

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des sciences de la matière
Département de chimie



Matériaux II : Polymères et composites

Destiné aux étudiants des L3 CM

KEBIR-MEDJHOUDA Aouali Zohra

Avant-propos

Ce cours « Matériau II : Polymères et composites » est destiné aux étudiants de troisième année licence scientifique spécialité chimie des matériaux L3 CM. Il est essentiellement basé sur la technologie des matériaux polymères et composites ainsi que de nouveaux matériaux et de leurs applications.

Une présentation générale des polymères (Définitions de base, exemples d'applications, nomenclatures, architectures, propriétés principales) est présentée dans le Chapitre I. Le Chapitre II traite les réactions de polymérisation (La polycondensation ou polymérisation en étapes. La polymérisation en chaîne). Tandis que les Chapitres III et IV vont se concentrer respectivement sur les relations structure-propriétés et la mise en œuvre des polymères.

Le dernier chapitre, entame la partie des composites, en commençant par les définitions et les différentes classes et types des composites, puis la conclusion sera réservée aux applications.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Introduction générale	1
Chapitre I : PRESENTATION GENERALE DES POLYMERES	3
1. Introduction	3
2. Historique	4
3. Définition d'un polymère	4
4. Utilisation des polymères	5
5. Catégorie des polymères	5
a) Les polymères naturels	5
b) Les polymères synthétiques	6
6. Types de polymères :	8
a) Selon l'architecture :	8
i. Linéaires :	8
ii. Ramifiés.....	8
iii. Réticulés	8
b) Selon les propriétés :	8
i. Polymères thermoplastiques :	8
ii. Élastomères :	9
iii. Polymères thermodurcissables :	9
c) Selon le nombre de monomères :	9
i) Homopolymères.....	9
ii) Copolymères :	9
d) Selon l'ordre moléculaire :	10
i) Polymères amorphes	10
ii) Polymères cristallins	10
7. Facteurs influents les propriétés des polymères	10
8. Degré de polymérisation :	10
9. Domaines d'utilisation des polymères:	11
Chapitre II : CHIMIE MACROMOLECULAIRE	13
1.Introduction	13
2.Bref historique	13
3.la polymérisation	13
4.La polycondensation	14
4.1. Définition :	14

4.2. Produits de polycondensation :	15
4.3. La polymérisation du PET :	16
4.4. La polymérisation du Nylon (polyamide 6-6).....	17
4.5. La polymérisation du poly(carbonate de bisphénol-A) (PC).....	17
5 . La polymérisation en chaîne	17
5.1 Polymérisation radicalaire :	18
5.2 La polymérisation par voie ionique :	21
5.2.a Polymérisation anionique :	21
5.2.b Polymérisation cationique	21
Chapitre III : RELATION STRUCTURE-PROPRIETE	24
1.Introduction	24
2. Propriétés thermiques	24
2.1.Les thermoplastiques :	24
2.2.Les thermodurcissables (thermodurs).....	25
2.3 Les élastomères :	26
3. Propriétés mécaniques.....	26
4. Température de transition vitreuse :	27
4.1. Polymère cristallin – Température de fusion	27
4.2. Polymère amorphe – Température de transition vitreuse.....	28
4.3. Polymère semi-cristallin	29
5.Solubilité et gonflement	30
6. Autres propriétés	32
6.1 Propriétés optiques	32
6.2 Propriétés électriques et électro-optiques.....	32
6.3 Propriétés de protection physique et chimique.....	32
Chapitre IV : MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES	35
1.Introduction :	35
2.Cycle de vie des polymères :	35
2.1. Elaboration.....	35
2.2. Formulation :	35
2.3. Mise en œuvre.....	36
2.4. Utilisation :	36
2.5. Devenir après usage.....	36
3.Synthèse des polymères :	36
3.1. Polymérisation en chaîne.....	36
3.2. Polycondensation	39
4. Nomenclature des polymères	39

4.1. Nomenclature basée sur le processus de formation	39
4.2. Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure.....	40
4.3. Noms courants	40
4.4. Sigles	40
5. Recyclage :	40
5.1. la valorisation thermique	40
5.2. la valorisation chimique.....	41
5.3. la valorisation matière	41
Chapitre V : Les Composites.....	45
1. Introduction	45
2. Un composite.....	45
2.1. Composition.....	46
2.1.a. Matrice :.....	46
2.1.b. Renfort	47
2.2.c. Additifs	48
3. Types de composites.....	48
3.1. Grandediffusion (GD):	48
3.2. Hautesperformances (HP):	48
4. La mise en œuvre des composites :.....	49
5. Les procédés de moulage	50
5.1. Moulage au contact.....	51
5.2. Moulage par projection simultanée :.....	52
5.3. Injection thermodurcissable BMC:.....	52
5.5. Enroulement filamentaire (ou bobinage) :.....	53
6. Architecture (Structure) des composites :.....	54
6.1. Monocouche:	54
6.2. Stratifiés:	54
6.3. Sandwichs:.....	55
7. Principaux avantages des composites :.....	55
8. Principaux inconvénients.....	55
9. L'intérêt des composites :.....	55
10. Domaines d'application :	56

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1: Exemples d'utilisation des polymères.....	3
Figure 2: Polymères linéaires (selon l'architecture).....	8
Figure 3: Polymères ramifiés (selon l'architecture).....	8
Figure 4: Polymères réticulés (selon l'architecture).....	8
Figure 5: Homopolymères (selon le nombre de monomères).....	9
Figure 6: Copolymères (selon le nombre de monomères).....	9
Figure 7: Cristallisation des polymères.....	10
Figure 8: Types de réaction de polymérisation.....	14
Figure 9: Nylon6,6.....	25
Figure 10: Exemple de peinture.....	25
Figure 11: Caoutchouc vulcanisé.....	26
Figure 12: Kevlar.....	28
Figure 13: Diagramme de phase d'un polymère amorphe.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 14: Cristallinité d'un polymère.....	29
Figure 15: Structure du PET.....	29
Figure 16: Diagramme d'état d'un polymère semi-cristallin.....	30
Figure 17: Interaction des chaînes dans un bon et mauvais solvant.....	31
Figure 18: Polyacrylate SAB.....	32
Figure 19: Mise en œuvre des polymères.....	35
Figure 20: Composition d'un composite.....	46
Figure 21: Structure de composite.....	46
Figure 22: Type de matrices.....	47
Figure 23: Types de renforts.....	48
Figure 24: Procédé d'élaboration des composites.....	50
Figure 25: Moulage au contact.....	51
Figure 26: Moulage par projection simultanée.....	52
Figure 27: Moulage par injection thermodurcissable BMC.....	52
Figure 28: Moulage par compression thermodurcissable SMC.....	53
Figure 29: Moulage par enroulement filamentaire.....	53

Figure 30: Structure monocouche. 54
Figure 31: Structure stratifiée. 54
Figure 32: Structure sandwich. 55

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Utilisation des polymères selon le nombre de monomères.	5
Tableau 2: Exemples de polymères naturels.	6
Tableau 3: Exemple de polymères synthétiques.	7
Tableau 4: Exemples de produits de polycondensation.	15
Tableau 5: Quelques réactions utilisées en polymérisation par étape.	16
Tableau 6: Présentation de quelques polymères courants.	18
Tableau 7: Exemples de réaction radicalaire (par addition).	20
Tableau 8: Propriétés de gonflement et solubilité.	31

Introduction générale

Introduction générale

Avec une production annuelle mondiale de près de 300 millions de tonnes, les matériaux polymères ont progressivement envahi notre société moderne. Leur impact sur notre vie quotidienne est considérable : on les retrouve dans presque tous les secteurs comme matériaux de commodité (emballage, transport, sports et loisirs, etc.) ou comme polymères de spécialité où ils exercent des fonctions plus « nobles » dans des domaines tels l'électronique, l'optique, le biomédical, les cosmétiques... Les polymères peuvent être obtenus sous différentes formes de matériaux : films, corps creux, objets moulés, tubes, tuyaux, profilés, revêtements, mousses, plaques, feuilles, câbles, gaines... et dans nombre de formulations (peintures, crèmes, bitumes, ciments, etc.). L'intérêt des industriels pour les polymères n'a donc cessé de croître pendant le XXe siècle, notamment en raison de leur caractère multifonctionnel et de leur adaptabilité à une large gamme d'applications. D'une même structure macromoléculaire, on peut fabriquer des matériaux sur mesure, adaptés à des conditions d'usage données, soit par formulation à l'aide d'additifs, soit par un procédé de mise en forme approprié. Qu'ils soient utilisés comme matériaux de structure (la bouteille d'eau !) ou comme additifs (shampoings, huiles de moteur, produits détergents), l'optimisation et le contrôle de leurs propriétés font encore l'objet d'études importantes rapprochant le monde académique et l'industrie.

CHAPITRE I :
PRESENTATION GENERALE DES POLYMERES

Chapitre I : PRESENTATION GENERALE DES POLYMERES

1. Introduction

Les matériaux polymères sont aujourd’hui devenus indispensables dans de nombreuses facettes de la vie courante. Leur omniprésence est due à leur production simple, peu coûteuse et surtout à leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. D'ailleurs, depuis les années cinquante, cinq Prix Nobel ont été décernés pour des découvertes directement reliées aux polymères, soit de l’élaboration de la théorie illustrant le concept de macromolécules jusqu’à la découverte des polymères conducteurs. Les premiers travaux portant sur les polymères étaient principalement axés sur leurs propriétés mécaniques de base : résistance mécanique, résistance thermique, élasticité, transition vitreuse, taux de cristallinité, etc. Au fil du temps, la progression du domaine a amené de nouveaux polymères aux propriétés de plus en plus variées. Cela a permis l’apparition de polymères fonctionnels, ces matériaux pouvant être utilisés pour le développement d’applications technologiques novatrices. Ce type de polymère possède des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles généralement observées chez les polymères usuels. Parmi ces nouveaux polymères, on retrouve : les polymères biocompatibles, stimuli-sensibles, autoréparants et semi-conducteurs, la figure ci-dessous montre quelques exemples d’utilisation quotidienne des polymères.



Figure 1: Exemples d'utilisation des polymères

2. Historique

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 alors. Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900. A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories :

- Les cristalloïdes
- Les colloïdes

Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieur à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats.

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire).

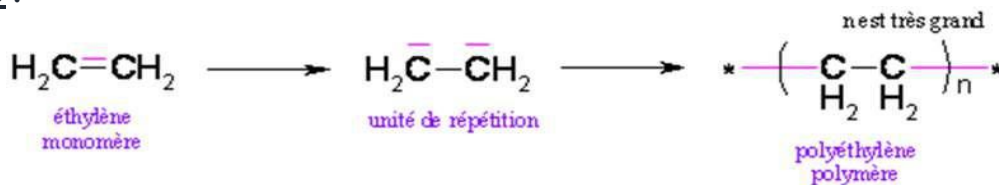
Le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères. Dès cette époque, la notion de polymères a été établie.

3. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent de motifs organiques identiques appelés **monomères**.

