


**Polymère: du polystyrène**

$$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$$


**Les polymères**

www.aquaportail.com

Christine Vautrin-UI – DUT Orléans – S4



constituant principal des plastiques



Mais aussi du bois ...

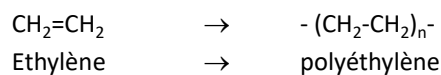
## Les polymères

### 1, Définition

Macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités qui dérivent de un ou plusieurs monomères appelés motifs et préparée à partir de ces molécules monomères

**Un polymère peut être défini comme un enchaînement d'unités structurales répétitives. L'unité de répétition dans le polymère étant le monomère.**

Exemple : Polyéthylène obtenu à partir du monomère éthylène et comportant un motif  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  répété  $n$  fois ( $n$  très grand) –  **$n=DP$  degré de polymérisation**



Les masses molaires des polymères sont très élevées en général  $> 100000\text{g/mol}$

Monomère HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH Éthylène glycol

Dimère HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH Diéthylène glycol

Polymère (-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> Polyéthylène glycol

# Les polymères

## 1, Définition

La masse molaire d'une macromolécule  $(-A)_n$  est le produit du degré de polymérisation  $n$  par la masse molaire de l'unité constitutive  $-A-$ .

Masse molaire

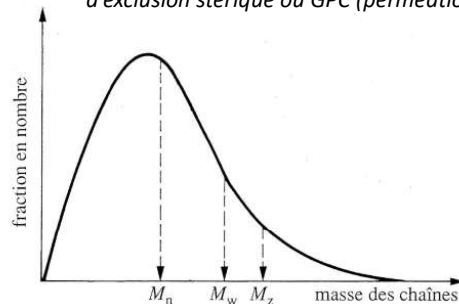
$$\text{En nombre} \quad M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\text{En masse} \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Indice

$$\text{De polymolécularité} \quad I = \frac{M_w}{M_n}$$

Technique de chromatographie  
d'exclusion stérique ou GPC (perméation de gel)

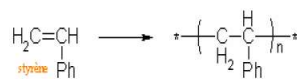


Courbe de distribution des masses molaires.  
Positions des différentes  
masses molaires moyennes

## 2, Les voies de synthèse

### Polymérisation en chaîne : radicalaire, anionique, cationique

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



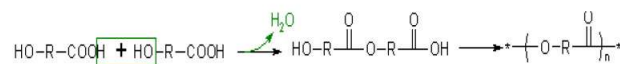
Monomères vinyliques :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$

Monomères acryliques : dérivés de l'acide acrylique



### Polycondensation ou Polyaddition

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



Nom Sigle Synthèse	Monomères	Unité constitutive
Polyéthylène PE polymérisation	éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
Polypropylène PP polymérisation	propylène $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
Poly(chlorure de vinyle) PVC polymérisation	chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} -$
Polystyrène PS polymérisation	styrène $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$
Polyamide 6-6 PA6-6 polycondensation	acide adipique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -$ $-\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$
Poly(téréphtalate d'éthylène) PET polycondensation	acide téréphtalique $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ éthylène glycol $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ $-\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} -$

### 3, Différents types de polymères

Il existe les homopolymères, les copolymères et les polymères réticulés

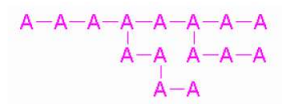
#### Les homopolymères :

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le **polyéthylène**. Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles.

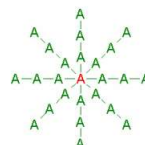
- Homopolymères linéaires



- Homopolymères branchés.



- Homopolymères étoilés.



