

Chapitre I

Structure des polymères et leurs classifications

I.1. Introduction

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient. L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. On peut maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances, polymères, qu'on caractérise par leur masse moléculaire et leur structure.

La plupart des propriétés des polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires. Dans les systèmes polymères, la multiplicité des groupements interactifs et les forces qu'ils engendrent par leur répétition le long d'une même chaîne correspondent à des énergies cohésives considérables responsables des propriétés mécaniques des matériaux.

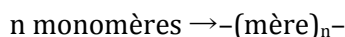
Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité...

Trois types de liaisons (interactions) peuvent servir pour donner de la cohésion aux polymères.

- a) Liaisons de Van der Waals
- b) Liaisons hydrogène
- c) Liaison covalente

I.2. Définitions

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, de masse molaire très élevée formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition (motifs ou mères) qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères.



Exemple : l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ conduit au polyéthylène $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$

Le nombre n de motifs est appelé degré de polymérisation (D_p). Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné. La masse molaire est alors $M_n = n M_0$ où M_0 est la masse molaire du monomère.

Les polymères organiques sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore... Il existe d'autres polymères où l'atome de carbone est remplacé par la silicone (Si).

Macromolécule : grande molécule constituée d'unités qui se répètent et qui dérivent de monomères.

Monomère : molécule simple de départ (du grec monos: seul ou seule, et meros : partie).

Motif constitutif : petite structure périodique qui se répète tout le long de la chaîne, composé d'une ou de plusieurs unités de base (monomères).

Polymérisation : réaction qui assemble les monomères en macromolécules.

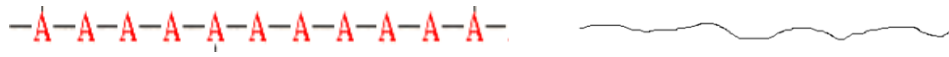
I.3. Classification des polymères

Il est possible de classer les polymères selon différents critères :

I.3.1. Selon le nombre de motifs

Selon ce type de classification, on trouve :

a) **Les homopolymères** : Ils sont constitués d'un seul type de monomère (ex: PS, PVC).



Homopolymère linéaire

b) **Les copolymères** : Ils sont constitués de plusieurs types de monomères (ex: PET).

Il existe plusieurs types de copolymères :

- **Copolymère alterné** : deux monomères qui alternent sur la chaîne.



Copolymère alterné

- **Copolymère statistique (aléatoire)** : deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre, A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés font partie de cette famille.



Copolymère statistique

- **Copolymère bloc (séquencé)** : les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités, Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences.



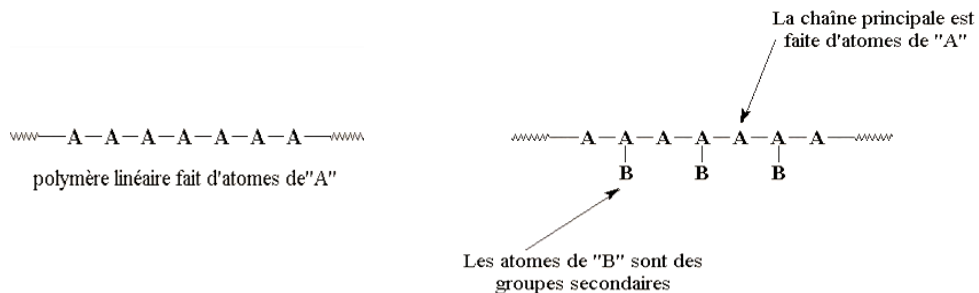
Copolymère bloc

1.3.2. Selon l'architecture des chaînes moléculaires

Beaucoup de polymères sont construits de façon que leurs molécules soient constituées de plusieurs milliers d'atomes arrangés en une chaîne linéaire, donc ils aiment s'allonger en ligne droite. Mais ce n'est pas le cas de tous les polymères, il existe de nombreux autres arrangements. Pour cela, on les classe en deux arrangements : linéaire et non linéaire.

a) Arrangement linéaire

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes, cette chaîne est appelée chaîne principale. En général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes, ces petites chaînes sont appelées chaînes secondaires. Les chaînes secondaires sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale, elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers.

