

GENERALITES

I. Introduction :

Les plastiques représentent la plus grande famille des matériaux de synthèse, qui constitue en fait une large arborescence, allant des élastomères synthétiques aux applications des plastiques en solution : colles, peintures ou vernis. Ce sont, de tous les matériaux, ceux qui ont connu le développement le plus important au cours des dernières années. Cependant, on est encore très loin d'une saturation de l'emploi des matières plastiques, le développement et les besoins restant très porteurs [1]. Tenter de retracer un rapide historique de la chimie macromoléculaire revient à considérer trois dates essentielles [2]:

- 1870-Préparation de celluloïd, nitrocellulose plastifié par du camphre (Hyatt)
- 1909-Synthèse de la bakélite par condensation du formol et du phénol (Bækeland)
- 1922-Publication des travaux de STAUDINGER prix Nobel de chimie 1953.

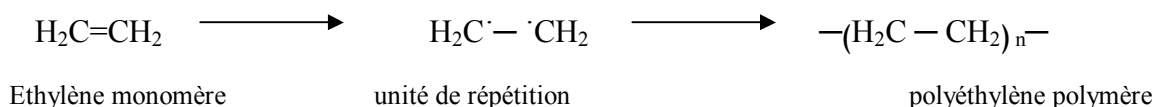
L'homme a lui aussi apprend à faire des composites : les industries qui produisent des polymères à haute performance, renforcés par des fibres de verre, de carbone, ou de Kevlar bénéficient d'un taux de croissance plus rapide (+10% par an) que tout autre secteur industriel d'élaboration de matériaux. Ces matériaux nouveaux sont rigides, légers et résistants. Malgré leur coût, leur usage s'accroît dans l'aéronautique, les transports et les articles de sport. Et les perspectives d'un usage plus large sont nombreuses, dans des domaines comme le matériel de randonnée, le matériel médical et même des objets apparemment sans importance comme les montures de lunettes.

Par ailleurs les polymères récents sont aussi promoteurs que les nouveaux composites, en cristallisant ou en orientant les chaînes, on sait faire de nouveaux polymères qui ont la rigidité de l'aluminium; ils accéderont rapidement au stade de la production industrielle. Les nouvelles techniques d'élaboration peuvent procurer au matériau une bonne résistance à la chaleur et à la déformation mécanique, ce qui offre de nouveaux champs d'application aux polymères, qui tiennent déjà une part appréciable d'un marché auparavant dominé par les métaux. Aucun bureau d'étude ne peut ignorer les perspectives qu'offrent maintenant les polymères composites [3].

Demain, des références de matériaux élaborés dans l'espace seront peut-être dans les catalogues [4].

II. Définition des polymères :

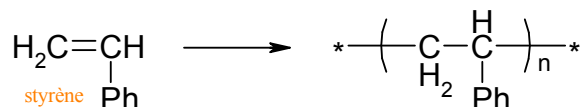
Un polymère est un enchaînement de motifs organiques identiques appelés monomères. Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) [5].



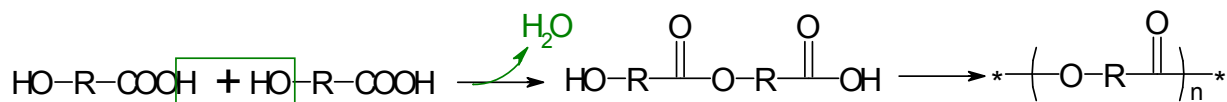
Exemple :

-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



On distingue :

II-1 Les homopolymères [4] :

Qui sont une répétition d'une même structure moléculaire, il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère. Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

➤ Les homopolymères linéaires :



Figure-1-

➤ Les homopolymères branchés :

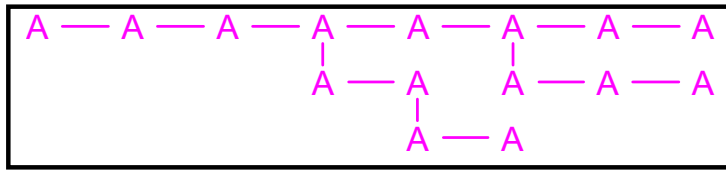


Figure-2-

➤ Les homopolymères étoilés :

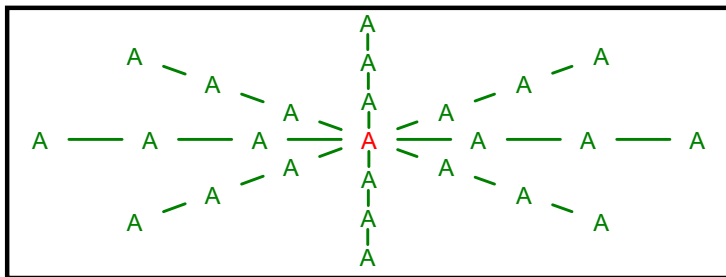


Figure-3-

II-2 Les copolymères :

Qui sont une répétition de deux (ou plus) structures de base (ex : ABS= acrylonitrile-butadiène-styrène est un terpolymère) [4]. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères. Pour la suite du paragraphe, A et B seront deux unités différentes du copolymère, Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

➤ Le mode statistique :

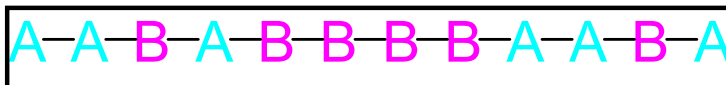


Figure-4-

➤ Le mode alterné :

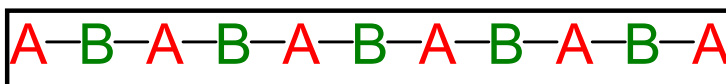


Figure -5-

➤ Le mode séquencé :