### 3, Différents types de polymères

Il existe les homopolymères, les copolymères et le polymères réticulés

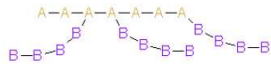
#### Les copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. 
$$\ast \left( \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{H}_2 \end{array} - \text{C} \right)_n \left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Ph} \end{array} \right)_m \ast$$
  
copolyméthylène styrène

Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

#### Distribution aléatoire de A et B

- le mode statistique A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
- le mode alterné A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
- le mode séquencé A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
- le mode greffé 

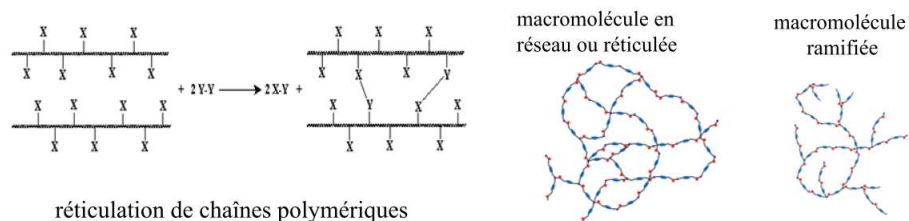
### 3, Différents types de polymères

Il existe les homopolymères, les copolymères et le polymères réticulés

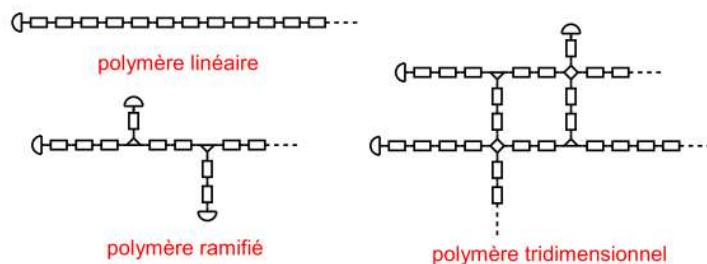
#### Les polymères réticulés:

Les structures de ce type sont, en général, préparées à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle.

Dans ce cas, la mobilité des molécules est limitée, les résines quasi infusibles, insolubles. Cette structure est caractéristique des polymères thermodurcissables.



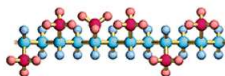
## 3, Différents types de polymères



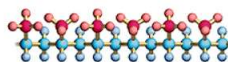
## 3, Différents types de polymères

**structure des polymères : structure primaire (échelle moléculaire)****Atactique:**

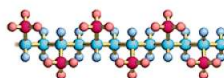
Les substituants (ici CH<sub>3</sub>) sont distribués aléatoirement de chaque côté de la chaîne du polymère.

**Isotactique:**

Les substituants sont tous du même côté de la chaîne du polymère.

**Syndiotactique**

Alternance régulière des substituants de chaque côté de la chaîne du polymère.



### 3, Différents types de polymères

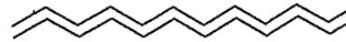
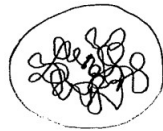
#### structure des polymères : structure secondaire (échelle macromoléculaire)

C'est la conformation de la chaîne isolée

**En solution :** pelote occupant un volume  $\approx$  constant  
distance entre les deux extrémités moyennement constante

**Sous forme solide:** 2 possibilités :

- La chaîne conserve son organisation en pelote
- La chaîne s'organise sous l'effet des interactions pour conduire à une forme zig-zag ou en hélice



forme zig-zag

Cas des chaînes orientés dans les fibres

### 3, Différents types de polymères

#### structure des polymères : structure tertiaire (échelle supramoléculaire)

Concerne l'organisation des chaînes au sein du matériau

- Si les chaînes sont en pelote,  
les pelotes s'enchevêtrent, l'état est amorphe

- Si les chaînes sont en zig-zag ou en hélice,  
Il y a possibilité d'organisation. Ceci constitue  
des zones cristallisées.

⇒ Taux de cristallinité

**état cristallin** caractérisé par l'existence d'un ordre à  
grande distance.

Les chaînes, ayant adopté une configuration  
régulière en zig-zag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon  
ordonnée et compacte.