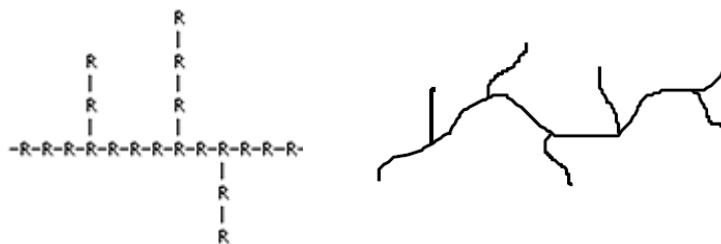


Polymère linéaire

b) Arrangement non linéaire

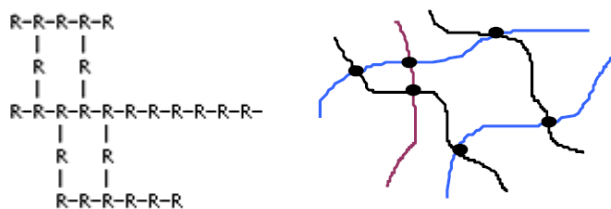
Dans ce type d'arrangement, on rencontre principalement :

- **Polymère ramifié** : est un polymère présentant au moins un point de ramification (branchement). Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur la chaîne au cours de la polymérisation. La chaîne branchée est dite greffon lorsque sa composition est différente de celle de la chaîne principale.



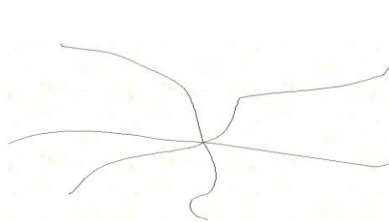
Polymère ramifié

- **Polymère réticulé** : la réticulation attache toutes les molécules de polymère entre elles, alors elles sont difficiles à séparer. Quand on chauffe le caoutchouc, caoutchouc vulcanisé de Charles Goodyear, les molécules ne peuvent pas s'écouler les unes sur les autres, c'est pourquoi le polymère ne fond pas et ne devient pas fragile quand il est refroidi.

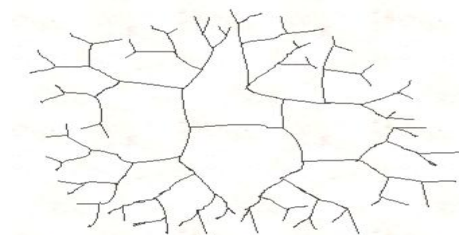


Polymère réticulé

- **Polymère en étoile** : les bouts de plusieurs chaînes de polymères sont attachés en un point commun ;
- **Polymère dendrite (dentrimer)** : les branches poussent sur des branches et d'autres branches poussent sur ces branches.



Polymère en étoile



Polymère dendrite

I.3.3. Selon l'isomérisation de configuration (stéréoisomérisation, stéréorégularité, tacticité)

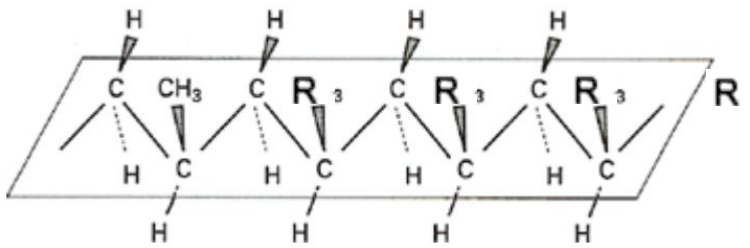
Le terme isomérisation vient du grec (isos = identique et meros = partie). On parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes. Ces molécules, appelées isomères, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue différents types d'isomérisation, notamment l'isomérisation de constitution (isomérisation plane) et l'isomérisation de configuration. Les configurations sont les différents arrangements spatiaux relatifs des atomes au sein des molécules.

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long de la chaîne zigzag planaire formée par les carbones caténaux (squelette de la chaîne) est différent d'une chaîne à l'autre. Prenons le cas du polyéthylène PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène, alors on a un polymère vinylique $(-CH_2-CHR-)_n$. Le groupement R rend le monomère asymétrique et il peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH_3 ou C_6H_5 .

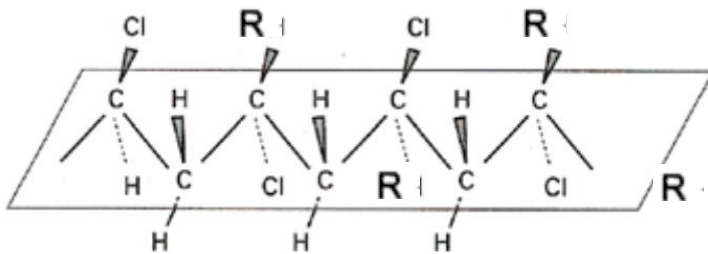
On peut avoir les différentes possibilités de positionnement du groupe R par rapport au plan formé par la chaîne des carbones:

- a) polymère isotactique: les groupes (les radicaux)R sont placés d'un même côté du plan formé par les carbones caténaire, ils ont tous la même position;
- b) polymère syndiotactique: les groupes R sont situés alternativement de part et d'autre du plan, il sont une position alternée;
- c) polymère atactique: les groupes R sont fixés au hasard, ils ont une position aléatoire.