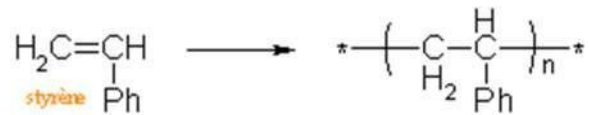
Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (Hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.), le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

Exemple :

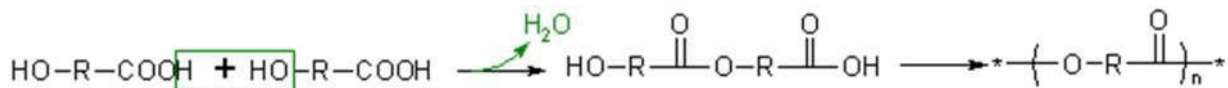


$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ est l'unité du polymère.

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 :



4. Utilisation des polymères

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc.

Selon le nombre de monomère (n), la macromolécule change et ainsi change l'utilisation, l'exemple suivant (Tableau 1) montre l'effet de la taille moléculaire : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$.

Tableau 1: Utilisation des polymères selon le nombre de monomères.

Nombre de monomère	Nom de la macromolécule	Utilisation
n=1	Propane	Gaz
n=3-9	Liquides	Essences
n=14-23	Liquides visqueux	Graisses
n=24-48	Solides	Cires
n>1000	Solides durs	Polyéthylène

Les forces de cohésion intermoléculaires augmentent avec la taille moléculaire !

5. Catégorie des polymères

On distingue deux catégories

a) Les polymères naturels :

Ils sont présents dans la nature et peuvent être extraits. Ils sont souvent à base d'eau. Des exemples de polymères naturels sont la soie, la laine, l'ADN, la cellulose et les protéines. Dans les polymères en réseau, il y a le caoutchouc vulcanisé et la pectine.

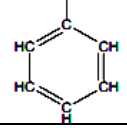
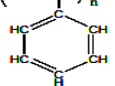
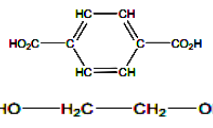
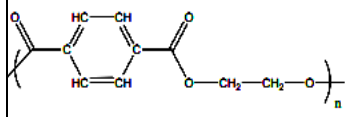
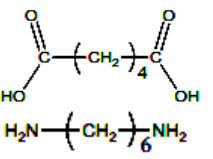
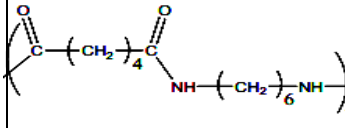
Tableau 2: Exemples de polymères naturels.

Polymère	Monomère	Représentation
Caoutchouc naturel	<p>Isoprène</p> $\text{---CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{---CH}_2\text{---}$	
Cellulose	<p>Glucose</p>	

b) Les polymères synthétiques

Les premiers polymères synthétiques obtenus à partir de la modification des polymères naturels ont commencé à apparaître au milieu du 19^e siècle afin d'améliorer leurs propriétés physiques exemples : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET).

Tableau 3: Exemple de polymères synthétiques.

Polymère	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthylène	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Le polymère le plus utilisé est le polyéthylène : Sac plastique, Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PP (Polypropylène)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ CH_3	$\ast \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \ast$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.
PS (Polystyrène)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ 	Isolant thermique, emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ Cl	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Revêtement de sol, Fabrication des chaussures synthétiques et des disques.
PTFE Polytétrafluoroéthylène	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\ast \left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n \ast$	Ce polymère est plus connu sous le nom de Téflon® (anti-adhésif)
Polyester PET (Polyéthylène téréphtalate)	 $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textiles : Tergal® , vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale
POE Polyoxy de d'éthylène	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ O	$\ast \left(\begin{array}{c} \text{---C---C---O---} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \ast$	Utilisé en cosmétique
PMMA Polyméthacrylate de méthyle	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ CH_3 $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3$	$\ast \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n \ast$	On l'utilise pour la fabrication de Plexiglas
Polyamide Exemple : Nylon6,6			Fibres textiles : Corde de guitare

6. Types de polymères :

Il existe plusieurs façons de classification :

a) Selon l'architecture :

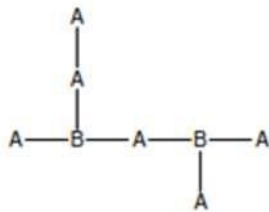
i. Linéaires :

A-A-A-A-A-A-A-A, représentés :



Figure 2: Polymères linéaires (selon l'architecture).

ii. Ramifiés

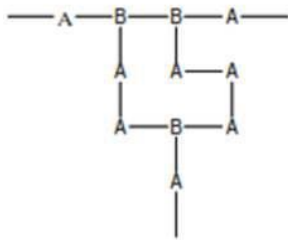


représentés :



Figure 3: Polymères ramifiés (selon l'architecture).

iii. Réticulés



représentés :



Figure 4: Polymères réticulés (selon l'architecture).

b) Selon les propriétés :

i. Polymères thermoplastiques :

Passant de l'état rigide à l'état malléable par une élévation de température ; polymères linéaires ou ramifiés ; fusible et soluble (recyclable).

ii. Élastomères :

Polymères linéaires faiblement réticulés (3D), ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles ; très grande déformabilité.

iii. Polymères thermodurcissables :

Réseaux 3D fortement réticulés ; cuisson ; infusible et insoluble (non recyclable) ; propriétés mécaniques généralement supérieures.

c) Selon le nombre de monomères :

i) Homopolymères : un seul monomère utilisé

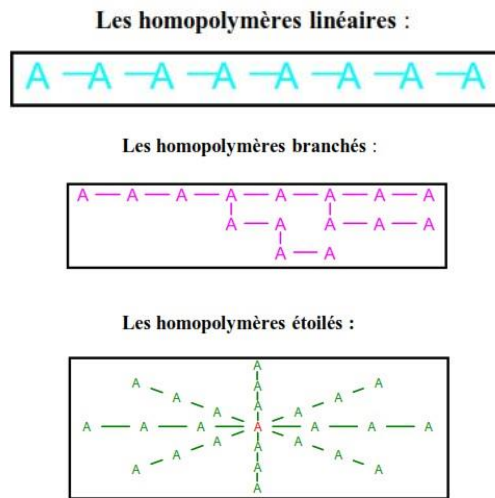


Figure 5: Homopolymères (selon le nombre de monomères).

ii) Copolymères : deux ou plus de monomères utilisés

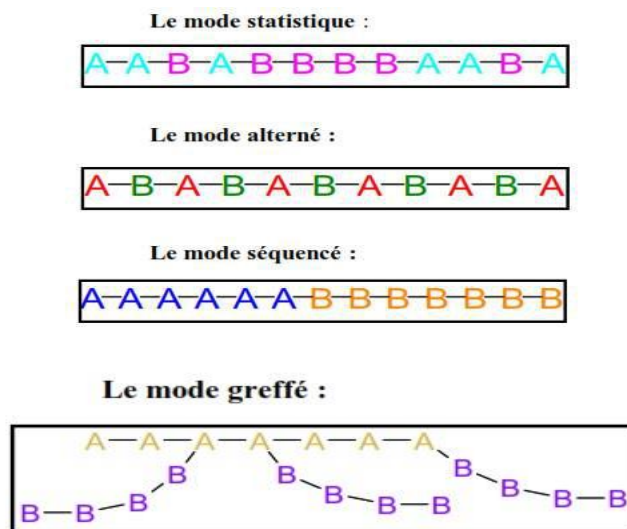


Figure 6: Copolymères (selon le nombre de monomères).

d) *Selon l'ordre moléculaire :*

i) **Polymères amorphes** : organisation des chaînes désordonnée

ii) **Polymères cristallins** : organisation des chaînes ordonné

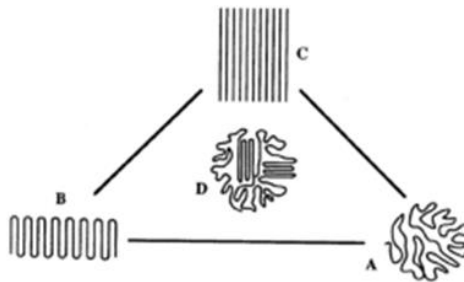


Figure 7: Cristallisation des polymères.

7. Facteurs influents les propriétés des polymères

Beaucoup de propriétés des polymères sont influencées par les interactions intermoléculaires

Exemples :

- Température de transition vitreuse T_g .
- Température de fusion T_f .
- Miscibilité entre polymères.
- Propriétés mécaniques : élastomère (interaction faible), plastiques (interaction intermédiaire), fibres (interaction forte).

8. Degré de polymérisation :

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation (**DP**) ou sa masse moléculaire (**M**).

Le degré de polymérisation (DP) : est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

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**.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

On peut le calculer comme suit :

$$DP=M/M_0$$

M: la masse molaire du polymère

*M*₀: la masse molaire du monomère

9. Domaines d'utilisation des polymères :

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), couche.

CHAPITRE II :
CHIMIE MACROMOLECULAIRE

Chapitre II : CHIMIE MACROMOLECULAIRE

1.Introduction

La chimie macromoléculaire ou chimie des polymères est une branche de la **chimie** qui met en œuvre les **macromolécules**, c'est-à-dire de grosses **molécules**. La chimie macromoléculaire s'intéresse aux :

- Réactions de polymérisation.
- Modifications chimiques des macromolécules.
- Dégradations des macromolécules.

2.Bref historique

- Plusieurs produits développés au 19^e siècle (p.ex. caoutchouc vulcanisé, celluloses).
- Le concept de macromolécule accepté dans les années trente du 20^e siècle (Hermand Staudinger).
- Première synthèse du polyamide (Nylon) et la découverte de polycondensation vers 1920 (Wallace Carothers).
- Découverte des catalyseurs à base des métaux de transition vers 1950 pour polyoléfines stéréoréguliers (Karl Ziegler et Giulio Natta).
- Développement d'une base théorique pour la chimie et la physique des polymères (Paul Florynotamment).

3.la polymérisation

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation :

- a) La polycondensation ou polymérisation par étapes
- b) La polymérisation en chaîne

La figure suivante (Figure 8) montre les différents types de polymérisation.

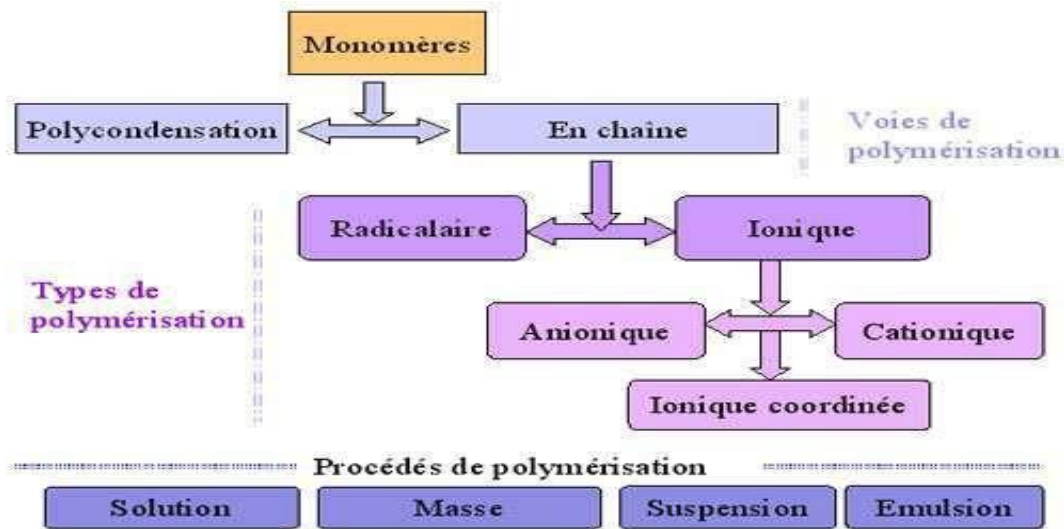


Figure 8: Types de réaction de polymérisation.