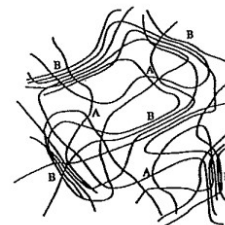
⇒ maille cristalline se répète de façon périodique dans les trois  
directions de l'espace.

Ce type de structure diffracte les rayons X.

La position des pics de diffraction permet d'identifier la  
structure cristalline.



polymère amorphe



polymère semi-cristallin

- a) zones amorphes  
b) zones cristallisées

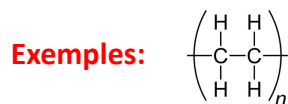
**Principales caractéristiques de l'état cristallin :**

- ⇒ **compacité supérieure** à celle de la phase amorphe, les masses volumiques  $\rho_c$  (cristalline) et  $\rho_a$  (amorphe) sont telles que, généralement :  $1 < \rho_c / \rho_a < 1,15$
  - ⇒ **existence d'un point de fusion TF, absence de transition vitreuse**
  - ⇒ indice de réfraction supérieur à celui de la phase amorphe
  - ⇒ **imperméabilité totale** à la plupart des gaz (sauf H<sub>2</sub> et He éventuellement) et vapeurs ou liquides
  - ⇒ **rigidité supérieure** à celle de la phase amorphe
- ⇒ Les polymères **cristallisent** lorsqu'ils ont une **structure régulière**.

Ils ne cristallisent **jamais totalement** pour différentes raisons :

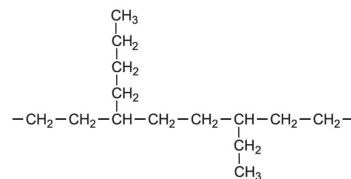
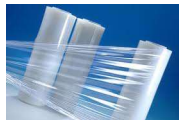
- ⇒ La **présence d'irrégularités structurales** (en particulier ramifications). Ces dernières sont exclues des cristaux au cours de leur croissance.
- ⇒ La **présence d'enchevêtrements de chaînes dans la phase amorphe**, qui s'opposent à la cristallisation. Ce facteur de limitation du taux de cristallinité est le plus général

Le taux de cristallinité variera de 20% à 80% en fonction des produits.  
Par exemple, le PEEK est 30% cristallin et 70% amorphe.

**PE basse densité : LDPE**

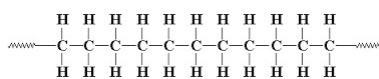
Nbreuses branches latérales d'où cristallisation difficile

Applications : objets et films souples et transparents

**PE haute densité : HDPE**

Pas ou peu de branchements, longues chaînes linéaires. Polymère cristallin

Applications: récipients rigides et opaques



### 3, Analyse thermique

#### Transition vitreuse

La forme **apparemment solide** qu'ont les polymères est en réalité un **état vitreux**. Évidemment, si on **chauffe** ce polymère "solide" ou plus exactement vitreux, les faibles forces intermoléculaires sont vaincues et le polymère **s'écoule** comme une pâte plus ou moins molle ou un caoutchouc.

#### Transition vitreuse

Changement d'état du polymère ou du matériau composite polymérisé, sous l'action de la température, et entraînant des variations importantes de ses propriétés mécaniques.

De nombreux paramètres structuraux influent sur la température de transition vitreuse des polymères, parmi lesquels la tacticité, la masse molaire ou la présence de groupes latéraux volumineux.

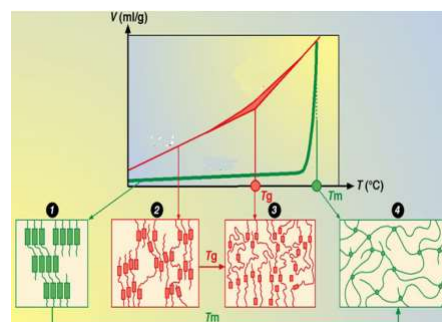
### 3, Analyse thermique

#### Transition vitreuse

La transition vitreuse est caractérisée par une température de transition vitreuse ( $T_g$  pour "glass temperature").