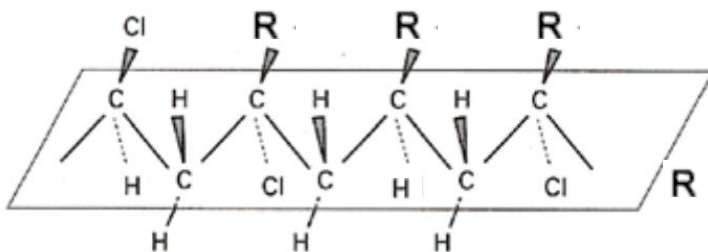
Ces différences de géométries (la tacticité) influent grandement sur les propriétés physiques et sur la structure et la stabilité des phases cristalline des polymères.



a) polymère isotactique

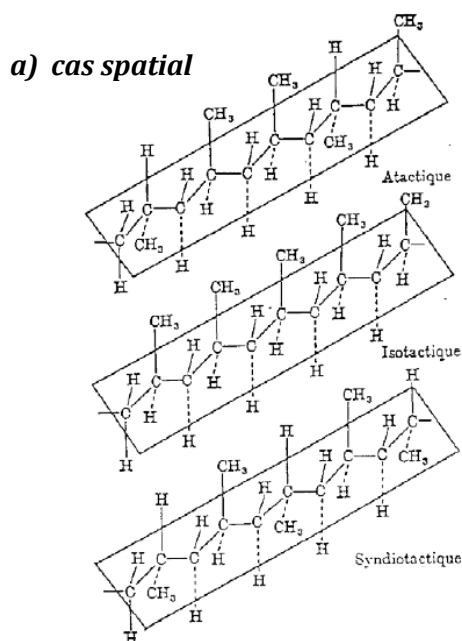


b) polymère syndiotactique

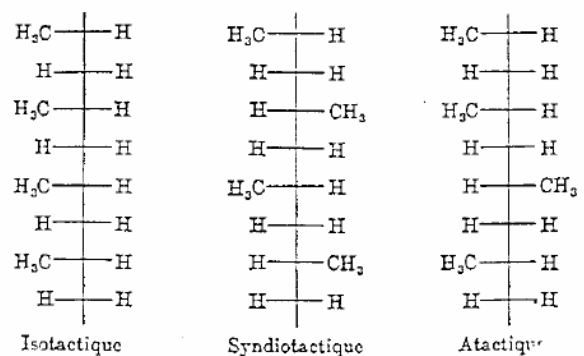


c) polymère atactique

La Figure suivante illustre le cas du polypropylène (R = CH₃) et montre les deux cas : spatial et plan



b) cas plan



I.3.4. Selon l'isomérisation de position (enchaînement de motifs)

Les isomères de position ont la même formule moléculaire et la même fonction. Ils ne diffèrent que par la position le long de la chaîne d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Leurs propriétés chimiques sont d'ordinaire voisines, mais leurs propriétés physiques sont différentes.

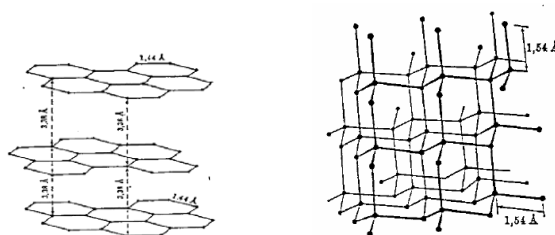
On considère un polymère vinylique $(-CH_2-CHR-)_n$ dont le motif est asymétrique. ce polymère peut donner lieu à des enchaînements réguliers (tête à queue) ou irréguliers (tête à tête ou queue à queue)

- Tête à queue : $\dots-CH_2-CHR-CH_2-CHR-CH_2-CHR-\dots$
- Tête à tête ou queue à queue : $\dots-CH_2-CHR-CHR-CH_2-CH_2-CHR-\dots$

I.3.5. Selon leur dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- Polymères monodimensionnels (linéaires), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé et fini d'unités.
- Polymères bidimensionnels, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...). Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels (lamillaire).
- Polymères tridimensionnels naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, comme ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation, par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté.



Polymères bidimensionnels Polymères tridimensionnels

I.3.6. Selon leur origine, on distingue :

➤ **les polymères naturels** sont obtenus à partir de sources végétales ou animales, ils sont sous forme de fibres. Les fibres végétales sont : le bois, le papier, le coton, le latex (extrait de l'arbre L'hévéa)... Les fibres animales sont : cuir, soie et laine...