Figure -6-

► **Le mode greffé :**

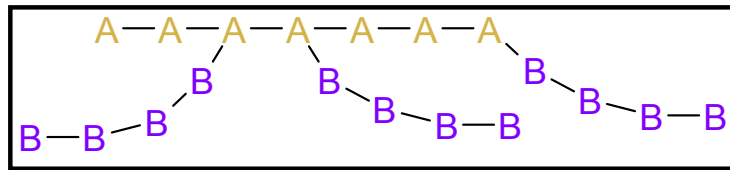


Figure -7-

Pour pouvoir être utilisé comme matériau, le polymère doit être constitué d'au moins 10^4 motif, trois cas de figures se présentent :

- Si chacune des unités monomères se combine à deux sites réactifs, on obtient de longues chaînes linéaires conduisant à un matériau dit **thermoplastique**.
- Si des couplages de chaînes peuvent se créer; des homo ou copolymères branchés thermoplastiques sont produits.
- Si des monomères ou des intermédiaires réactifs au moins trifonctionnels réagissent entre eux, des réseaux tridimensionnels peuvent être créés (phénomène appelé **réticulation**). Si la densité de réticulation est importante, on parlera de **thermodurcissables**, si elle est faible, **d'élastomères** [6].

III. Degré de polymérisation :

Les réactions de polymérisation conduisent à la formation de macromolécules caractérisées par leur masse moléculaire. Les macromolécules ainsi formées n'ont cependant pas toutes la même masse moléculaire; il existe d'ailleurs une distribution des masses moléculaires, dont la figure-8- présente l'allure générale.

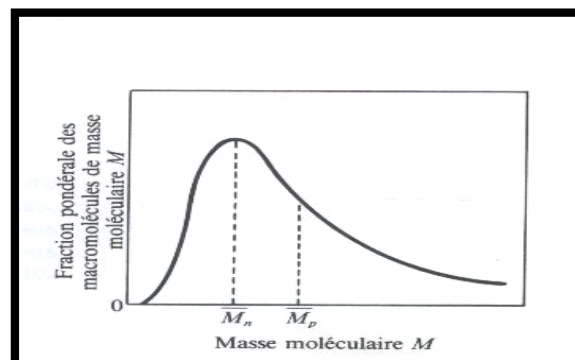


Figure-8-Distribution des masses moléculaires dans un polymère.

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent à la fois de sa masse moléculaire et du degré moyen de polymérisation. Par définition, le degré moyen de polymérisation \overline{DP}_n est donné par le nombre moyen de monomères présents dans la macromolécule [7].

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n est déterminée par la relation suivante :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaines}}{\text{nombre total des chaines}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Où N_i est la fraction molaire de macromoléculaires qui ont une masse moléculaire M_i .

La masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w est un autre paramètre. Si w_i est la fraction pondérale de macromolécules qui ont une masse moléculaire M_i est \overline{M}_w donné par

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

Où w_i est la fraction massique et $w_i = \frac{C_i}{C}$. Ainsi

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

IV. Température de transition vitreuse :

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque une frontière entre deux états fondamentaux :

➤ L'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux (hautes températures);

➤ L'état vitreux : dur et cassant (basses températures).

L'influence de la température sur les propriétés physiques des polymères est généralement étudiée en allant des hautes vers les basses températures.

Dans un premier temps on a donc parlé d'une température d'apparition de la fragilité. Puis, lorsque ce phénomène a été mieux compris, on a appelé cette frontière **la température de transition vitreuse**; la notation internationale étant **Tg**.

La transition vitreuse marque une brusque variation de beaucoup de propriétés du matériau : propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc. [8].

V. Structures moléculaires des polymères :

Suivant leur structure, les polymères sont classés en polymères :

Linéaire, ramifié, réticuler.

➤ Polymères linéaires :

Constitués de longues chaînes dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène) [7].

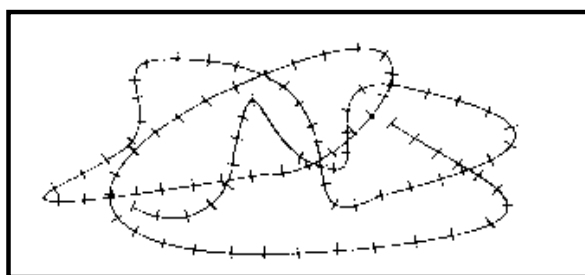


Figure -9- Structure d'un polymère linéaire.

➤ Polymères ramifiés :

Les polymères ramifiés peuvent être obtenus par polycondensation ou par polymérisation en chaîne, elles possèdent des chaînes latérales ; ces chaînes pendantes sont reliées à la chaîne principale par des points de jonction répartis le long de cette dernière [9].

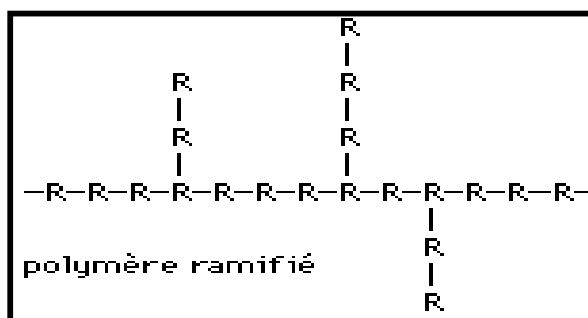


Figure -10- Structure d'un polymère ramifié.

➤ Polymères réticulés :

Ce sont des polymères, dont la structure n'est pas formée de chaînes linéaires mais elles construisent un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles.

Ces polymères considérés comme des macromolécules géantes dans lesquelles il est impossible de reconnaître un arrangement régulier des mères ou des atomes constitutifs [7].