En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique.

Au dessus, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires (force de Van der Waals, ...).

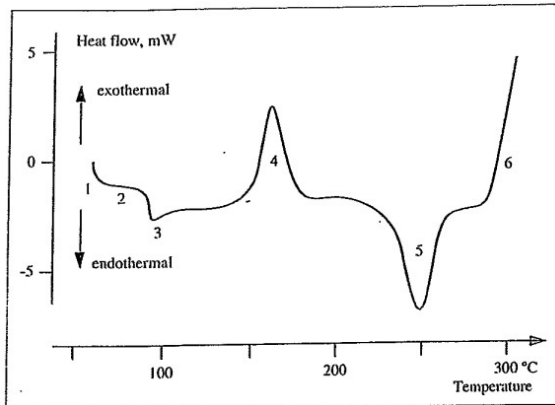




### 3, Analyse thermique

Par DSC, on a accès :

- Au taux de cristallinité, la phase vitreuse ne présentant pas de fusion
- La mise en évidence de la transition vitreuse



- 1, Deflexion proportionnelle à  $C_p$  de l'échantillon
- 2, ligne de base de la DSC – rien
- 3, Transition vitreuse de la zone amorphe
- 4, pic de cristallisation (dévitrification)
- 5, pic de fusion de la zone cristalline
- 6, début de l'oxydation par l'air

DSC d'un polymère semicristallin

**Les parties cristallines ne s'écoulent pas à  $T_g$  mais fondent à une température de fusion  $T_f$  fusion très précis. Par conséquent, un TP semi-cristallin est caractérisé par son  $T_g$  et son  $T_f$ .**

### 3, Les propriétés des polymères

#### Propriétés thermiques

On distingue trois grandes familles :

- **les thermoplastiques** : ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc a priori de façon réversible, aux phénomènes de dégradation près. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides, le PET ;
- **les thermodurs** : *souvent appelés aussi « thermodurcissables »* car obtenus à partir de **résines** dites **thermodurcissables**, une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable ;
- **les élastomères** sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène.

### 3, Les propriétés des polymères

#### Propriétés mécaniques

Comportement plus plastique / métaux. Leurs propriétés dépendent de T

Basse température : état vitreux ou semi-cristallin → rigide

A T plus élevées : transition vitreuse : les chaînes glissent les unes/ aux autres, le polymère se ramollit

Puis pour les polym. non réticulés → écoulement vitreux, les chaînes se désenchevêtrent → puis décomposition thermique

Pour les polym. réticulés (thermodurs): durcissement suivi d'une décomposition thermique

Pour les polymères dont Tg et Tf < 20°C élastomère, et sinon ils sont plastomères

#### Propriétés optiques

Transparence:

Ex: bouteille d'eau, plexiglas (PMMA), pare-brises feuilletés...

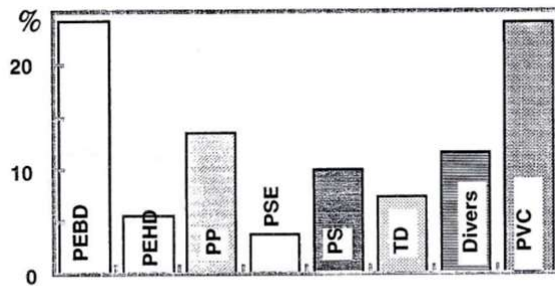
### 3, Les propriétés des polymères

#### Propriétés thermiques

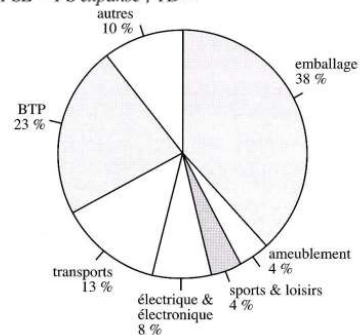
##### Principales différences entre matrices TP et TD