4. La polycondensation

La première réaction de polycondensation a été effectuée en 1909 par **BAEKELAND** qui obtient la « bakélite » en faisant réagir le phénol et le formol, La bakélite est un polymère tridimensionnel est un bon isolant thermique utilisé comme supports de circuits imprimés, queues de casseroles, ...

4.1. Définition :

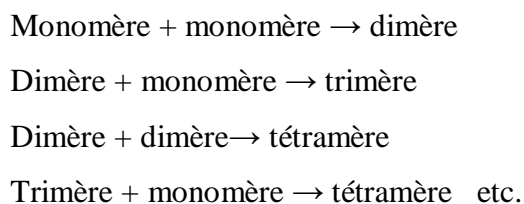
La polycondensation est une polymérisation par étapes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue. Les réactions de polycondensation ou de polymérisation 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 PA6-6 (Nylon) synthétisé à partir de l'hexaméthylène diamine, $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$, et de l'acide adipique (acide 1,6 hexanedioïque), $\text{R}' = (\text{CH}_2)_4$, est le polyamide 6-6 ou poly(hexaméthylène adipamide).

Les polymérisations par étapes, illustrées par l'équation, 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.

4.2. Produits de polycondensation :

Les produits de la réaction de polycondensation sont : les polyesters, les polyamides, les polycarbonates, les polysiloxanes, les phénoplastes, les aminoplastes, les résines époxydes. Le tableau (Tableau 4) suivant montre deux exemples de réactions de polycondensations.

Tableau 4: Exemples de produits de polycondensation.

<u>Polymère</u>	<u>Monomère</u>	<u>Produit</u>
PA6-6 Polyamide 6-6	<i>Acide adipique</i> : HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH <i>Héxaméthylène diamine</i> : H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂	-NH-(CH ₂) ₆ -NH- CO-(CH ₂) ₄ -CO-
PET Poly(téréphtalate d'éthylène)	<i>Acide téréphtalique</i> : HOOC-  -COOH <i>Ethylène glycol</i> : HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	-O-CH ₂ -CH ₂ -O -CO-  -CO-

Acide adipique = (acide-1,6-hexanedioïque)

Acide téréphtalique = (acide benzène-1,4-dicarboxylique) = (paraphtalique)

Ethylène glycol = (ethane-1,2-diol)

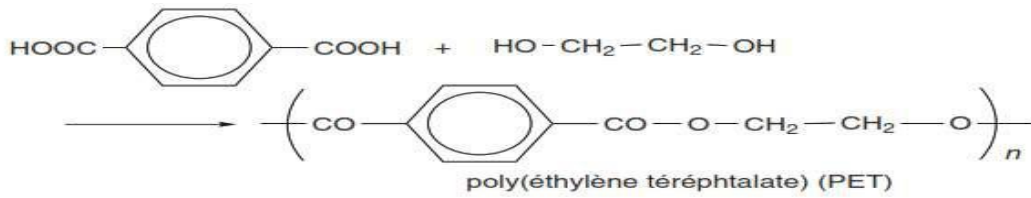
Le tableau suivant (Tableau 5) généralise les réactions de polycondensation par type de fonctions.

Tableau 5: Quelques exemples des groupes fonctionnels utilisés en polymérisation par étape.

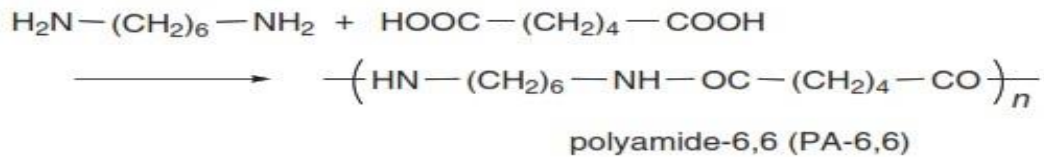
Groupe fonctionnel A	Groupe fonctionnel B	Produit obtenu
Acide carboxylique R-COOH	Alcool R-OH	Ester -CO-O-
Acide carboxylique R-COOH	Amine R-NH ₂	Amide -CO-NH-
Alcool (ou phénol) R (ou Ar)-OH	Phosgène COCl ₂	Carbonate -O-CO-O-
Alcool R-OH	Isocyanate R-N=C=O	Uréthane -O-CO-NH-
Alcool R-OH	Aldéhyde R-CHO	Acétal -O-CHR-O-
Amine R-NH ₂	Anhydride -CO-O-CO-	Imide -CO-NR-CO-
Phénol Ar-OH	Méthanal H-CHO	Phénolique -Ar-CH ₂ -
Cycle Oxirane	Amine R-NH ₂ ou R-NH-	Époxy -CHOH-CH ₂ -NR-
Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Éther -C-O-C-
Silanol R ₃ -Si-OH	Silanol R ₃ -Si-OH	Siloxane -Si-O-Si-

4.3. La polymérisation du PET :

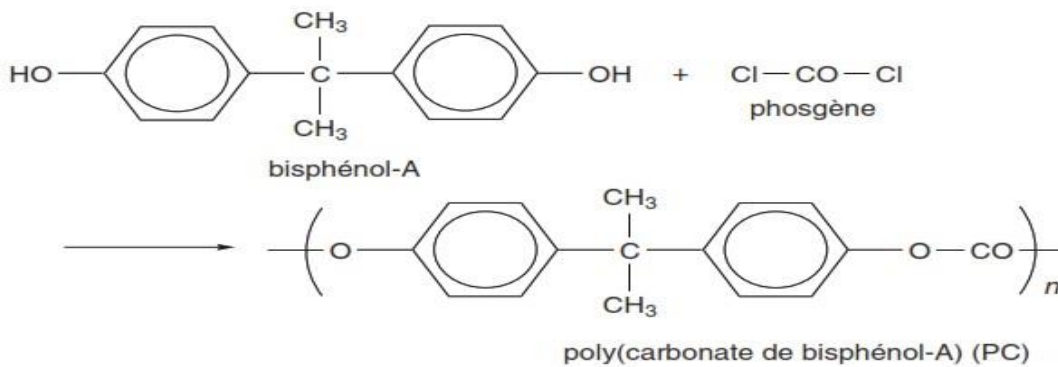
Poly Ethylène Téréphtalate qui fait partie de la famille des polyesters. Il est obtenu à partir de diméthyle téréphtalate (**DMTP**) et d'éthane1, 2-diol (ou éthylène glycol), utilisation comme les bouteilles d'eau en PET.



4.4. La polymérisation du Nylon (polyamide 6-6)



4.5. La polymérisation du poly(carbonate de bisphénol-A) (PC)



5. La polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. Les réactions de polymérisation en chaîne nécessitent l'intervention des centres actifs **R** très réactifs "*radicaux, anions, cations*". Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- **Un radical** : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- **Un carbanion** : donnant lieu à une polymérisation anionique
- **Un carbocation** : donnant lieu à une polymérisation cationique.

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- a) **L'amorçage (activation)** : qui conduit à la formation du premier centre actif.
- b) **La propagation** : pendant laquelle les macromolécules croissent.
- c) **La terminaison (interruption)** : qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe.

C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : **le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique** et le **polytétrafluoroéthylène** (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne comme : Polyoléfines, polydiènes, polyfluoro-éthènes, polyacycliques, polyoxydes, polyvinyliques...

Tableau 6: Présentation de quelques polymères courants.

Sigle	Monomère	Unité constitutive
PE Polyéthylène	Ethylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
PP Polypropylène	Propylène $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
PVC Polychlorure de vinyle	Chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
PS Polystyrène	Styrène $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$

5.1 Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux, c'est une polymérisation dans laquelle les centres actifs sont des radicaux libres qui se fixent sur l'un des deux carbones de la double liaison du monomère. Comme toutes réactions radicalaires il y aura trois étapes réactionnelles :

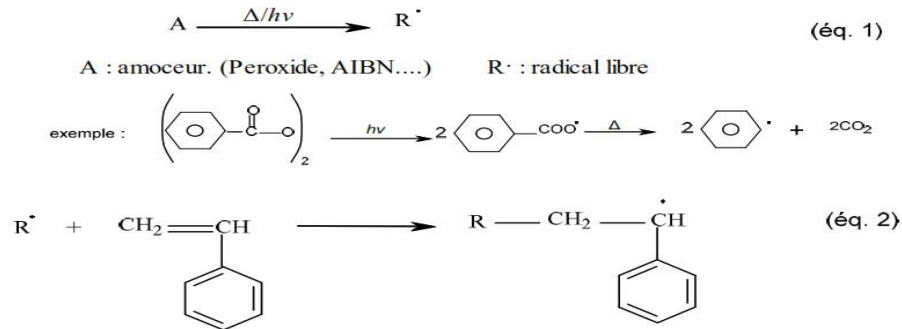
a) Phase d'activation (ou amorçage) :

Elle correspond à l'étape de formation des radicaux libres. On peut distinguer :

- Les amorceurs thermiques, générant les radicaux par décomposition thermique, par exemple l'AIBN;
- Les amorceurs photochimiques, générant des radicaux sous l'action d'un rayonnement lumineux ou UV, par exemple le benzyle;
- Les amorceurs redox, pour lesquels la production de radicaux résulte d'une réaction d'oxydo-réduction. Ces derniers sont fréquemment solubles et utilisés dans l'eau, par exemple dans les procédés de polymérisation en émulsion.