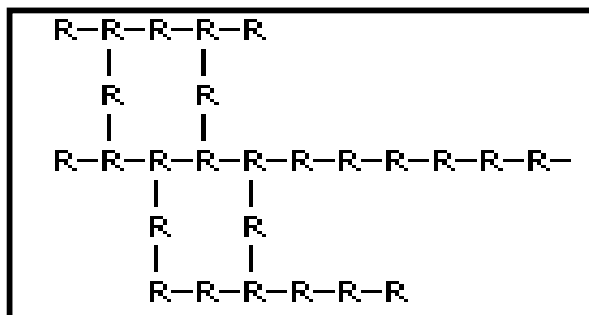


Figure -11- Structure d'un polymère réticulé.

VI. Stéréochimie des polymères:

On distingue trois formes principales (isomères configurationnels) qui sont représentés à la figure -12- [10]

VI-1 Polymère iso tactique :

Tous les substituants identiques sont situés d'un même coté en avant du plan du papier.

VI-2 Polymère syndiotactique :

Les substituants identiques alternent en avant et en arrière du plan du papier.

VI-3 Polymère hétéro tactique :

Où les groupements identiques sont répartis de manière aléatoire.

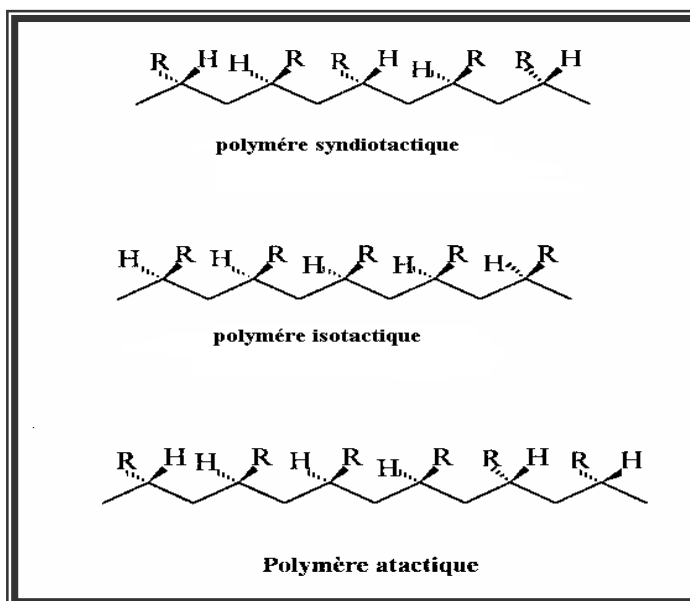


Figure -12- La stéréochimie des polymères.

VII. Quelques propriétés des polymères

I. VII-1 Propriétés chimiques :

Les réactions chimiques des polymères comme de tous les corps rigides se font essentiellement par leur surface extérieure. L'inertie chimique des polymères est bonne sauf dans le cas des solvants qui détruisent la cohésion intermoléculaire en pénétrant dans la matrice. Globalement les polymères sont résistants aux acides et aux bases tandis qu'ils sont sensibles aux solvants [11].

II. VII-2 Aspect mécanique des polymères:

Pour un polymère amorphe, on enregistre les variations du module de cisaillement en fonction de la température, on voit apparaître une zone de transition qui marque le passage de l'état solide à l'état visqueux; ces deux états correspondent respectivement au domaine caoutchoutique (fig -13-) [8].

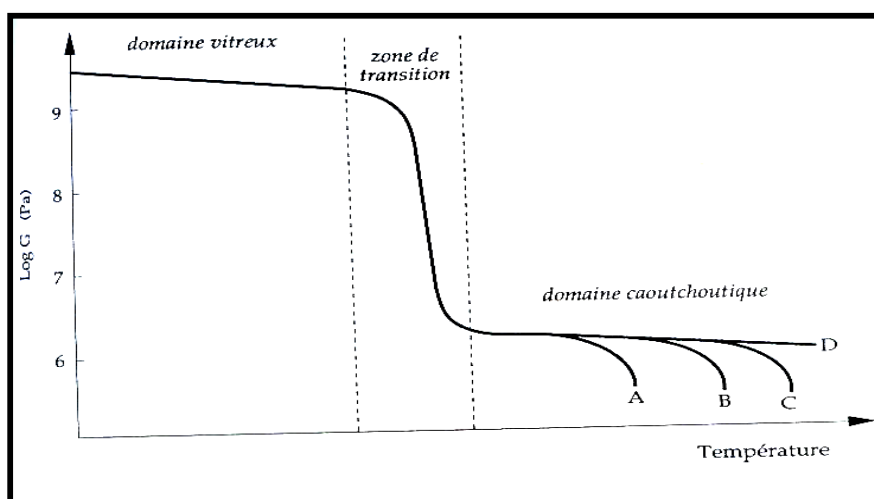


Figure -13- : Variation du module de cisaillement en fonction de la température pour un polymère amorphe.

Le domaine vitreux est caractérisé par un plateau qui correspond à une valeur du module de cisaillement d'environ 3GPa. Dans cette zone de température les taux de déformation à la rupture sont relativement faibles parce que les mouvements moléculaires soient de faible amplitude.

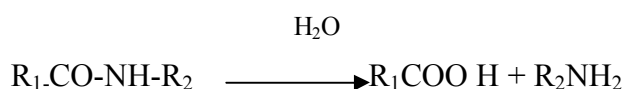
Le plateau correspondant au domaine caoutchoutique est caractérisé par un module de l'ordre du MPa, où les taux de déformation à la rupture sont considérablement plus grands.

- **A:** polymère ayant une masse moyenne peu élevée, ce qui donne lieu à un écoulement des chaînes qui intervient à une température proche de T_g
- **B:** polymère ayant une masse moyenne d'environ 30 000, ce qui conduit à un plateau caoutchoutique avant l'écoulement des chaînes.
- **C:** polymère ayant une masse moyenne $>100\ 000$, ce qui donne naissance à un plateau très apparent avant l'écoulement. Ce phénomène est dû à un réseau polymérique dense comportant un taux d'enchevêtrement des chaînes élevé. Ces nœuds physiques ne se démêlent qu'à une température élevée.
- **D:** polymère réticulé, dans ce cas il ne peut y avoir d'écoulement. Le matériau reste stable jusqu'à sa dégradation thermique.