➤ **les polymères artificiels (régénérés)** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose (ex : les esters cellulosiques, caoutchouc, soie artificielle, collagène réticulé, etc.),

➤ **les polymères synthétiques** sont entièrement fabriqués par l'homme à partir de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Les structures réalisées par la synthèse (polymérisation) sont souvent proches de celles des polymères naturels. Ex : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET)...

I.3.7. Selon leur comportement mécanique

Les utilisations des polymères sont extrêmement nombreuses. Les propriétés des polymères dépendent du type d'assemblage (structure chimique) des monomères et du degré de polymérisation. On distingue :

➤ **Les polymères thermoplastiques** : peuvent être déformés plastiquement sous l'effet de la température. Ce phénomène est réversible et théoriquement répétable, il est alors possible de changer plusieurs fois leur forme, ce qui autorise leur recyclage. Ils peuvent être durs et mous. Cela est dû au fait qu'ils ont une température au-dessus de laquelle ils sont mous et déformables, et en-dessous de laquelle ils sont durs et fragiles. Cette

température s'appelle température de transition vitreuse (Tg). Cette Tg est différente pour chaque plastique. Parmi les thermoplastiques on trouve le polyéthylène(PE), le polypropylène(PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly tétrafluoro éthylène (PTFE), les polyesters (PET), les polycarbonates (PC) et les polyamides (PA).

➤ **Les polymères thermodurcissables** : ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive. Ils sont plus durs et plus rigides que les polymères thermoplastiques. Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides.

➤ **Les élastomères (caoutchoucs)** : se caractérisent par leur grande déformabilité, avec par exemple des allongements réversibles jusqu'à 1000 % de leur longueur initiale. Les plus utilisés sont : la silicone et le polyuréthane.

➤ **Les élastomères thermoplastiques** : appartiennent à une nouvelle catégorie de polymères qui allient la déformabilité des élastomères au recyclage des thermoplastiques.

I.3.8. Selon leurs familles chimiques

Les principaux polymères sont classés par familles chimiques, suivant leur importance commerciale décroissante (tonnage produit ou consommé), matières thermoplastiques d'une part, matières thermodurcissables d'autre part. Chaque famille n'est représentée que par ses composants les plus utilisés dans l'industrie, ce qui montre la grande diversité de ces produits.

➤ **Thermoplastiques**

On cite les polyoléfines (polyéthylène PE, polypropylène PP), les polyvinyliques (polychlorure de vinyle PVC, polyfluorure de vinyle PVF), les polyvinylidéniques (polychlorure de vinylidène PVDC, polyfluorure de vinylidène PVDF), les polystyréniques (polystyrène PS, polystyrènebutadiène PSB), les méthacryliques (polyméthacrylate de méthyle PMMA), les polyamides (polyéther-bloc- amides PEBA, hexaméthylène isophthalamide PA 6-I), les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate PET), le polytétrafluoroéthylène PTFE,

➤ **Thermodurcissables**

les polyuréthanes PUR, les silicones (polysiloxanes)SI, les résines époxydes EP,

I.4. Nomenclature (désignation) des polymères

➤ **Homopolymères**

Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique:

- soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation.
Exemples: polyéthylènes, poly (chlorure de vinyle);
- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères.

Exemples: poly (phénylène éther) ou PPE, poly (hexaméthylène adipamide) ou PA 6-6.

La norme ISO 472 (1988) préconise l'utilisation des parenthèses lorsque le nom chimique placé après le préfixe poly est composé de plus d'un mot. Certains noms de polymères ne commencent pas par poly, en particulier, tous les polymères cellulosiques et toutes les résines à base de formaldéhyde (formol): phénoplastes et aminoplastes.

➤ **Copolymères**

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique.

Exemples : poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) ou ABS

Plusieurs systèmes peuvent être utilisés pour désigner les polymères :

1.4.1. Nomenclature basée sur le processus de formation

Ce système s'applique principalement aux polymères préparés à partir d'un seul monomère. Les noms de tels polymères sont élaborés en ajoutant le préfixe « poly » au nom du monomère (exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène). Lorsque le nom du monomère est composé de plusieurs mots, comporte un substituant, ou est particulièrement compliqué, il est mis entre parenthèses après le préfixe « poly » (exemple : poly (chlorure de vinyle)).

1.4.2. Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure

Pour les polycondensats préparés à partir de deux monomères différents, le nom du polymère est obtenu en faisant suivre le préfixe « poly » du nom du composé chimique (ester, amide, etc.) résultant de la réaction de condensation. Ainsi le polymère préparé à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol est le poly (téréphtalate d'éthylène). De même, le poly (hexaméthylène adipamide) est produit par la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine.

