

CHAPITRE IV : ELABORATION DES POLYMERES

J.-M. HAUDIN

1 LE CONCEPT DE POLYMERE

1.1 DEFINITIONS

Le concept de polymère a moins d'un siècle, parce que pendant longtemps les chimistes n'ont pas admis qu'une molécule pouvait être très grosse. Un polymère est en effet une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les termes « unité constitutive » et « unité de répétition » sont, de nos jours, préférés à « motif monomère » ou « unité monomère ». Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, dénommé chaîne macromoléculaire :



où -A- représente l'unité constitutive. Par exemple, pour le polypropylène :



Les polymères définis ci-dessus sont obtenus par la répétition d'une seule unité constitutive : ce sont des homopolymères. Par opposition, les copolymères ont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition.

1.2 LE FAIT MACROMOLECULAIRE

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-. On considère en général que l'on est en présence d'une macromolécule lorsque sa masse molaire atteint 1000 ou quelques milliers de g/mol. Toutefois, les polymères ayant un intérêt technique ont des masses molaires en général comprises entre 10^4 et 10^6 g/mol. Dans le cas des polymères industriels, la chaîne contient donc la plupart du temps des milliers, voire des dizaines de milliers, d'unités constitutives. Ainsi, pour le polyéthylène on compte fréquemment 10 000 groupes CH_2 , soit une masse molaire de 140 000 g/mol. Une telle chaîne complètement étirée a une longueur de 1,26 μm .

Compte tenu du caractère aléatoire de la plupart des réactions de synthèse, un composé macromoléculaire, c'est-à-dire un corps composé de très nombreuses macromolécules, présente une hétérogénéité de longueurs de chaînes, et donc de masses molaires. On dit qu'il est polymoléculaire ou polydispersé (en anglais polydisperse). La meilleure façon de décrire cette hétérogénéité est la courbe de distribution des masses molaires, qui donne la fraction, molaire ou massique, de chaînes ayant une masse molaire donnée (Figure 1).

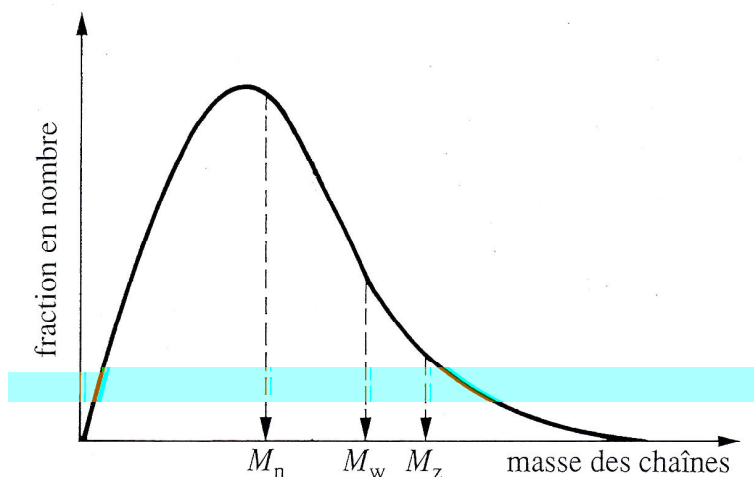


Figure 1 : Courbe de distribution des masses molaires. Positions des différentes masses molaires moyennes

Une façon plus rapide de caractériser la distribution des masses molaires est d'utiliser des valeurs moyennes. Si N_i est le nombre de moles de masse M_i , les masses molaires moyennes en nombre M_n , en masse M_w et d'ordre z (ou en z) M_z sont définies par les relations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad [3]$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad [4]$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad [5]$$

Les positions respectives de ces différentes moyennes sont représentées sur la Figure 1. La largeur de la distribution des masses molaires peut être caractérisée par l'indice de polymolécularité I , aussi appelé indice de polydispersité :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad [6]$$

1.3 CYCLE DE VIE DES POLYMERES

Elaboration : Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des petites molécules, appelées molécules de monomère, molécules monomères ou plus simplement monomères.

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 :

- *stabilisants* : le polymère « pur » est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, 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 ;
- *additifs pour faciliter la transformation* : lubrifiants, agents de démoulage, etc. ;
- *colorants* : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone) ;
- *plastifiants* : pour rendre le matériau plus souple ;
- *charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre)* : l'objectif peut être une réduction du coût, mais on cherche en général une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité) ;
- *renforcement au choc* : nodules de caoutchouc ;
- *additifs anti-combustion, etc.*

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).

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).

Devenir après usage : élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage) ?