VIII. Influence de la constitution chimique du composé macromoléculaire sur son comportement en présence d'agents chimiques:

➤ Action de l'eau :

Certaines matières plastiques peuvent s'hydrolyser partiellement, c'est le cas des dérivés cellulosiques, des polyuréthanes, des polyesters et des polyamides; cette hydrolyse, qui est plus rapide dans l'eau chaude, casse les chaînes et affaiblit les propriétés mécaniques par exemple le polyamide [12].



➤ Action de l'oxygène de l'air :

Il peut exercer une action importante sur les polymères en créant des groupements carbonyles. Cette action est nette avec les polyéthylènes et les polypropylènes; elle est liée à la partie amorphe du polymère. On protège les polyoléfines en leur ajoutant des anti-oxydants.

➤ Action des acides et des bases fortes :

Nous pouvons envisager deux cas :

- L'acide ou la base réagit directement sur le polymère.

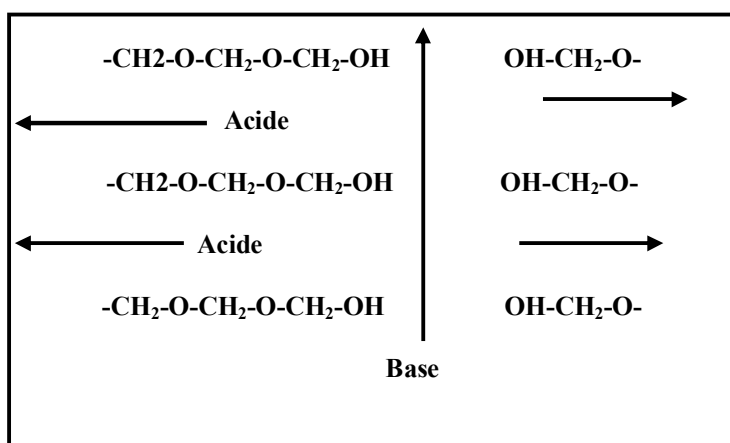
Les ions H^+ ou OH^- catalysent la décomposition du produit.

- L'action des acides et des bases peut être prévue d'après la fonctionnalité des groupements existants dans la macromolécule.

Par exemple le polyéthylène est insensible (groupement -CH₂-CH₂-CH₂-). De même, le polytétrafluoréthylène (groupement -CF₂-CF₂-CF₂-) n'est pas affecté par les acides ou les bases, même à chaud, à cause de l'énergie élevée de la liaison C-F, seuls les alcalins (potassium et sodium) peuvent réagir à l'état fondu pour donner des fluorures métalliques, la liaison F- alcalin étant -polyesters : beaucoup sont attaqués par les bases fortes qui provoquent la saponification.

Les polyamides sont attaqués par les acides qui entraînent l'hydrolyse du groupement amide.

Ces produits peuvent s'attaquer sélectivement à une partie de la structure comme dans le cas du polyoxyméthylène.les cristallites sont détruits par les acides et fragmentés en paquets parallèles, tandis que les bases semblent s'attaquer aux groupements OH terminaux et découper les cristallite dans l'autre sens . Ces conclusions ont été tirées d'études de diffractions des rayons X [12].



IX. Influence de la concentration en polymère sur les dimensions de la chaîne :

➤ Notion de concentration critique de recouvrement

Lorsque l'on part d'une solution diluée et que l'on augmente progressivement la concentration en concentration en polymère, il existe une concentration critique C * à partir de laquelle intervient le recouvrement des chaînes macromoléculaires. La concentration de recouvrement des chaînes macromoléculaires. La concentration de recouvrement géométrique (figure – 14-)

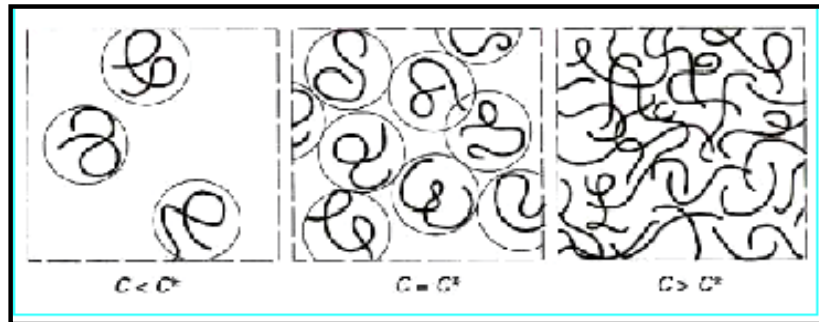


Figure -14 –Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (C^*) séparant les domaines dilués ($C < C^*$) et semi dilués ($C > C^*$)

La valeur à laquelle la concentration moyenne en segments dans la solution devient égale à la concentration des segments au sein de la chaîne isolée, soit :

$$C^* \propto N / R_f^3$$

Avec N nombre de segments statistiques de Kuhn dans la chaîne, R_f symbolisant le rayon de la chaîne isolée.

En supposant que la chaîne soit initialement en bon solvant ($R_f \sim N^v$, avec $v = 3/5$), il vient

$$C^* \propto N^{1-3v} \propto N^{-4/5}$$

On voit :

Que la concentration critique de recouvrement diminue lorsque la masse molaire augmente et peut devenir très faible pour M élevée.

Par exemple, pour un polystyrène de masse molaire $4,5 \cdot 10^6$ g / mol en solution dans le THF à température ambiante (bon solvant), $C^* = 10^{-3}$ g / cm³ (figure 15 courbe I).

