

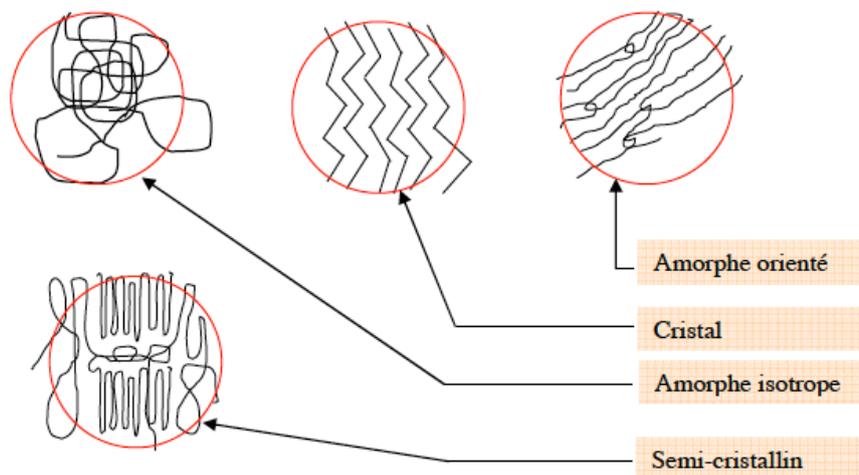
## II. Propriétés Physiques (mécaniques)

On constate que les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés physiques dépendent à la fois de la structure du polymère mais aussi de la température.

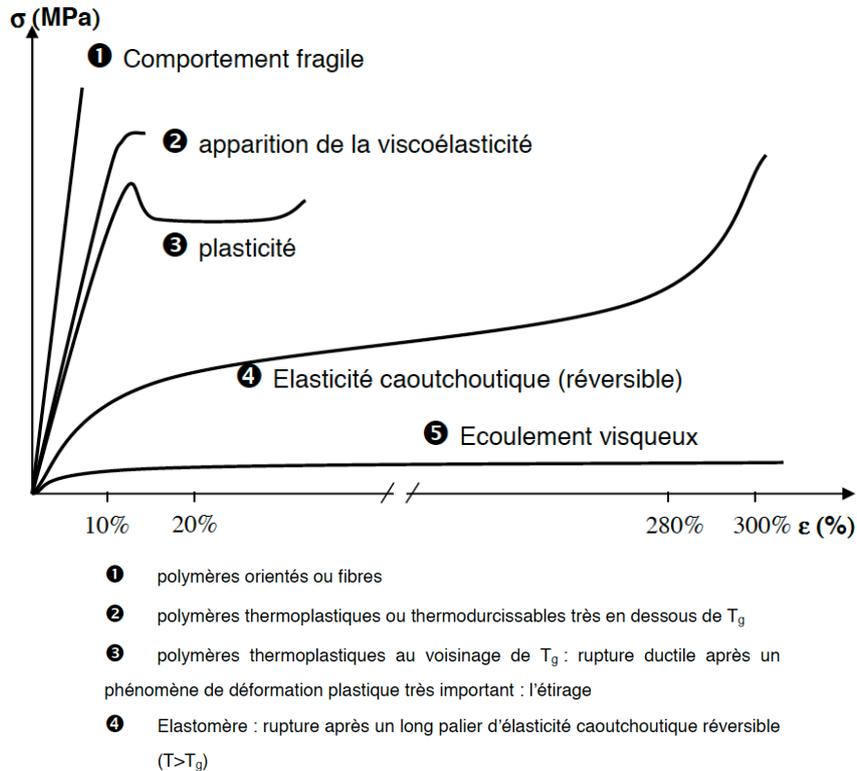
Il n'existe pas trois états physiques classiques comme on les rencontre habituellement : solide, liquide ou gaz.

La **densité** varie en fonction de la réticulation du polymère. **Comment l'expliquer ?**

La **température de fusion** en dépend également.



## Comportement des polymères à la traction

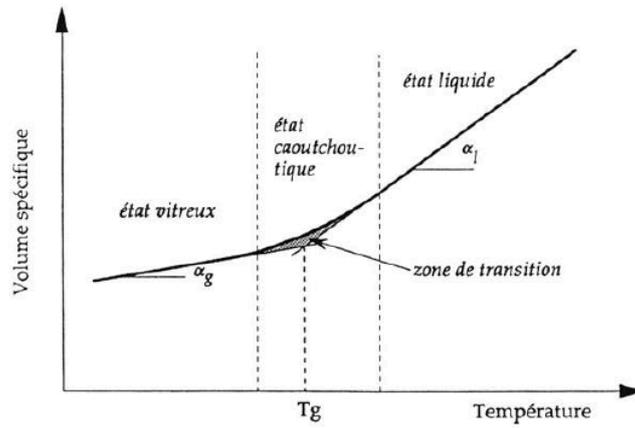


### Rappelons ce qu'est $T_g$

Vous connaissez la température de fusion d'un solide, la température d'ébullition d'un liquide. Les polymères sont caractérisés en fonction de leur structure par :

### $T_g$ = Température de Transition Vitreuse

**En général, en dessous de cette température**, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de « liaisons » intermoléculaires (force de Van der Waals, ...). Si un polymère amorphe a une  $T_g$  inférieure à la température ambiante, il sera mou et souple à température ambiante. S'il a une  $T_g$  au-dessus de la température ambiante, il sera dur et cassant à température ambiante.