1.4.3. Noms courants

Pour certains polymères, l'usage a consacré une terminologie, bien que celle-ci soit souvent imprécise. Ainsi, le poly(hexaméthylène adipamide) est universellement connu sous le nom de polyamide 6-6. Certains noms courants sont en fait des noms commerciaux. Par exemple, le polyamide 6-6 est également appelé Nylon 6-6, du nom de la marque commerciale de Du Pont de Nemours.

2.2.4 Sigles

Enfin, les polymères peuvent être désignés de façon abrégée, à l'aide de sigles anglo-saxons (cf. Tableau 1). Ainsi, dans le langage courant, on parle beaucoup plus de PVC pour Poly(VinylChloride) que de poly (chlorure de vinyle).

1.5. Cycle de vie des polymères

- 1) **Elaboration** : Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des monomères.
- 2) **Formulation** : Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :
 - a) *stabilisants* : le polymère pur est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, actions mécaniques lors de la transformation, etc.) des réactions de dégradation, qui se traduisent par une modification de la structure chimique (oxydation) et/ou une diminution de la masse molaire, et entraînent une altération des propriétés physiques. L'emploi de stabilisants permet de limiter ces phénomènes;
 - b) *additifs pour faciliter la transformation* : lubrifiants, agents de démoulage, etc. ;
 - c) *colorants* : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone) ;
 - d) *plastifiants* : pour rendre le matériau plus souple ;
 - e) *charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre)* : l'objectif est l'amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité) et la réduction du coût ;
 - f) *renforcement au choc* : nodules de caoutchouc ;
 - g) *additifs anti-combustion, etc.*
- 3) **Mise en œuvre** : Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchoutique (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).
- 4) **Utilisation, mettant à profit les propriétés des polymères** : Faible coût, faible masse volumique (en général de 0,9 à 1,5 g/cm³ et pouvant descendre à 0,4 g/cm³ dans le cas de mousses), propriétés mécaniques (résistance au choc), optiques (transparence), thermiques et électriques (caractère isolant), physico-chimiques (effet barrière, résistance à la corrosion).
- 5) **Devenir après usage** : élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage).

I.6. Domaines d'utilisation

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

- *vêtements et textiles* : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, similicuir ;
- *maroquinerie- chaussure* : skaï, similicuir, mousses isolantes ;
- *ameublement* : skaï, similicuir, colles, vernis, mousses ;
- *articles ménagers* : poubelles, seaux, vaisselle ;
- *sports-loisirs* : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD ;
- *emballage alimentaire* (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) *ou industriel* (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles) ;
- *transports et en particulier l'automobile* (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence) ;
- *industrie électrique et électronique* : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs ;
- *industrie chimique* : tuyauteries, cuves, revêtements ;
- *bâtiment-travaux publics* : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles ;
- *agriculture* : irrigation, arrosage, serres, bâches ;
- *hygiène* : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches.

I.7. Recyclage

Après usage, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères (OM) et des déchets industriels banals (DIB). Les emballages constituent une part importante des déchets de matériaux plastiques. Ces déchets peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage (cas de certains bidons ou fûts), incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage). Il existe trois grandes voies de valorisation :

- a) Valorisation thermique** : incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique ;
- b) Valorisation chimique** : convertit le polymère en de petites molécules, voire en les monomères initiaux (cas du PET), qui serviront de matières premières pour de nouvelles synthèses chimiques ;
- c) 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, les lisières, etc., après simple broyage. Dans le cas d'OM ou de DIB, 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.

On essaie d'y remédier en améliorant les procédés de séparation et de purification, en ajoutant de la matière vierge et en incorporant des additifs. La gestion des déchets se fait dans un cadre réglementaire et normatif de plus en plus contraignant (lois et décrets français, directives européennes, norme ISO 14000). Ainsi, dans le cas des emballages le décret du 1er avril 1992 rend responsable tout producteur utilisant des emballages de leur élimination. Les producteurs peuvent assurer eux-mêmes l'élimination ou recourir aux services d'un organisme agréé auquel ils versent une contribution (par exemple, Eco-Emballages). La loi du 13 juillet 1992 avait même prévu qu'à partir de juillet 2002 seuls les déchets ultimes, c'est-à-dire non traitables, pourraient être mis en décharge. Cet objectif est loin d'avoir été atteint. D'autre part, selon les calculs économiques, il n'est pas évident que tolérer un certain pourcentage de mise en décharge ne soit pas aussi rentable qu'une valorisation complète.