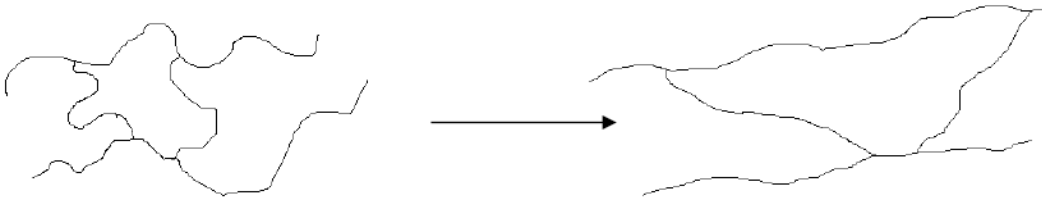


Avant chauffage les chaînes ne sont pas reliées entre elles.

Au cours du chauffage, des liaisons covalentes se forment par réaction chimique : les chaînes sont alors reliées entre elles

**c. Les élastomères :**

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. 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 contraintes mécaniques.



Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

Avec action mécanique : les chaînes s'étirent mais sont toujours reliées entre elles grâce aux liaisons covalentes.