	<b>Thermoplastiques: TP</b>	<b>Thermodurs :TD</b>
<b>Etat de base</b>	<b>Solide (prêt à l'emploi : polymérisé)</b>	<b>Liquide visqueux à polymériser</b>
<b>Stockage matière de base</b>	<b>Illimité</b>	<b>Temps réduit (précautions à prendre)</b>
<b>Moulage</b>	<b>Chauffage (fusion/ramollissement +refroidissement de fixation)</b>	<b>chauffage continu</b>
<b>Cycle</b>	<b>court</b>	<b>plus long (polymérisation)</b>
<b><i>Caractéristiques spécifiques</i></b>		
<b>Tenue au choc</b>	<b>assez bonne</b>	<b>limitée</b>
<b>Tenue thermique</b>	<b>réduite sauf nouveaux TP thermostables</b>	<b>meilleure</b>
<b>Chutes et déchets</b>	<b>recyclables</b>	<b>perdus</b>
<b>Conditions de mise en œuvre</b>	<b>bonnes + propreté</b>	<b>émanations pour méthode humide (allergie possible)</b>

## 4, Applications



Répartition de la production des matières plastiques par type de polymère. PEBD = PE basse densité ; PEHD = PE haute densité ; PSE = PS expansé ; TD= Thermodurs



## 4, Applications

- les **polymères de grande diffusion**, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible.

**Exemples : PE, PP, PS, PVC ;**

- les **polymères à hautes performances**, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés ;

**Exemple : Résine epoxy, polyimide, PEEK polyetherethercetone...**

- les **polymères techniques**, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.

**Exemples : polyamides, PET.**

## 5, Recyclage

- **valorisation thermique** : incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique ;

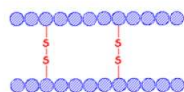
- **valorisation chimique**, conversion du polymère en de petites molécules, voire en les monomères initiaux (cas du PET),

- **valorisation matière** : le principe du recyclage des matières plastiques est quasiment identique à celui de la fabrication des produits finis en **thermoplastiques**. La différence est que l'on remplace de la matière vierge par de la matière récupérée. Cela se fait quotidiennement en usine où l'on réintroduit dans le cycle de production les chutes, etc., après simple broyage.

Dans le cas d'OM, la valorisation comporte une étape de collecte sélective, une étape de traitement (broyage, nettoyage, lavage, séparation, granulation), et une étape de fabrication de nouveaux produits finis. Les propriétés de matières recyclées impures sont souvent médiocres (ajout d'additifs ou de matière vierge).

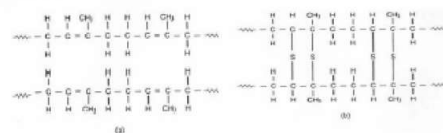
## Caoutchoucs ou élastomères

Un caoutchouc est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes au repos. Sous l'action d'une contrainte externe, les chaînes peuvent glisser les unes par rapport aux autres : le matériau présente des caractéristiques élastiques aux petites déformations. Pour pouvoir déployer complètement ses chaînes, sans les faire glisser ni supprimer leur flexibilité, le caoutchouc doit être vulcanisé.



**Caoutchouc vulcanisé :**  
un polymère avec des ponts inter chaînes, il s'agit de ponts S.

### Réticulation par le soufre



### Mousses de polymères

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

Il en existe une grande variété selon qu'elles sont **rigides ou flexibles**, ou à haute, moyenne, ou basse **densité**.

Pour un même polymère, comme le polyuréthane, on peut fabriquer toute sorte de mousses :

Ces mousses présentent donc une grande gamme de **densités** selon leur **procédé d'élaboration** et leur module de compression est d'autant plus faible que leur densité l'est. Ce sont des matériaux fragiles quand ils sont soumis à une contrainte de compression.