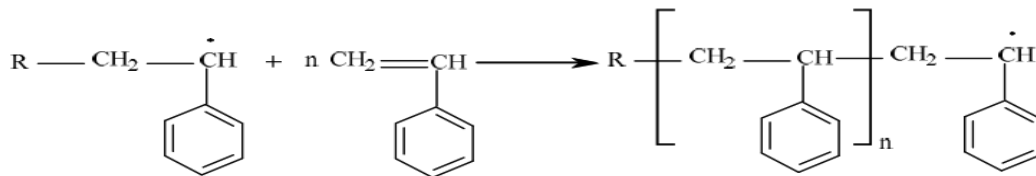
Le générateur de radicaux (amorceur ou initiateur) est souvent un peroxyde R-O-O-R

Exemple 1 : Réaction radicalaire du polystyrène PS



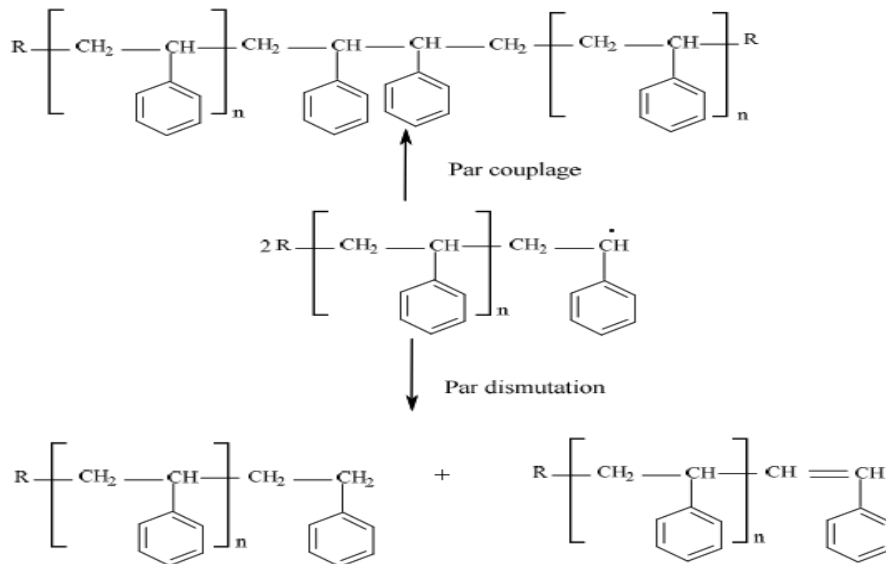
b) Phase de propagation :

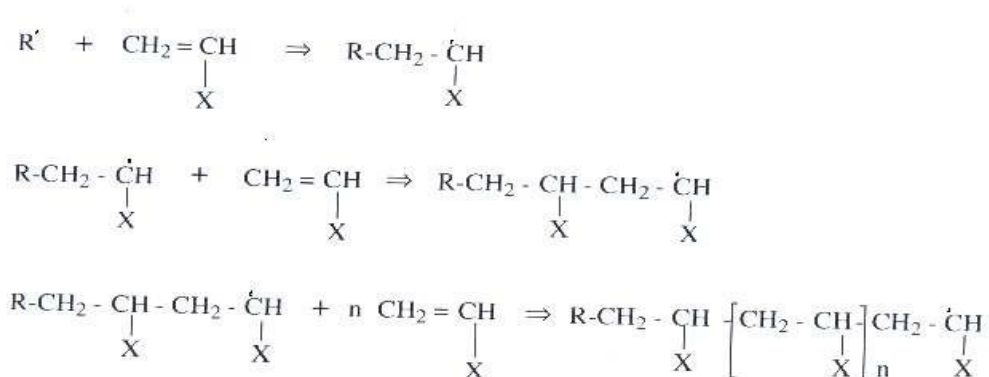
Les chaînes macromoléculaires vont croître à partir des molécules activées. Ces macromoléculaires atteignent leur degré de polymérisation finale.



c) Phase de terminaison (interruption) :

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



Exemple 2 :**Tableau 7:** Exemples de réaction radicalaire (par addition).

Monomère	Polymère	Utilisation
Éthylène	Polyéthylène (polythène)	Feuilles et films, sachets, articles de ménage, jouets, ...
Propène (propylène)	Polypropylène	Fibres pour tapis, emballage, jouets, articles moulés pour voitures.
Isobutène	Polyisobutène	Adhésifs
Méthyl-butadiène (isoprène)	Polyisoprène (caoutchouc)	Pneus, chambre à air, ...
Chlorure de vinyle	Polychlorure de vinyle (PVC)	Tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages, disques, revêtements, ...
1,1-dichloro éthène (vinylidène)	Polychlorure de vinylidène (PVDC)	Emballage de nourriture
Acrylonitrile	Polyacrylonitrile	Fibres textiles
Styrène (vinylbenzène)	Polystyrène	Emballage, isolation, jouets, ameublement, mousse, lentilles, ...
Acétate de vinyle	Polyacétate de vinyle	Adhésifs, peintures, ...
Méthacrylate de méthyle	Polyméthacrylate de méthyle (Pléxiglas)	Objets transparents, vitres.
Tétrafluoroéthène	Polytétrafluoroéthène (Téflon)	Revêtement thermorésistants, joints auto-lubrifiant, isolement électrique, tuyaux, ustensiles de cuisine et de laboratoire.

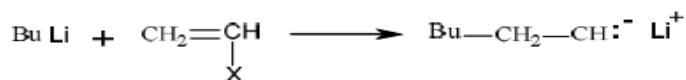
5.2 La polymérisation par voie ionique :

L'agent de croissance de la chaîne polymérique est une espèce ionique en conséquence elle peut être cationique ou anionique. La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion).

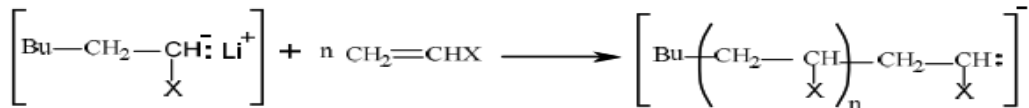
5.2.a Polymérisation anionique :

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, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple : $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\dots$. Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène, KNH_2 (Potassium amide, amidure de potassium), Bu Li (n-butyllithium).

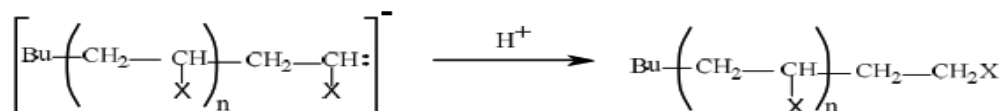
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :

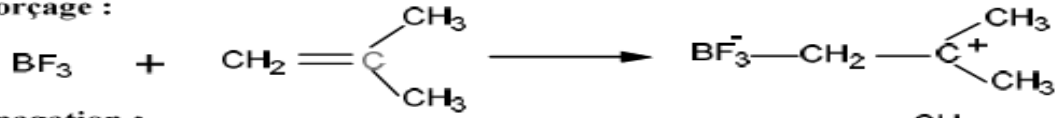


5.2.b Polymérisation cationique

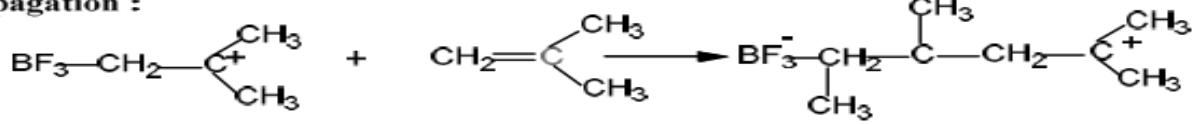
La molécule activée est donc un cation d'où la mise en œuvre d'un mécanisme électrophile, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, autrement dit, On utilise généralement des acides ou des sels de cations stable exemple : CN , COOR , Les catalyseurs du type **Friedel – Crafts**: Chlorure d'aluminium (AlCl_3), fluorure de bore (BF_3). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanion qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanion

et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé.

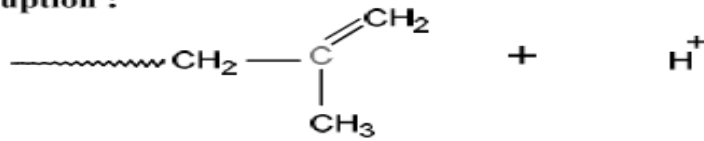
Amorçage :



Propagation :



Interruption :



Chapitre III :
RELATION STRUCTURE-PROPRIETE

Chapitre III : RELATION STRUCTURE-PROPRIETE

1.Introduction

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très **plastiques**, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

2. Propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur : *les thermodurcissables et les thermoplastiques*.

2.1. Les thermoplastiques :

« **Ils fondent lorsqu'on les chauffe** », par chauffage, ils ramollissent suffisamment pour être moulés et mis en forme sans modification de leur structure chimique, et ceci de manière réversible. Tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du **polyéthylène, du polypropylène, des polyamides**, de certains **polyesters**. C'est pourquoi il n'est pas recommandé d'oublier le panier à salade en plastique sur la plaque chaude de la cuisinière. En revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles. La plupart des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées sont des thermoplastiques. La figure suivante montre le cas du Nylon 6,6.

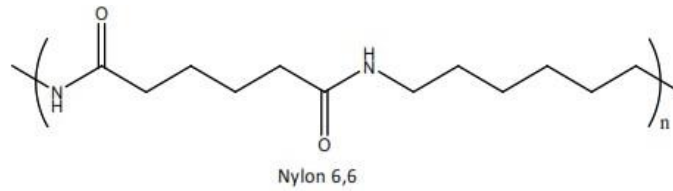


Figure 9: Nylon6,6.

2.2. Les thermodurcissables (thermodurs)

« Ils durcissent quand on les chauffe ». En général, une élévation de température favorise la réaction de polymérisation qui va faire augmenter le degré de réticulation et donc la rigidité (durcissement du matériau), de manière irréversible. Si on chauffe trop, il se décompose sans subir de fusion. Dans le cas limite, un tel polymère est constitué d'une seule macromolécule géante infusible et insoluble dans n'importe quel solvant.

Un exemple connu est celui des colles ou des peintures (Figure 10). Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation. Les polymères à structure fortement réticulée (réseau) sont des thermodurcissables.

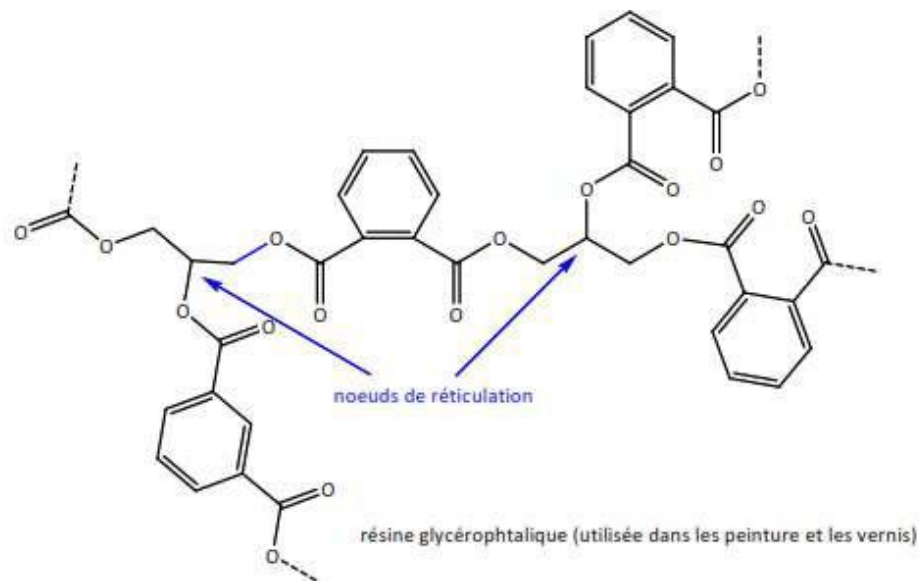


Figure 10: Exemple de peinture.

2.3 Les élastomères :

Polymères ayant des propriétés élastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent subir de grandes déformations totalement élastiques car le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres n'est limité que par une légère réticulation (de l'ordre de 1 réticulation pour 1000 motifs). Les polymères à structure faiblement réticulée (réseau lâche, taux de réticulation de l'ordre de 1 pour 100 ou 1000) sont des élastomères.