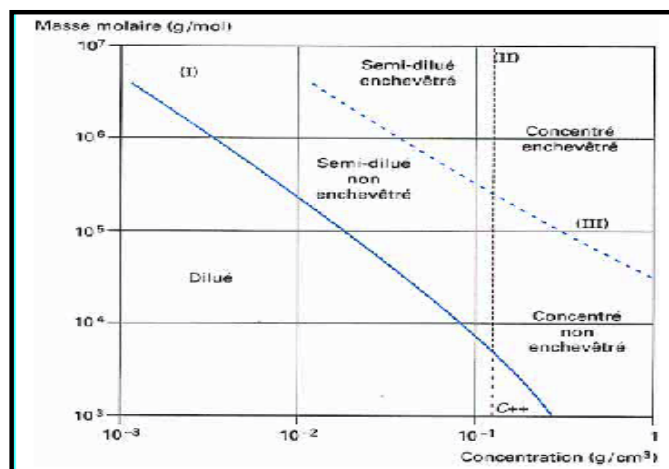


Figure -15 – Différents régimes de concentration dans le cas Du polystyrène dans un bon solvant (THF à 25 C°)

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type :

$$C^* [\eta] = \text{constante}$$

Suivant le modèle utilisé pour définir le recouvrement géométrique des chaînes assimilées à des sphères :

- Sphères tangentes distantes de $2 R_F$ (compacité = 0,52) ;
- Structure hexagonale compacte (compacité = 0,74) ;
- Concentration homogène en segments dans tout le volume (compacité = 1).

On obtient respectivement $C^*[\eta] = 0,77 ; 1,08 ; 1,47$; ce qui conduit d'une manière générale à poser :

$$C^*[\eta] = 1$$

X. Viscosité des solutions de polymère dans les différents régimes de concentration:

L'une des manifestations les plus remarquables observées lors du franchissement des différents domaines de concentration concerne le comportement rhéologique des solutions de polymère.

Afin de bien comprendre les divers phénomènes observés, il est nécessaire de superposer au diagramme Concentration/Masse donné à la figure 16, deux régimes supplémentaires appelés non enchevêtré et enchevêtré situés de part et d'autre d'une concentration critique que nous appellerons C^{**} (figure -16-, courbe III).

Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué (diminution de la viscosité sous cisaillement).

GRAESSLEY définit C^{**} par la relation :

$$C^{**} = \phi M_c / M$$

Avec C^{**} en (g/cm^3),

- ϕ masse volumique du polymère ($\phi = 1,07 \text{ g} / \text{cm}^3$ pour le polystyrène),
- M masse molaire du polymère étudié,

- M_c masse molaire critique d'enchevêtrement de la macromolécule de la polymère à l'état fondu, ($M_c = 31\ 000$ g/mol pour le polystyrène).

D'une manière générale, $C^{**} [\eta]$ se situe dans une gamme de 5 à 15 et l'on pose couramment $C^{**} [\eta] = 10$, soit $C^{**}/C^* = 10$.

Lors de l'étude rhéologique des solutions de polymère dans un bon Solvant, dans une gamme de concentration modérée ($C < C^+$), les courbes viscosité/concentration peuvent être normalisées en utilisant comme paramètre d'échelle la concentration réduite $C [\eta]$ qui permet de prendre en compte l'occupation du milieu par les chaînes Macromoléculaires (degré de recouvrement). On porte ainsi la viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s) / \eta_s$$

Avec η_0 et η_s viscosités absolues, mesurées à gradient de cisaillement nul, respectivement de la solution de polymère à la concentration

C et du solvant, en fonction de $C [\eta]$ selon la relation :

$$\eta_{sp} = B_1 C [\eta] + B_2 (C [\eta])^2 + B_3 (C [\eta])^n$$

Avec $B_3 (C [\eta])^n$ terme générique rassemblant tous les termes d'ordre supérieur à 2 du développement limité de la viscosité spécifique.

L'exemple donné à la figure -16- permet de mettre très nettement en évidence les différents régimes de concentration :

- $C < C^*$: régime dilué ($C [\eta] < 1$), avec une pente et un coefficient B_1 égaux à 1 ;
- $C^* < C < C^{**}$: régime semi dilué non enchevêtré ($1 < C [\eta] < 10$), avec une pente voisine de 2 et $B_2 = k_H$ (coefficient de HUGGINS)
- $C^{**} < C$: régime semi dilué enchevêtré ($C [\eta] > 10$) ; avec une pente (n) généralement comprise entre 3 et 5 [13].

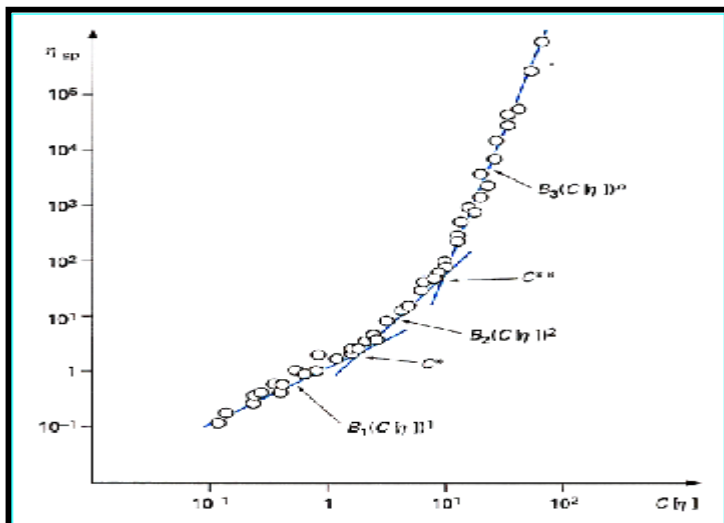


Figure -16- Variation caractéristique de la viscosité spécifique en fonction de la concentration réduite $C [\eta]$, pour un polymère dans un bon solvant : mise en évidence des régimes dilué ($C < C^*$), semi dilué non enchevêtré ($C^* < C < C^{**}$) et semi dilué enchevêtré ($C > C^{**}$)

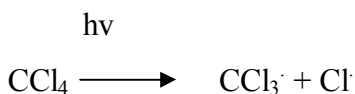
XI. Principales réactions sur polymères:

➤ **Additions**

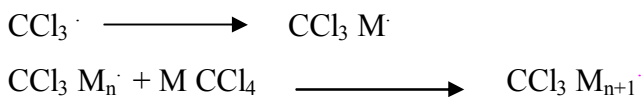
Beaucoup de réactions d'addition sur les polymères sont identiques à celles mises en jeu sur les modèles organiques correspondants; elles sont souvent accompagnées par des réactions secondaires telles que des cyclisations ou de pontages.