2 SYNTHÈSE DES POLYMERES

2.1 LES GRANDS PROCÉDES

On distingue deux grandes méthodes de synthèse : la polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisats et polycondensats.

2.1.1 Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit in situ sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorceuse R^* possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées ou hétérocycliques, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases: amorçage, propagation, interruption.

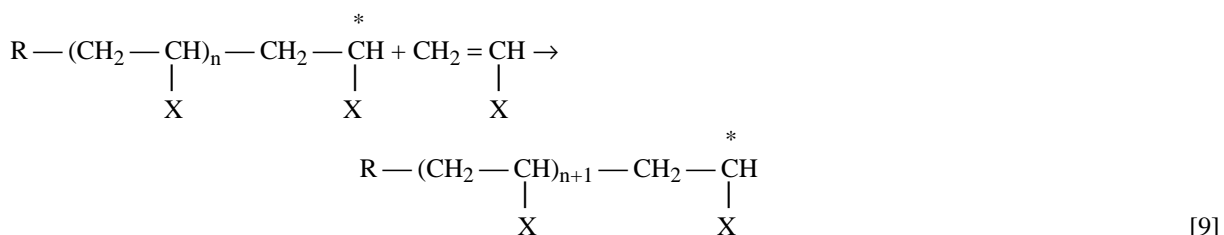
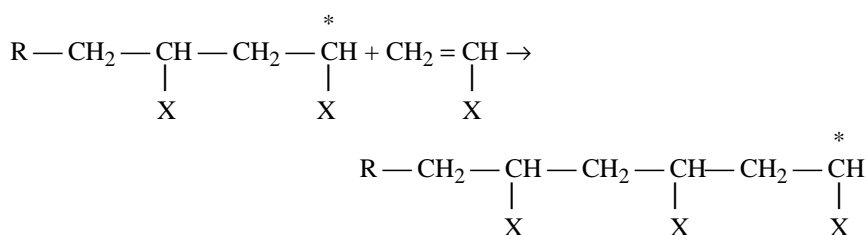
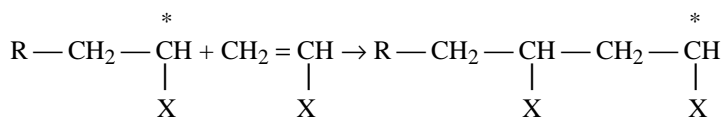
L'exemple le plus courant de polymérisation en chaîne est fourni par les monomères vinyliques, de formule générale :



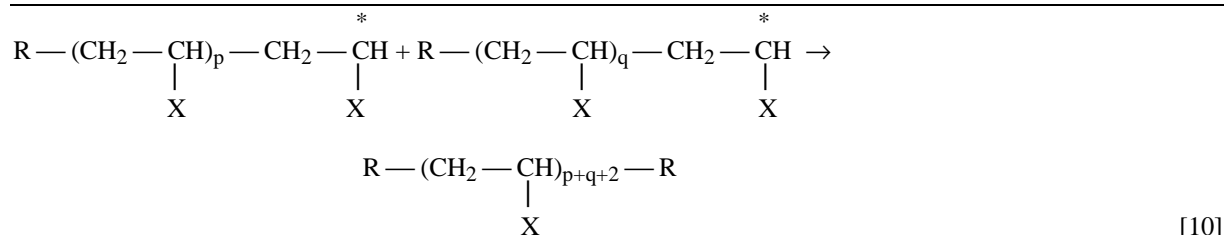
Nous avons indiqué dans le Tableau 1 quelques représentants importants de la famille. Ces molécules possèdent une double liaison carbonée, mais les deux liaisons n'ont pas la même force : l'une (liaison π) est moins forte que l'autre (liaison σ). Ceci permet l'amorçage de la polymérisation par ouverture de la double liaison et formation d'un centre actif sur la molécule monomère, selon une réaction du type :



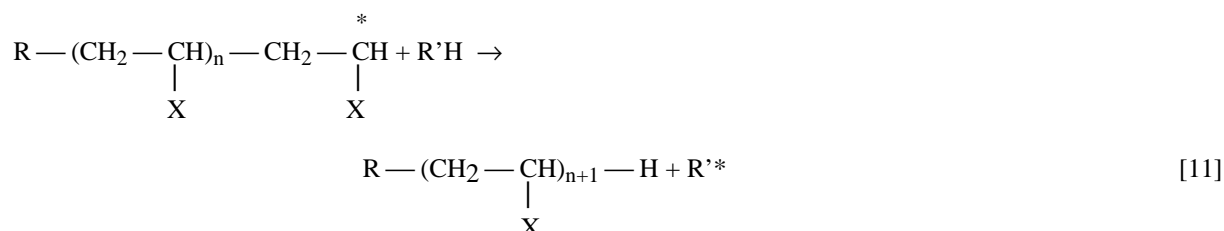
La phase de propagation est décrite par les équations :