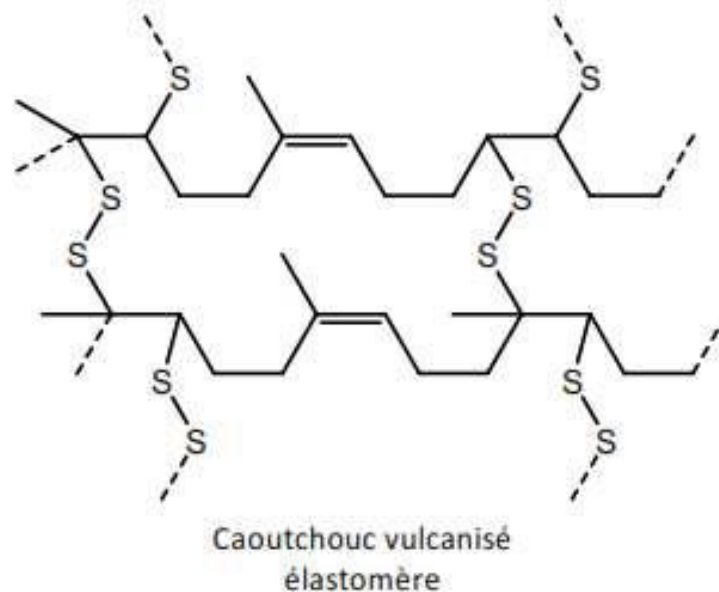


Figure 11: Caoutchouc vulcanisé.

3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Autrement dit, est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé ? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthane (polyuréthane) ...

Thermoplastiques et thermodurcissables sont soumis au phénomène de **vitrification**. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques.

4. 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 (glass en anglais) étant T_g .

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

4.1. Polymère amorphe – Température de transition vitreuse

Lorsque les liaisons intermoléculaires sont faibles et que les macromolécules ne présentent pas de régularité, il y a enchevêtrement des chaînes (situation limite = pelote statistique), elles s'imbriquent les unes dans les autres (structure de liquide « figé »). Le polymère est **amorphe**. La température de transition vitreuse est la température à partir de laquelle le polymère se ramollit et passe dans un état caoutchoutique.

- $T < T_g$, le polymère est à l'état vitreux : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.
- $T > T_g$, le polymère à l'état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d'un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est **thermoplastique ou élastomère**, on regarde sa température de transition vitreuse. Si :

- Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx 100$ °C/ T_g donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s'agit d'un thermoplastique.
- Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx -100$ °C donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s'agit d'un élastomère.

Le diagramme ci-dessous montre les phases d'un polymère amorphe (Figure 13).

Diagramme de phase d'un polymère amorphe

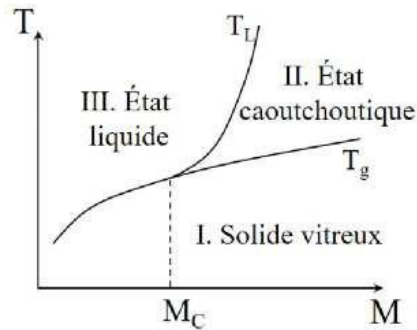


Figure 12: Diagramme de phase d'un polymère amorphe.

4.2. Polymère cristallin – Température de fusion

Pour cristalliser, il faut :

- Une très grande régularité des macromolécules donc des chaînes linéaires sans défauts, des conformations zig-zag plan ou en hélice ;
- Des forces intermoléculaires importantes permettant une grande cohésion.
- Comme un corps pur, un polymère cristallin fond (passage de l'état solide à l'état liquide) à une température fixe appelée température de fusion T_{fus} .

Exemple :

Kevlar : linéaire et très régulier => polymère cristallin.

Le kevlar est un polymère thermoplastique et cristallin. Il est très résistant aux chocs.

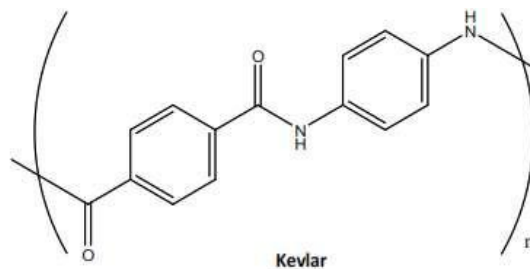


Figure 13: Kevlar.

Remarque :

Pour des raisons entropiques, le cristal parfait n'existe pas. On rencontre nécessairement des irrégularités ou des défauts.

4.3. Polymère semi-cristallin

Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines. Le taux de cristallinité d'un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.

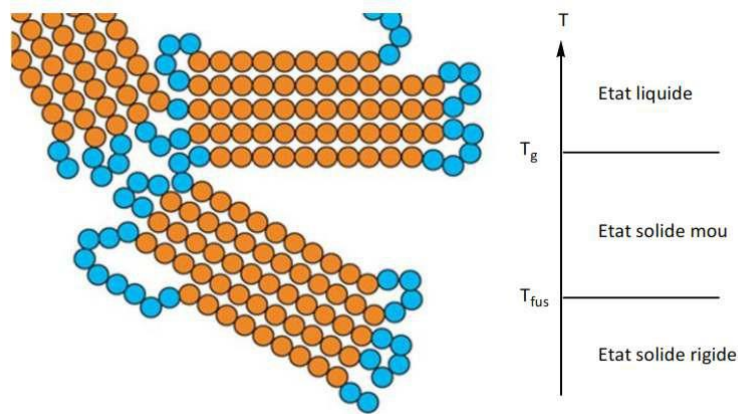


Figure 14: Cristallinité d'un polymère.

Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques : T_g et T_{fus}

- $T < T_g$: état vitreux (matériau dur).
- $T_g < T < T_{fus}$: état solide souple (matériau moins dur et déformable).
- $T > T_{fus}$: état caoutchoutique puis liquide visqueux. Exemple du polyéthylènetéréphtalate (**PET**)

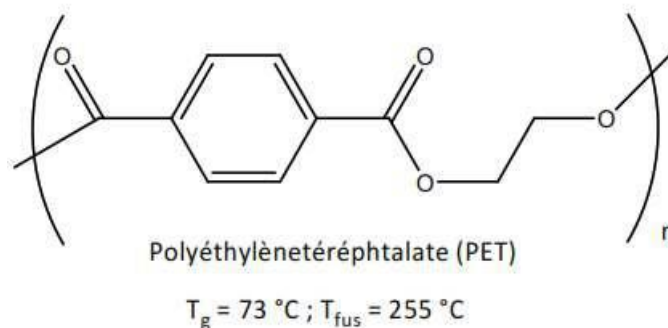


Figure 15: Structure du PET.

Le PET est un polymère constitué de macromolécules linéaires. Il présente une température de transition vitreuse et une température de fusion, c'est donc un polymère semi-cristallin. $T < T_g$ donc le PET est dur à température ambiante, on peut le chauffer au-dessus de sa T_g pour modifier sa forme et le mouler : il s'agit d'un **thermoplastique**.

Remarques :

- Le caractère cristallin est d'autant plus important que les ramifications et les réticulations sont peu nombreuses.
- Le taux de stéréorégularité augmente le caractère cristallin. Un polymère atactique a un caractère amorphe important alors qu'un polymère stéréorégulier a un caractère semi-cristallin (meilleur rapprochement des chaînes, augmentation des forces d'interaction).

Diagramme d'état d'un polymère semi-cristallin

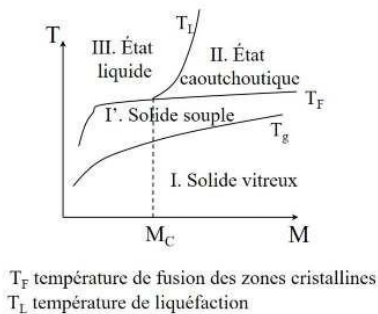


Figure 16: Diagramme d'état d'un polymère semi-cristallin.

5. Solubilité et gonflement

Dans un bon solvant, les interactions entre chaînes et solvant sont favorisées par rapport aux interactions entre chaînes.

- Les molécules de solvant entrent dans la pelote entre les segments de chaîne qui s'écartent, il en résulte un gonflement de la pelote.
- Lorsque la quantité de bon solvant augmente, les interactions entre molécules de solvant et les chaînes de polymères amènent les chaînes à s'écarter les unes des autres jusqu'à ce que le **polymère se solubilise**.

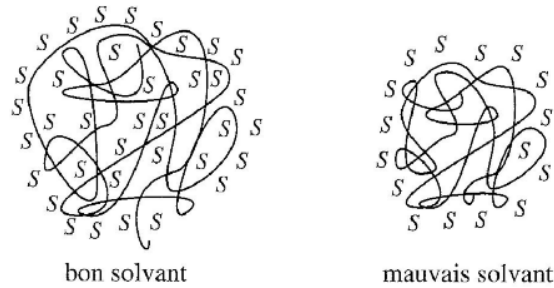


Figure 17: Interaction des chaînes dans un bon et mauvais solvant.

Tableau 8: Propriétés de gonflement et solubilité.

Gonflement et solubilité	
Thermoplastique linéaire ou branché, élastomère	Solubles dans un certain nombre de solvants et on constate que leur solubilité diminue quand la masse molaire moyenne augmente. Un morceau de polystyrène gonfle puis se dissout dans un bon solvant comme le toluène.
Thermodurcissable	Insoluble dans tous les solvants (structure fortement réticulée), le solvant provoque le gonflement du réseau tridimensionnel. Une balle squash se limite à gonfler dans un bon solvant mais ne se solubilise pas.

- Un polymère super absorbant : **le polyacrylate**

Les hydrogels sont des polymères hydrophiles partiellement réticulés ayant la propriété d'absorber une grande quantité d'eau et formant un gel mou et déformable. C'est le cas par exemple du poly(acide acrylique). Après réticulation par des triols et transformation partielle des groupes acides carboxyliques en ions carboxylate par action d'une base, on obtient des super-absorbants (**SAB**) utilisés par exemple dans les couches culottes, ils peuvent absorber jusqu'à 500 fois de leurs masses en eau.

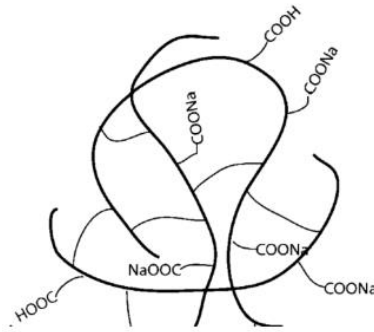


Figure 18: Polyacrylate SAB.

6. Autres propriétés

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications :

6.1 Propriétés optiques

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

6.2 Propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme **isolants électriques**, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des **polymères conducteurs**, soit à l'état intrinsèque (fondamental), soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de **s'orienter sous l'effet d'un champ électrique**. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent.

6.3 Propriétés de protection physique et chimique

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses : Imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets.

Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc.