Exemple l'addition par mécanisme radicalaire

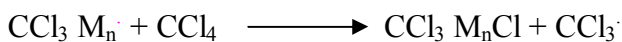
- Amorçage



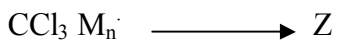
- Propagation [M désigne un groupe vinyle]



- Transfert



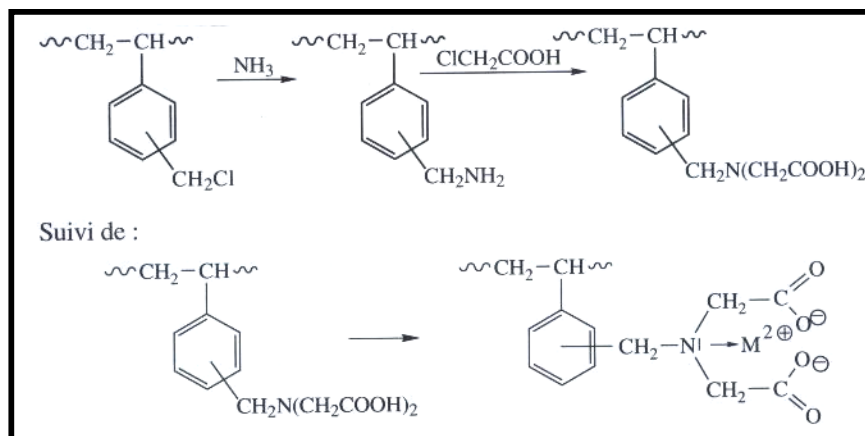
- Terminaison



Dans cette équation, Z est le produit de désactivation.

➤ Chélation

Bien que les chélation s'apparentent souvent à des additions, elles peuvent, dans certains cas, constituer des substitutions [remplacement de M^{n+} M^{p+}].

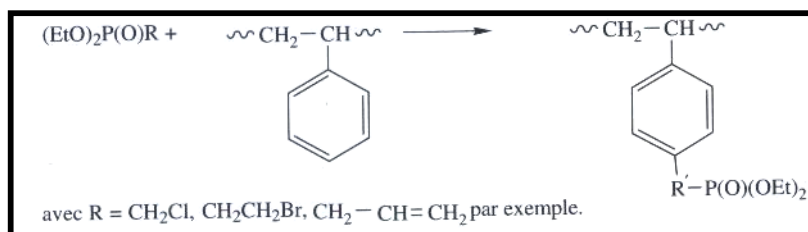


➤ Substitutions

Exemple :

- réactions de Friedel et Crafts

Ces réactions, très utiles en synthèse macromoléculaire, ont été très étudiées; leur contrôle est difficile car elles sont souvent accompagnées de réactions de branchement et de réticulation. Une grande partie des études a porté sur le polystyrène dont on a pu par cette voie préparer des dérivés phosphoalkyles [14].



XII. Dégradation lors de la mise en forme:

On distingue en général, lors de la mise en forme des matières plastiques, trois types d'altération : mécanique, thermique et thermo oxydante.

La contrainte mécanique de cisaillement est la plus forte, en moyenne, au milieu des chaînes. Plus les chaînes sont longues et les contraintes élevées, plus les scissions de chaînes se produit rapidement [15].

La dégradation thermique, sous l'effet de températures élevée, conduit à une modification irréversible et à la destruction des liaisons chimiques du squelette macromoléculaire ou des chaînes latérales, ou des produits de décomposition de faible masse molaire se forment. La décomposition initiale des chaînes peut être suivie de réactions de réticulation.

En présence d'oxygène et sous l'influence de température élevée, la décomposition des chaînes a lieu, en raison du processus d'oxydation, plus rapidement que la scission de chaînes d'origine purement thermique. Donc la combinaison de ces deux facteurs conduits au processus de thermo oxydation, qui a été étudié par ENGLER et BACH en 1897 [16].

Cette dégradation, conduit aussi à une diminution des propriétés mécaniques, l'augmentation du nombre de groupements carbonyles [17] et la diminution de pertes diélectriques [18].

Tous les produits secondaires sont formés par la décomposition des hydroperoxydes qui sont les produits originaux [19,20] responsables à l'instabilité suivante du polymère soumis à la radiation lumineuse [21] qui affectent profondément la performance du polymère [22,23].

XIII. La mise en forme des polymères:

Les thermoplastiques se ramollissent au chauffage, ce qui permet leur mise en œuvre par moulage par injection, thermoformage par aspiration, moulage par soufflage, et moulage par compression.

En revanche, pour les polymères thermodurcissables le chauffage, la mise en forme et la réaction de durcissement ont lieu simultanément, en principe en moulage par compression. Les caoutchoucs ont la même mise en œuvre que les polymères thermodurcissables : on chauffe et on comprime dans un moule et on comprime dans un moule un mélange d'élastomères et d'agents de vulcanisation[3].