L'interruption de la croissance de la chaîne peut se produire par destruction du centre actif par une réaction de combinaison :



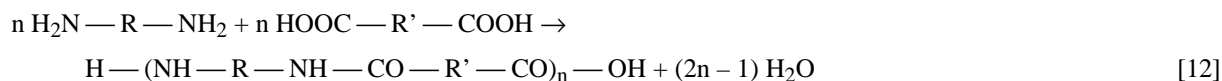
Le centre actif peut aussi être enlevé de la chaîne par transfert à une autre molécule :



où R'H désigne un solvant, le monomère ou une autre macromolécule. La polymérisation peut alors reprendre à partir des nouveaux centres actifs R'* ainsi apparus.

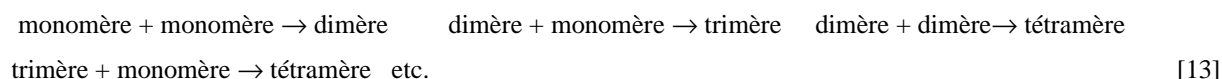
2.1.2 Polycondensation

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules. Un exemple est fourni par les polyamides, qui sont préparés à partir de diamines et de diacides avec élimination de molécules d'eau suivant le schéma réactionnel suivant :



Le polyamide synthétisé à partir de l'hexaméthylène diamine, $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$, et de l'acide adipique, $\text{R}' = (\text{CH}_2)_4$, est le polyamide 6-6 ou poly(hexaméthylène adipamide) (Tableau 1).

Les polymérisations par étapes, illustrées par l'équation [12], procèdent par réactions successives entre les groupes fonctionnels des réactifs, du type :



jusqu'à ce que soient constituées des chaînes incorporant un grand nombre de monomères. Pendant toute la polycondensation, toutes les molécules présentes peuvent réagir les unes avec les autres.

2.2 NOMENCLATURE DES POLYMERES

Plusieurs systèmes peuvent être utilisés pour désigner un homopolymère :

2.2.1 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)).

2.2.2 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. Ces deux polymères sont décrits dans le Tableau 1.

2.2.3 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(Vinyl Chloride) que de poly(chlorure de vinyle).

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 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -$
Poly(chlorure de vinyle) PVC polymérisation	chlorure de vinyle $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} -$
Polystyrène PS polymérisation	styrène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} -$
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 CLASSIFICATION DES POLYMERES

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres :

Selon la structure chimique et la microstructure : les descripteurs de la microstructure seront détaillés dans le chapitre VIII. Nous ne présentons ici que les éléments intervenant dans la classification :

- *constitution* : polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères ;
- *dimensionnalité* : polymères linéaires, ramifiés, réticulés ;
- *enchaînements des unités constitutives dans les copolymères* : copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés ;
- *configuration* : isotactique, syndiotactique, atactique ;
- *état physique* : amorphe, semi-cristallin.

Selon l'origine, on peut classer les polymères en trois groupes :

- *les polymères naturels* : cellulose, caoutchouc naturel, etc. ;
- *les polymères artificiels*, dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) ;
- *les polymères synthétiques*, produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

Selon le mode de synthèse : polymérisats et polycondensats.

Selon les propriétés : une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'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 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.

Selon l'importance économique : pour les polymères comme pour tout produit industriel, 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. 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 ;
- *les polymères techniques*, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Exemples : polyamides, PET.

Selon l'utilisation : colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres textiles, mousses, etc.

En fonction du cycle de vie : matériaux jetables (durée de vie inférieure à un an), durables (1 à 20 ans), pour infrastructure (durée de vie supérieure à 20 ans).

4 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, simili cuir ;
- *maroquinerie- chaussure* : skaï, simili cuir, mousses isolantes ;
- *ameublement* : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses ;

- *articles ménagers* : tupperware, 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.

5 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 :

- *la valorisation thermique* : incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique ;
- *la valorisation chimique*, qui 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 ;
- *la 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 1^{er} 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.