Chapitre IV :
MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES

Chapitre IV : MISE EN ŒUVRE DES POLYMERES

1.Introduction :

L'originalité de la mise en œuvre des polymères tient à un certain nombre de caractéristiques résultant de leur composition chimique et de leur structure moléculaire en longues chaînes linéaires (ou ramifiées) et enchevêtrées : forte viscosité, comportement pseudoplastique et viscoélastique, faible conductivité thermique. En outre, si les chaînes sont régulières, elles ont la possibilité de contribuer à la formation de cristaux. La figure suivante montre la mise en œuvre des polymères.

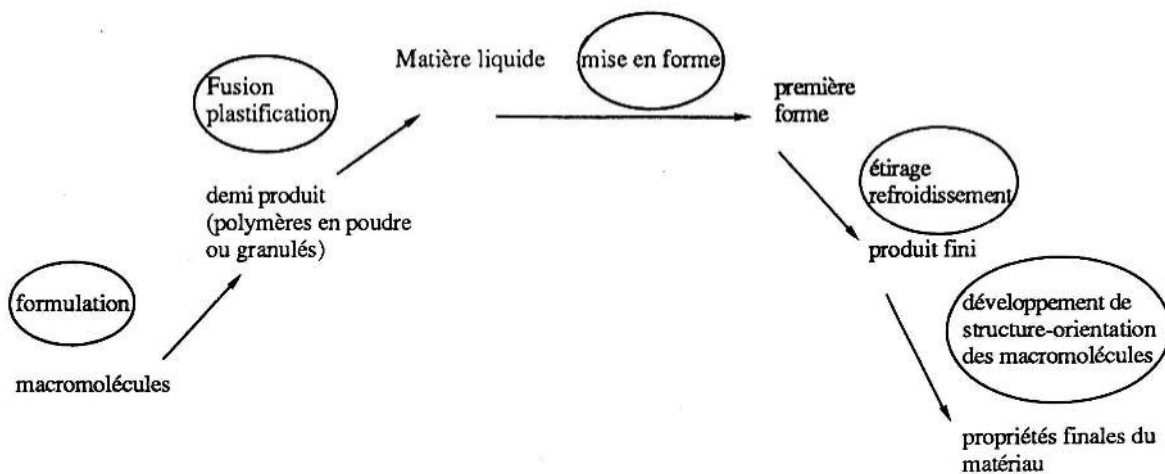


Figure 19: Mise en œuvre des polymères.

2.Cycle de vie des polymères :

2.1. 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.

2.2. 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, 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 ;

- 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 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 ;
- f) **Additifs** anti-combustion, etc.

2.3. 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).

2.4. 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).

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

3. Synthèse des polymères :

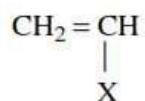
On distingue deux grandes méthodes de synthèse : la polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisats et polycondensats.

3.1. Polymérisation en chaîne

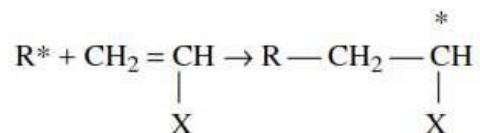
La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit in situ sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçante

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.

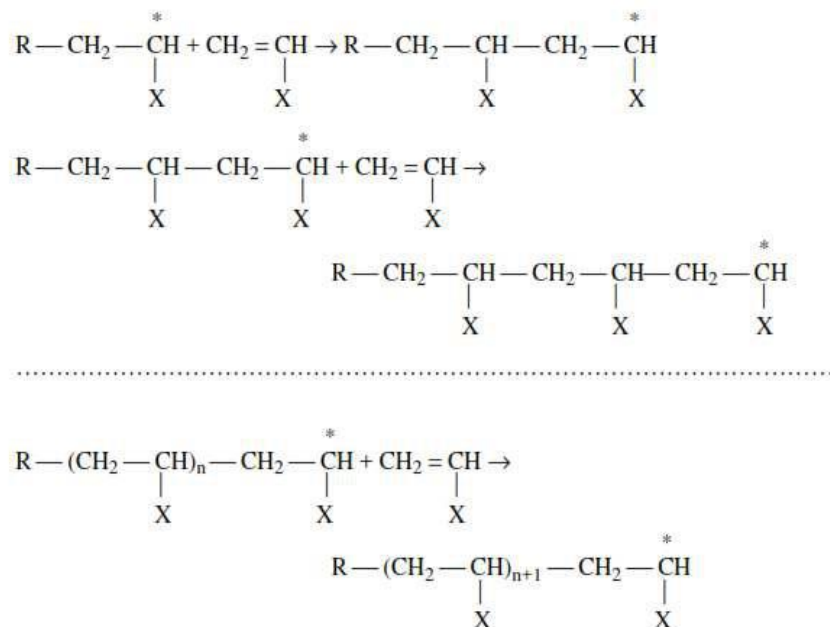
L'exemple le plus courant de polymérisation en chaîne est fourni par les monomères vinyliques, de formule générale :



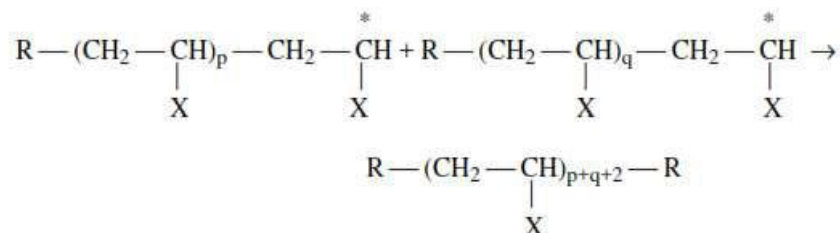
Nous avons indiqué dans le Tableau 1 quelques représentants importants de la famille. Ces molécules possèdent une double liaison carbonée, mais les deux liaisons n'ont pas la même force : l'une (liaison π) est moins forte que l'autre (liaison σ). Ceci permet l'amorçage de la polymérisation par ouverture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



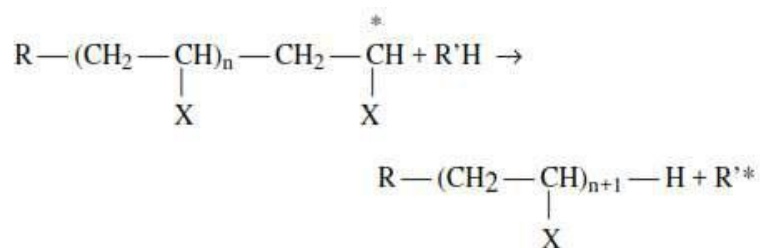
La phase de propagation est décrite par les réactions suivantes :



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



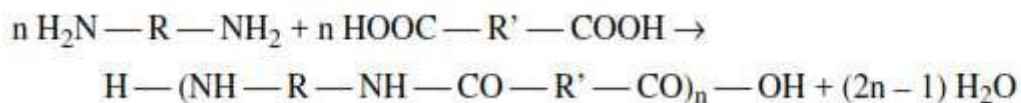
Le centre actif peut aussi être enlevé de la chaîne par transfert à une autre molécule :



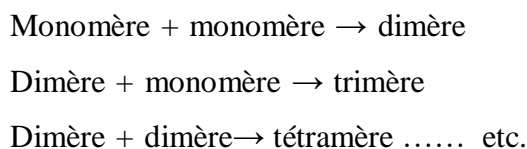
Où R'H désigne un solvant, le monomère ou une autre macromolécule. La polymérisation peut alors reprendre à partir des nouveaux centres actifs R'* ainsi apparus.

3.2. 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). Les polymérisations par étapes, illustrées par l'équation, 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.

4. Nomenclature des polymères

Plusieurs systèmes peuvent être utilisés pour désigner un homopolymère :

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)).

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.

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.

4.4. Sigles

Enfin, les polymères peuvent être désignés de façon abrégée, à l'aide de sigles anglo-saxons. Le tableau suivant montre les polymères les plus courants, ceux-ci pourront désigner :

- Soit un polymère bien particulier :
 - PVC** pour le poly(chlorure de vinyle).
 - PS** pour le polystyrène, etc.
- Soit une famille de polymères :
 - PUR** pour les polyuréthanes.
 - UP** pour les polyesters insaturés, etc.

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 :

5.1. la valorisation thermique : incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique.

5.2. 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 ;

5.3. 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.

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. 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.

Un des objectifs de ce chapitre était de montrer la diversité du monde des polymères.

CHAPITRE V :

LES COMPOSITES

Chapitre V : Les Composites

1.Introduction

Il existe différentes familles de matériaux : les métaux, les plastiques, les composites, etc. Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont tous temps été utilisé par l'homme, citons par exemple le bois, le béton et le béton armé.

Les matériaux composites sont des matériaux à hautes performances mécaniques, façonnables à volonté au gré du concepteur et donc doué d'un potentiel illimité. Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de haute technologie surtout dans les secteurs : Aérospatial aéronautique, défense, sport, biomécanique.

Les matériaux composites permettent d'atteindre des niveaux de performances inégalés. En effet, ils possèdent une structure géométrique spécialement conçue pour leur conférer des propriétés que leurs constituants élémentaires ne possèdent pas individuellement, et leur permettre de remplir de nombreuses fonctions techniques. Pour tirer le meilleur parti de leurs capacités, les composites sont généralement conçus en même temps que les pièces qu'ils constituent. La frontière entre le produit et le matériau est donc plus floue qu'avec les matériaux traditionnels, ce qui implique de profonds changements dans la conception des produits industriels.

2.Un composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels.

2.1. Avantages

Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels :

- Légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Liberté de formes
- Maintenance réduite

- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion.
- Insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- Une bonne isolation électrique.
- Leur faible taux d'utilisation vient de leur coût.

Bien qu'il existe différentes sortes de matériaux composites (comme par exemple, le béton, la boue, le contreplaqué...), ce terme s'adresse plus particulièrement aux pièces plastiques constituées d'une matrice polymère et d'un élément renforçant de type fibreux tel que défini dans la figure suivante.

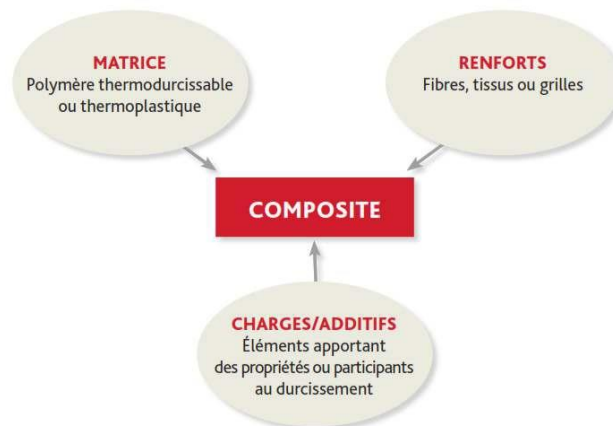


Figure 20: Composition d'un composite.

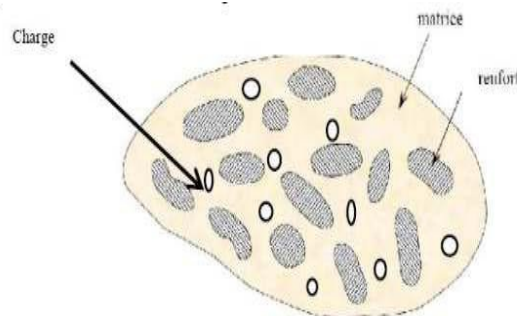


Figure 21: Structure de composite.