XIV. Principaux avantages et limites d'utilisation des matières plastiques [24] :

XIV-1 Principaux avantages:

Légèreté:

- Densité 0.9 à 2 (facteur matière)
- Allègement direct
- Allègement induit

- Economie d'énergie

➤ **Transparence:**

Contrairement aux verres minéraux, certaines qualités conduisent à des verres incassables transparents à la lumière. Comparé aux métaux, les matières plastiques sont plus ou moins transparentes aux ondes électromagnétiques, aux ondes radar, aux rayons X, aux rayons γ , etc.

➤ **Inaltérabilité:**

Les matières plastiques ne "rouillent pas". Les thermoplastiques semi cristallins et les thermodurcissables présentent une bonne tenue anti-corrosion. Cependant les polymères "polaires" (O et N dans la molécule) peuvent "gonfler" et s'hydrolyser.

➤ **Isolation:**

Electrique (cependant on vient d'inventer les "polymères conducteurs" qui seront les polymères du 3^{ème} millénaire.

- Thermique (surtout mousses rigides à cellules fermées).
- Acoustique (surtout mousses souples à cellules ouvertes).

➤ **Design:**

Liberté des formes. Forme complexes. Liberté des teintes. Qualité d'aspect et de toucher.

➤ **Bilan coût:**

Facilité de transformation :

- Intégration des fonctions – Réduction du nombre des pièces et de l'assemblage,
- Contenu énergétique favorable,
- Pigmentation dans la masse (pas toujours suffisant – dépend de l'application).
- Prototypes peu coûteux (résines liquides au contact à froid),
- Dérive des prix plus faibles que ceux de certains métaux dits "spéculatifs".

XIV -2 Limites d'utilisation:

➤ **Tenue en température:**

Les produits organiques ont une tenue en température relativement faible

| | |
|---------|-----------------|
| maximum | Types |
| 100 c° | Courants |
| 120c° | Intermédiaires |
| 150c° | Techniques |
| 280c° | Super polymères |

➤ Inflammabilité et Combustibilité:

Les produits organiques brûlent facilement sauf lorsque leurs molécules renferment des atomes halogènes. Les super polymères sont les plus résistants. On améliore en chargeant avec Al_2O_3 , $3\text{H}_2\text{O}$

➤ Stabilité dimensionnelle:

Avant d'utiliser des pièces que obtenues en transformant les matières plastiques, il faut s'assurer qu'elles aient atteint leur stabilité dimensionnelle maximum. Cet état complexe dont le non respect conduit souvent à avaries est lié à :

- L'obtention du retrait total
- L'obtention de la cristallisation d'équilibre pour les semi cristallins
- L'obtention de la polymérisation à 100% pour les thermodurcissables (recuit)
- La disparition des tensions internes (recuit doux).

➤ Tenue a la rayure:

Les polymères sont des produits mous, ils se rayent facilement.

➤ Tenue aux intempéries :

Comme pour tous les produits organiques, celle des polymères n'est pas très bonne, sauf les polymères acryliques fluorés.

On y remédie en ajoutant des additifs anti-UV dans la formulation de la matière plastique ou revêtement de protection (peintures, vernis, etc.).

➤ Electricité statique:

Lorsque l'on frotte, on attire les poussières. On y remédie par des additifs antistatiques dans la formulation [24].

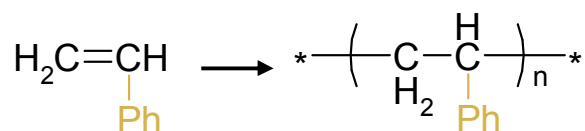
Élaboration des polymères

I. INTRODUCTION :

La nature chimique des polymères conditionne leur mode d'élaboration. Même si plusieurs voies sont chimiquement et économiquement possibles. La liberté du choix de la méthode de mise en œuvre est restreinte.

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes [25].

Cette réactivité chimique de monomère résulte de la présence de groupements fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomères [26]. Ce processus peut être expliqué par l'exemple suivant :



Pour un objet thermoplastique, il est rarement possible d'effectuer la polymérisation dans le moule à partir des monomères, alors qu'un thermodurcissable nécessite toujours que la chimie terminale soit faite lors de la mise en forme. Ces contraintes font qu'entre le début des opérations de synthèse et la mise en forme du matériau en objet il va falloir passer par des étapes intermédiaires. La présentation des "demi- produit " pour la mise en forme mérite qu'on s'y arrête, ainsi que évolutions chimiques qui vont être les leurs.

On distingue habituellement deux grandes méthodes de la polymérisation :

- La polycondensation ou polymérisation par étapes
- La polymérisation en chaîne

II. La réaction de polycondensation :

II.1 Généralité:

La première réaction de polycondensation a été effectuée en 1909 par BAEKELAND qui obtient la " bakélite" on faisant réagir le phénol et le formol [2].

II.2 Définition :

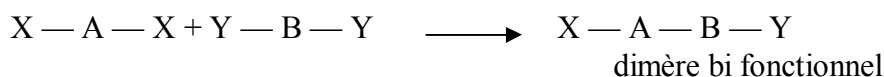
Il s'agit de processus réactionnels dans lesquels deux entités moléculaires A-X et Y-B portant des fonctions antagonistes X et Y, interagissent pour unir A et B au moyen d'une liaison covalente. Les molécules réactives A-X et Y-B ci-dessus, sont monovalentes; pour conduire à un polymère, les réactions doivent être appliquées à des molécules de valence supérieure à deux. En général, les réactions de polycondensation sont accompagnées d'élimination de molécules légères (H₂O, HCL, NH₃, CH₃O,...) [27]. La polycondensation correspond :

- A l'association de molécules identiques portant deux fonctions susceptible de réagir l'une sur l'autre avec élimination d'un résidu.



dimère + monomère → trimère, etc.

- A l'association de deux séries de molécules différentes portant respectivement deux fonctions susceptibles de réagir les unes sur les autres.



dimère + monomère → trimère

dimère + dimère → tétramère, etc.

soit : n -mère + m -mère → $(n + m)$ -mère.

