

Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères, et en particulier le polystyrène.

I.1 Notions sur les polymères :

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans. [04,05].

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. [04].

I.2 Définition :

Le terme polymère (du grec polys qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupe toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités. [12].

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Fig. I.01). [06].

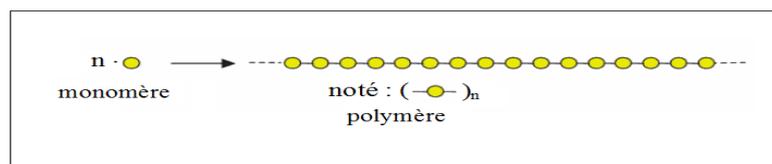


Fig. I.01 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [06].

La lettre n est appelée « **degré de polymérisation** » ou « **indice de polymérisation** », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple. [04, 06,13].

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le **degré de polymérisation** est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. [07].

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**. [07]

I.3 Nomenclature des polymères :

Le nom des polymères est généralement dérive de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) : [07].

Exemple :

- poly (chlorure de vinyle).

Pour le copolymère, on utilise un unifix pour décrire ce que l'on connaît de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné. [07].

Exemple :

- Poly [styrène-Co-(méthacrylate de méthyle)].

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs,... etc. [07].

I.4 Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

I.4.1 Selon leur nature chimique : On distingue :

➤ Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile). [15].

➤ Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche comme : les polydiéne, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques. [15].

➤ Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones. [15].

I.4.2 Selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

➤ Les polymères naturels :

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années. [07, 14].

Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel... [07, 14].

➤ **Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)**

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples :

- les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [07,14].

➤ **Les polymères synthétiques :**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [07,14].

I.4.3 Selon leur domaine d'application :

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

Les polymères de grande diffusion :

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable. [07].

Les polymères techniques :

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille. [07].

Les polymères spéciaux :

Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [07].

I.4.4 Selon leur structure des chaînes : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

Polymères linéaires ou monodimensionnels :

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Fig. I. 02) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité. [07].

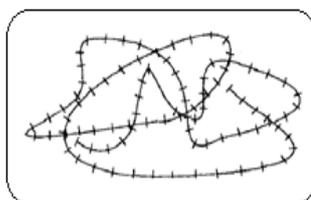


Fig. I. 02 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire. [07]

Polymères bidimensionnels :

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire.ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Fig. I.03). [07].

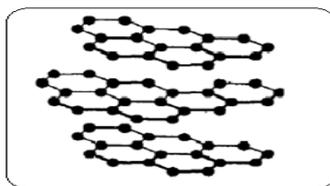


Fig. I. 03 : Représentation schématique d'un polymère
Bidimensionnel : le carbone graphite. [07].

Polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. [07].

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées 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 peut être représenté sur la (fig. I. 04). [07].

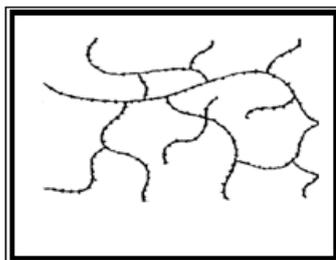


Fig. I. 04 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel. [07].

I.4.5. Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité. [04,08].

A) Les thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont

mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage. (Voir Fig. I.05).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement. [04,08].

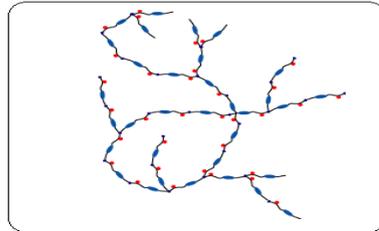


Fig. I. 05 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique. [04, 08].

B) Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...). [04, 08].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques. [04,08].

C) les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

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 contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation. [04,08].

D) les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

- une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre \square 90 °C et \square 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple. [08].

I.4.6 Selon les usages technologiques :

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.

- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels. [15].

I.4.7 Selon l'importance économique :

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène. [14]

I.5 Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées). [10].

I.5.1 Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone). [10].

I.5.2 Propriétés thermiques :

I.5.2.1. La température :

La température de transition vitreuse "**T_g**" et la température de fusion "**T_f**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. [11].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique. [11].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température. [11].

I.6 Applications des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau I.01). [16,17].

Tableau I.01 : Les domaines d'application des polymères.

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie au Tommobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.