2.1.Composition

Les matériaux composites, tels qu'ils sont définis dans le cadre de cette étude, sont principalement constitués :

2.1.a.Matrice :

Peut-être :

- Un polymère **thermoplastique (TP)** est au départ sous la forme de granulés, de poudre ou de plaque avant d'être chauffées pour la transformation finale. (Matière fusible, chaînes non liées entre elles).
- Un polymère **thermodurcissable (TD)** se présente sous la forme d'un liquide visqueux (résine) ou de poudre. (Matière infusible, chaînes liées entre elles.)

Le schéma suivant montre les types de matrices.

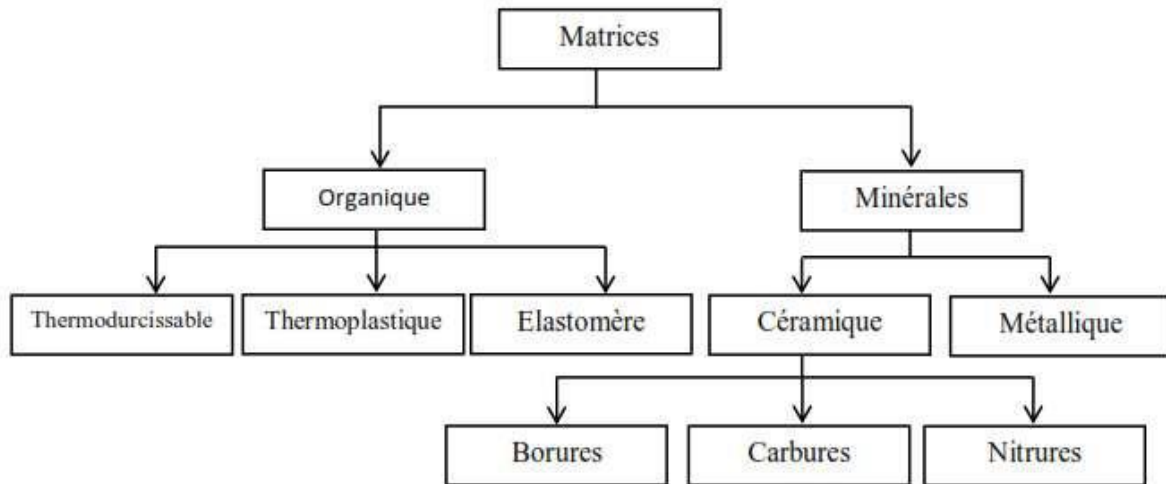


Figure 22: Type de matrices.

2.1.b. Renfort :

Constitué de fibres, généralement de verre, de carbone, d'aramide ou de fibres naturelles (lin, chanvre, sisal), ils améliorent les caractéristiques mécaniques de rigidité :

- **Les fibres courtes** peuvent être soit séparées, soit agglomérées sous forme de mats.
- **Les fibres continues** peuvent être non travaillées (sous forme de mats) ou travaillées (tissées, tressées) pour obtenir des structures complexes telles que les toiles ou le taffetas.

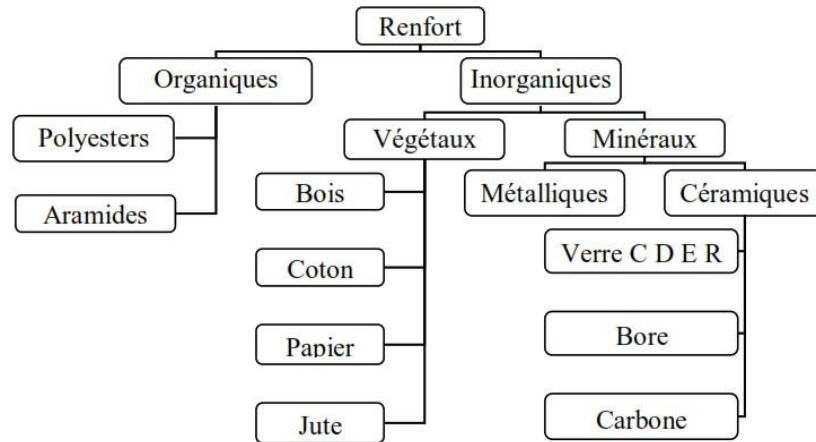


Figure 23: Types de renforts.

2.2.c. Additifs :

Nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice et de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés. Sont nécessaires pour permettent d'abaisser le coût de revient du matériau (ex : talc, silice, coton, ...). Selon l'additif, certaines propriétés mécaniques ou spécifiques sont améliorées (Tenue à la chaleur, tenue aux chocs, ...). Ils permettent également de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés : Pigments de coloration, agents anti- UV, isolation thermique ou acoustique, ...

3. Types de composites

On distingue deux types de composites : les composites grande diffusion et les composites haute performance.

3.1. Grande diffusion (GD):

Les matériaux composites à grande diffusion offrent des avantages essentiels, qui sont : Optimisation des coûts par diminution des prix de revient, sa composition de polyester avec des fibres de verre longues ou courtes (sous forme de mat ou tissu) et la simplicité du principe du matériaux (moulage par contact, SMC et injection).

3.2. Hautes performances (HP):

Les matériaux composites à hautes performances sont utilisés dans le domaine d'aéronautique où le besoin d'une grande performance déduite des hautes valeurs ajoutées. Les renforts sont plutôt des

fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%. Ces composites sont élaborés par les procédures suivantes :

- Drapage autoclave, enroulement filamentaire, RTM.
- Beaucoup de procédés encore manuels.

4. La mise en œuvre des composites :

Les procédés de mise en œuvre de matériaux composites nécessitent trois étapes indispensables :

- a) **Une étape d'association** : l'imprégnation du renfort par la résine
- b) Une étape rhéologique de **mise en forme** de la pièce
- c) Une étape thermique de **solidification** du matériau : soit par
 - Refroidissement pour les matrices thermoplastiques
 - Polycondensation ou réticulation pour les matrices
 - Thermodurcissables (à température croissante)

Il existe différents procédés mais le plus utilisé est le procédé par moulage. Le moulage peut s'effectuer dans un moule à surface non fermée tel que le cas du moule ouvert (technique par contact, projection, ou pultrusion) ou à moule fermé (par exemple, injection de résine thermodurcissable associée à des fibres longues suivi d'une compression). Les principales opérations d'une mise en forme par moulage sont rappelées.

La figure suivante schématise le procédé d'élaboration d'un composite.

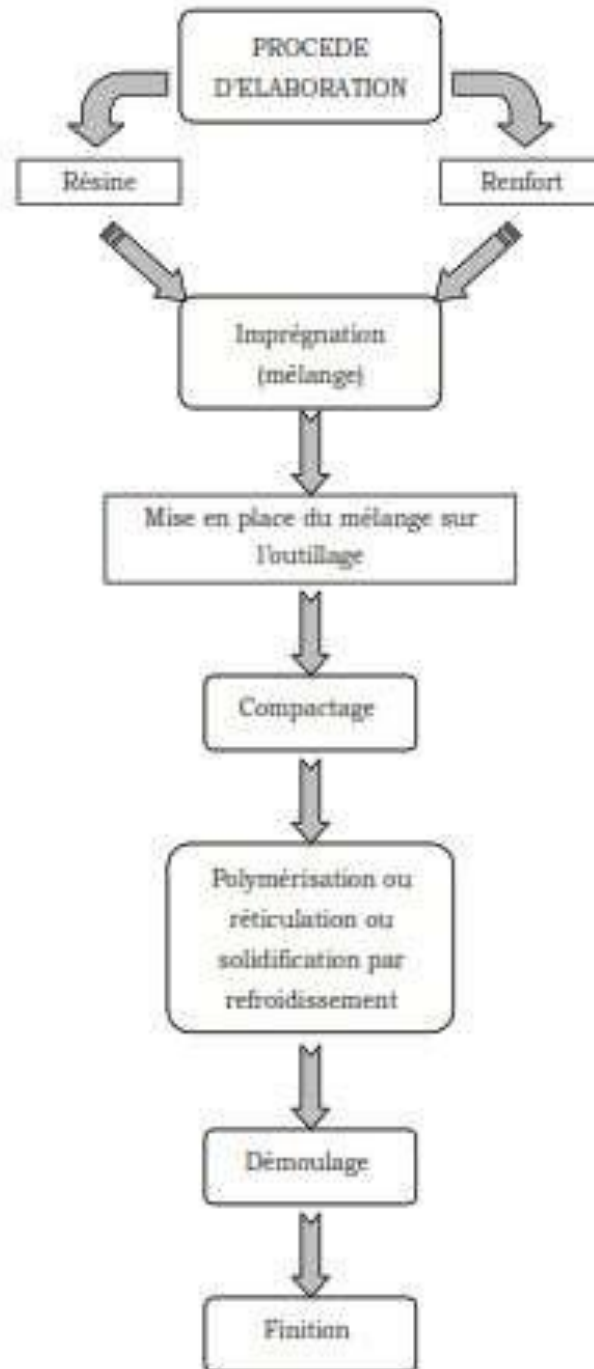


Figure 24: Procédé d'élaboration des composites.

5. Les procédés de moulage

Généralement le choix d'un procédé de moulage se fait en fonction de certains paramètres à savoir

:

- Imprégnation du renfort par le système résineux.
- Mise en forme à la géométrie de la pièce.

- Durcissement du système :
 - Soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables
 - Soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques.

Les procédés les plus importants sont :

- Moulage par contact
- Moulage par projection simultanée
- Injection thermodurcissable **BMC**
- Compression thermodurcissable **SMC**
- Enroulement filamentaire (ou bobinage)

5.1. Moulage au contact

5.1.a.Principe :

Procédé manuel pour la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression. Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée. Les pièces de formes quelconques peuvent être réalisées avec une cadence très faible.

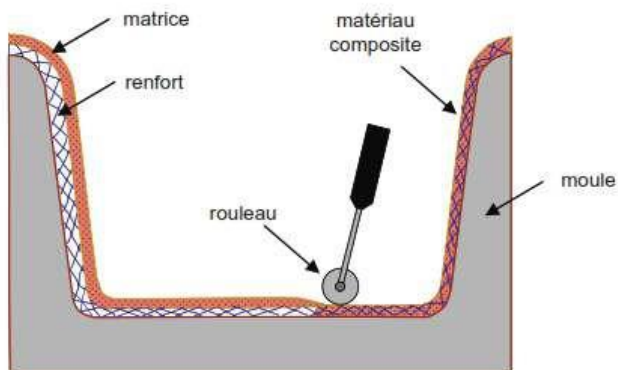


Figure 25: Moulage au contact.

5.1.b.Utilisation :

Ce type de moulage est utilisé dans l'élaboration des coques des bateaux.

5.2. Moulage par projection simultanée :

Principe :

Procédé manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables à température ambiante et sans pression. Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

- Un dispositif de coupe-projection du renfort (fibre)
- Un ou deux pistolets projetant simultanément la résine

Le moulage par projection permet d'obtenir de grandes séries de pièces, avec un bas prix de revient.