II.3 Produits de polycondensation:

Poly-esters, poly-amides, poly-carbonates, poly-siloxane, phénoplastes, aminoplaste, résines époxydes [2].

III. Polymérisation en chaîne :

III.1 Définition :

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R: très réactifs "radicaux, anions, cations" présents en très petite concentration (10^{-7} à 10^{-8} mol⁻¹ en polymérisation radicalaire) [14].

Les différents types de polymérisation en chaîne sont :

III.2 La polymérisation par voie radicalaire :

C'est une polymérisation dans laquelle les centres actifs sont des radicaux libres qui se fixe sur l'un des deux carbones de la double liaison du monomère. Le nouveau radical fermé réagit avec le monomère [28].

Comme toutes réactions radicalaire il y aura trois étapes réactionnelles :

➤ **phase d'activation ou amorçage :**

Elle correspond à l'étape de formation de molécules activées les radicaux libres. Le générateur de radicaux, souvent un peroxyde **R-O-O-R**

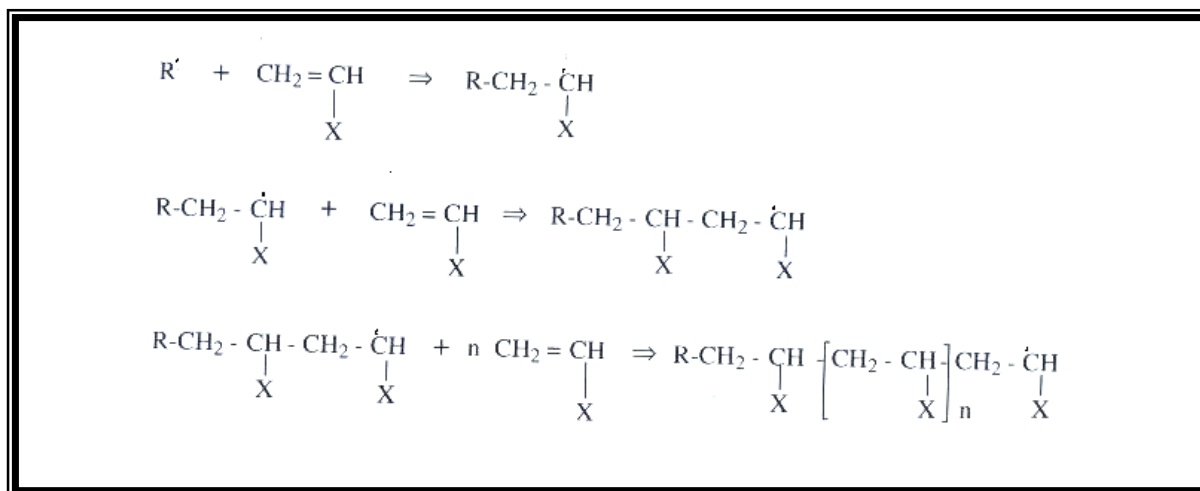
➤ **Phase de propagation :**

Les chaînes macromoléculaires vont croître à partir des molécules activées. Ces macromoléculaires atteint leur degré de polymérisation finale.

➤ **phase de terminaison :**

Les chaînes macromoléculaires cesse de croître par des activations des radicaux libres.

Exemple :

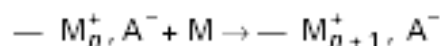


III.3 la polymérisation par voie ionique:

L'agent de croissance de la chaîne polymérique est une espèce ionique en conséquence elle peut être cationique ou anionique [2].

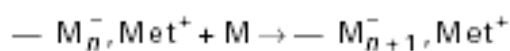
III.3.1 polymérisation par mécanisme cationique :

La molécule activée est donc un cation d'où la mise en œuvre d'un mécanisme électrophile.



III.3.2 polymérisation par mécanisme anionique :

L'espèce active est un anion, le mécanisme réactionnel est du type nucléophile, l'attaque nucléophile de l'anion se produit sur le site de faible densité électronique du monomère.



III.4 Produits de polymérisation (radiculaire ou ionique):

Poly-oléfines, poly-diènes, poly-fluoro-éthènes, poly-acycliques, poly-oxydes, poly-vinylques... [2].

IV. Polymérisation :

Quelque soit le type de polymérisation, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectués par quatre techniques principales [12] :

IV.1 Polymérisation en masse :

Les réactions réalisées à partir des monomères purs, liquides ou gazeux, le milieu réactionnel est constitué par des molécules monomères, de macromoléculaires est un amorceur (catalyseur)

Le catalyseur est ajouté au monomère liquide, deux cas peuvent se présenter :

- Le polymère est soluble dans le monomère; le liquide devient plus en plus visqueux
- Le polymère est insoluble : il précipite mais le monomère reste absorbé

IV.2 Polymérisation en solution:

Dans ce type de polymérisation, Les molécules monomère sont ajoutées dans un solvant inerte (le monomère est en solution dans une grande quantité de solvant).

Une partie de solvant s'évapore pendant le processus de polymérisation, ce qui permet un bon dégagement thermique lors de la réaction.

IV.3 Polymérisation en suspension ou en perles :

Le monomère catalysé est dispersé dans l'eau ou dans une solution aqueuse, il se fragmente en sphères de 0,1 à 3nm de diamètre.

La chaleur de la réaction peut aisément être évacuée.

On doit ajouter des stabilisateurs de suspension (talc, alumine, bentonite) pour empêcher les particules de s'agglomérer; le lavage de perles permet d'éliminer les produits inutiles et on obtient un produit très pur.

IV.4 Polymérisation en émulsion:

Pour la polymérisation en émulsion, comme pour la polymérisation en suspension, le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes. Sont cependant nettement plus petites que dans la polymérisation en suspension.