6 CONCLUSIONS

Les polymères occupent une place importante au sein des matériaux. En 2000 180 MT (millions de tonnes) de matières plastiques synthétiques ont été produites dans le monde, dont 5 MT en France. Par comparaison la production d'acier était de 750 MT et celle d'aluminium de 20 MT (il faut toutefois signaler que la production d'acier, qui a stagné pendant très longtemps, a connu récemment une forte croissance). La production des fibres textiles est de l'ordre de 20 % de celle des plastiques. La croissance de la production des plastiques est de l'ordre de 8 à 10 % par an depuis 10 ans (Rault, 2002).

Un des objectifs de ce chapitre était de montrer la diversité du monde des polymères. Dans cette diversité, tous les aspects n'ont pas la même importance économique. Ainsi, il faut être conscient que :

- les thermoplastiques de grande diffusion représentent 80 % de la production des matières plastiques. La Figure 2 présente la répartition par type de polymère ;

- l'emballage représente la principale application (Figure 3). Ceci explique que d'intenses recherches sont menées dans ce domaine, étant donné les tonnages mis en jeu.

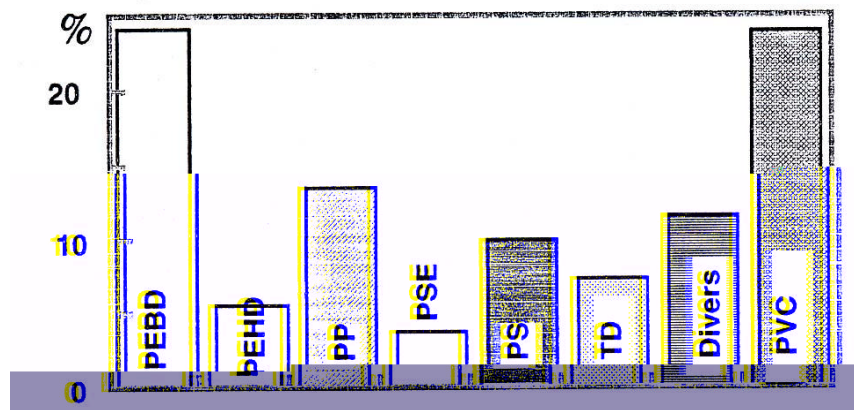


Figure 2 : Répartition de la production des matières plastiques par type de polymère. PEBD = PE basse densité ; PEHD = PE haute densité ; PSE = PS expansé ; TD= thermodurcissables (Rault, 2002)

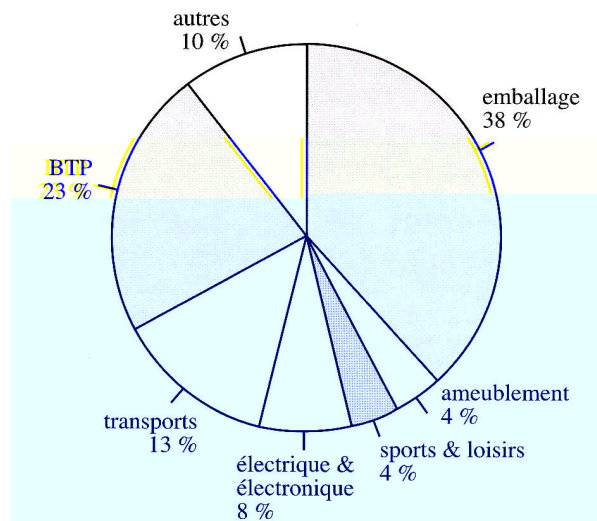


Figure 3 : Principaux domaines d'application des matières plastiques (Ehrenstein et Montagne, 2002)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- J. Bost**, *Matières plastiques. I. Chimie Applications*, 2^{ème} édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1985)
- M. Carrega et Coll.**, *Matériaux industriels. Matériaux polymères*, Dunod, Paris (2000)
- G. Champetier et L. Monnerie**, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris (1969)
- G. Champetier**, éditeur, *Traité de chimie macromoléculaire*, Hermann, Paris (1970)
- R. Deterre et G. Froyer**, *Introduction aux matériaux polymères*, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1997)
- G.W. Ehrenstein et F. Montagne**, *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications*, Hermès, Paris (2000)
- J.P. Mercier et E. Maréchal**, *Traité des Matériaux, vol. 13, Chimie des Polymères*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)
- G. Odian**, *«La polymérisation. Principes et applications»*, traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994)
- C. Oudet**, *«Polymères-Structures et Propriétés-Introduction»*, Masson, Paris (1994)
- J. Rault**, *«Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins»*, Cépaduès-Editions, Toulouse (2002)
- P. Rempp et E.W. Merrill**, *«Polymer synthesis»*, Hüthig & Wepf Verlag, Bâle (1986)