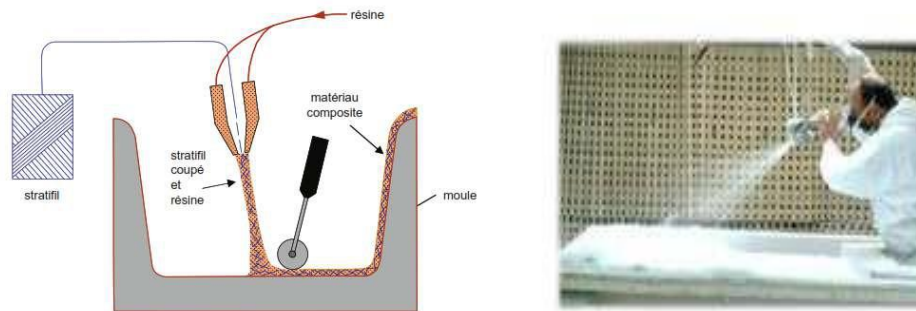


Figure 26: Moulage par projection simultanée.

5.3. Injection thermodurcissable BMC: (Bulk Molding Compound¹).

Principe :

Le moulage du compound est réalisé entre moule et contre moule chauffé à température entre 140 à 170°C sous une pression de 50 à 100 bars.

Les avantages : réalisation de grandes séries, peu de finition.

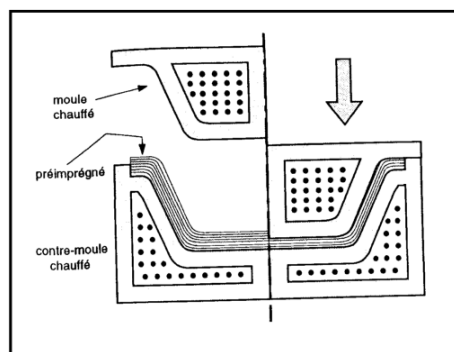


Figure 27: Moulage par injection thermodurcissable BMC.

¹ C'est de la résine, de la fibre coupée et de la charge

5.4. Compression thermodurcissable SMC: (Sheet Molding Compound)

Le principe :

Consiste à déposer des feuilles de préimprégnés dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, polymérisation puis éjection de la pièce.

Les avantages : coût matière, propriétés mécaniques et thermiques. Les limites sont l'aspect, le dimensionnement des presses et la finition.

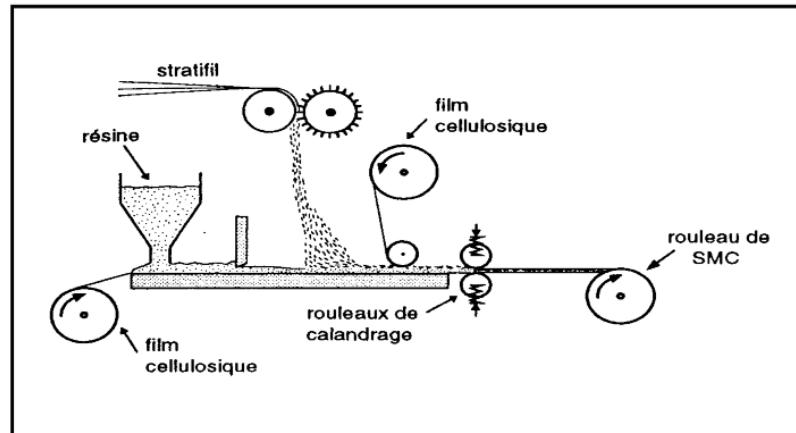


Figure 28: Moulage par compression thermodurcissable SMC.

5.5. Enroulement filamentaire (ou bobinage) :

Le principe :

Consiste en un enroulement sous tension sur un mandrin tournant autour de son axe de fibres continues préalablement imprégnées d'un liant.

Les avantages sont la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques, possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses.

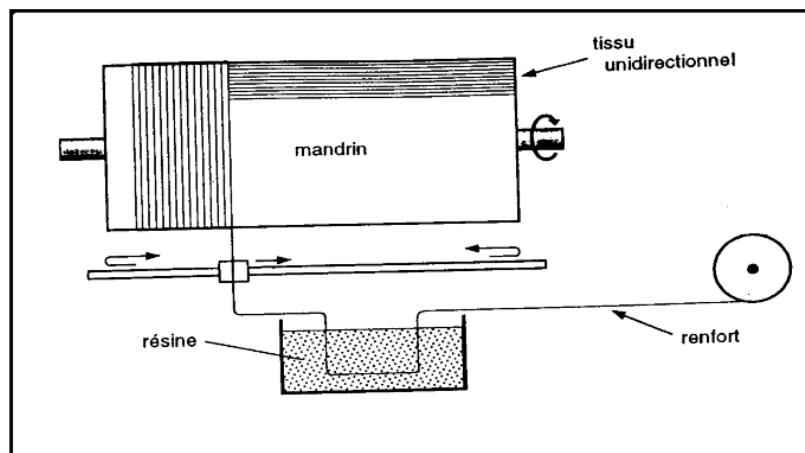


Figure 29: Moulage par enroulement filamentaire.

Il existe **d'autres procédés** : pultrusion, drapage en autoclave, centrifugation, stratification en continu, thermoformage sous vide et estampage...

6. Architecture (Structure) des composites :

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches
- Les stratifiées
- Les sandwiches

6.1. Monocouche:

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres continue, à fibres courtes, fibres tissées et mat.

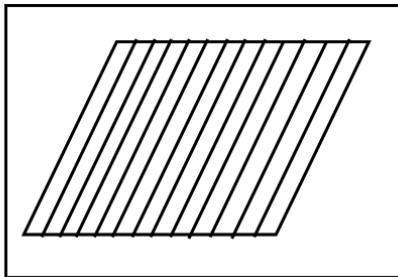


Figure 30: Structure monocouche.

6.2. Stratifiées:

Les stratifiées sont constitués de couches successives (appelées parfois plis) de renforts (fils, stratifils, mat, tissus, etc.) imprégnés de résines.

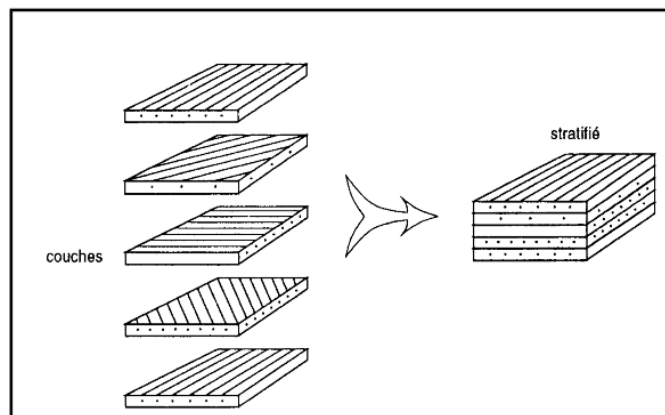


Figure 31: Structure stratifiée.

6.3. Sandwichs :

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une **âme** (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande rigidité en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

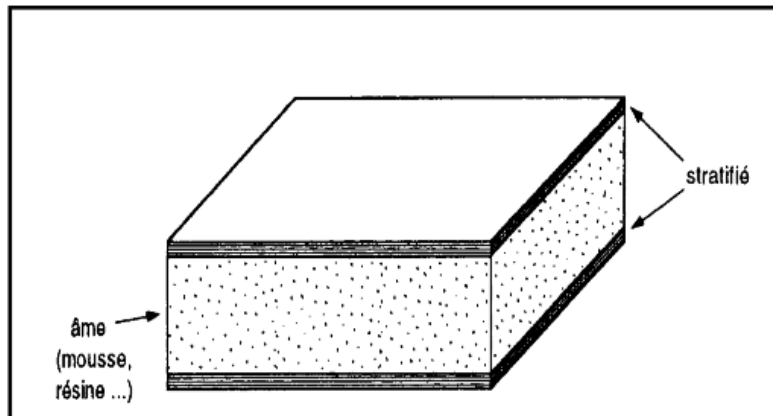


Figure 32: Structure sandwich.

7. Principaux avantages des composites :

- Gain de masse.
- Absence de corrosion.
- Intégration de fonctions (formes géométriques).
- Tenue aux agents chimiques.

8. Principaux inconvénients

- Sensibilité au vieillissement (eau, UV...).
- Souplesse/acier.
- Tenu thermique/comportement au feu.
- Prix de la matière/acier.
- Tenue aux agents chimiques.

9. L'intérêt des composites :

Les matériaux composites, en fonction de leurs constituants, présentent un grand nombre d'intérêts. D'un point de vue mécanique, ils offrent d'excellentes propriétés en traction, flexion, compression, cisaillement plan et transverse ainsi qu'une excellente absorption aux chocs. Leur résistance

mécanique combinée à leur faible densité en fait un élément incontournable des conceptions actuelles qu'elles soient structurelles ou non.

D'un point de vue physico-chimique, ils s'adaptent parfaitement à différents milieux ambiants et peuvent être très performants en termes de résistance aux produits chimiques, au feu, ou à la corrosion.

Néanmoins, leur plus grand intérêt réside dans la possibilité de pouvoir intégrer plusieurs fonctions en une seule opération réduisant de fait et de façon conséquente, le nombre de pièces d'un ensemble mécanique ou d'une conception et par là même son coût de revient.

Bien que leur fabrication nécessite des investissements parfois lourds en termes d'outillages de moulage, ils constituent un compromis technico-économique intéressant lorsqu'ils sont fabriqués en série.

10. Domaines d'application :

Les excellentes performances mécaniques des matériaux composites fibres résine en termes de caractéristiques spécifiques en font des matériaux attrayants pour l'utilisation dans les structures. En outre, l'intérêt de ces matériaux réside dans leur anisotropie aisément contrôlable par le concepteur qui peut ainsi ajuster la rigidité et la résistance en fonction des sollicitations extérieures. Ainsi l'immense avantage des matériaux composites est de pouvoir être optimisés pour chaque application : on peut placer le renfort exactement où il est nécessaire. Cette optimisation résulte en une grande performance de ces matériaux, qui sont souvent de loin les plus légers pour une résistance mécanique spécifiée. Cependant ils restent très chers à fabriquer, d'où leurs domaines d'application :

- Electricité et électronique.
- Bâtiment et travaux publics.
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire).
- Santé (instrumentation médicale).
- Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, club de golf, aviron).

Ainsi on note que les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

Bibliographie

Bibliographie :

- Auzias F., Bonnel A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. Encycl. Med. Chir. (Paris-France), Odontologie, 23065 K10, 9-1989 : 14p
- Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris
- Kenneth J. Anusavice : Phillip's Science of Dental Materials, Saunders Elsevier Science USA.
- Ogolnik R., Picard B. : Les composites. Encycl. Med. Chir. (Paris-France), Odontologie. 23065 E10, 9-1988, 12p.
- Ruyter I.E.: Monomer systems and polymerization, dans: Vanherle G., Smith D. C., ed.
- Posterior Composite Resin Dental. Netherland: Peter Szulc Publishing Co., 1985: 109- 135
- P. WEISS ; Société Francophone de Biomatériaux Dentaires ; 2009-2010