**Figure 13: détermination de la température de transition vitreuse en fonction des modifications du volume spécifique (ml/g)**

Polymère	Tg (°C)
	-63
	-118
	69
	80
	149
	429

## **Comment les fabriquer ? Principes de synthèse**

### **PROPRIETES CHIMIQUES**

#### **2 grands types de réactions de polymérisation :**

##### **La synthèse des polymères par addition (polyaddition)**

On parle aussi de polymérisation par addition. Ce type de synthèse est envisageable à partir d'un centre réactionnel (fonction) qui est une double ou une triple liaison. Il est impossible d'envisager une addition à partir d'un hydrocarbure saturé. Dans ce type de réaction, il n'y a pas de coproduit.

##### **La synthèse des polymères par condensation (deux fonctions chimiques différentes)**

On parle aussi de **polymérisation par croissance de chaîne** - Dans ces condensations, deux réactifs possédant des fonctions différentes s'unissent afin de former progressivement un polymère en faisant apparaître une nouvelle fonction présente de manière répétitive. Ce type de réaction conduit généralement à la production d'un coproduit inutile (« déchet »)

#### **I. L'addition (polyaddition)**

Dans une **polyaddition**, le monomère est une molécule d'alcène et un grand nombre de ces molécules d'alcènes se lient pour former une très longue chaîne où il n'y a que de simples liaisons covalentes.

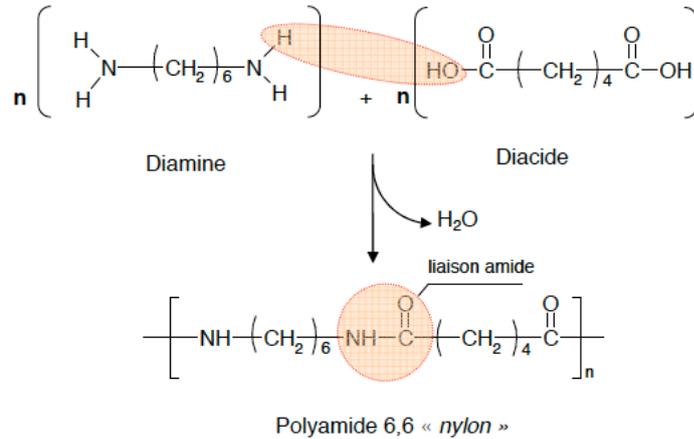
Les alcènes, contrairement aux alcanes, possèdent un véritable groupement fonctionnel en la présence de la double liaison : elle est, en effet, composée d'une première liaison «  $\sigma$  » forte et peu réactionnelle mais surtout d'une seconde liaison «  $\pi$  » plus fragile et moins stable pouvant se rompre plus facilement lors de certaines réactions chimiques et sous certaines conditions réactionnelles.



## II. Synthèse par polycondensation

*Synthèse du nylon par polycondensation (élimination d'une molécule d'eau).*

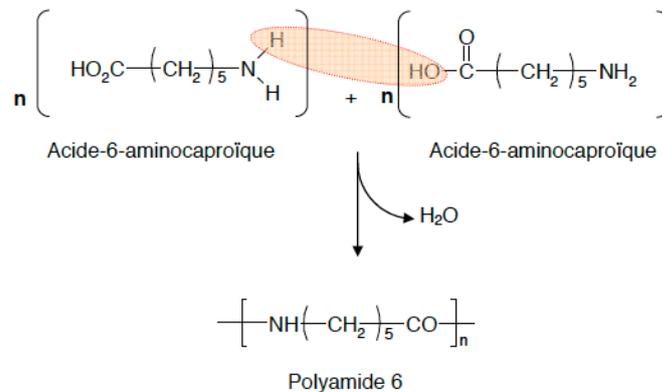
L'un des monomères possède 2 fonctions amine (-NH<sub>2</sub>), l'autre monomère contient 2 fonctions acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H)



Autre exemple de **polycondensation** du même type :

*Synthèse du nylon par polycondensation de l'acide-6-aminocaproïque*

Le monomère possède une fonctions amine (-NH<sub>2</sub>) et une fonctions acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H)

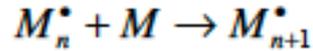


Dans les deux derniers exemples, on constatera que l'on obtient une nouvelle fonction, la fonction amide et donc on parlera de la formation des polyamides à partir des amines et des alcools. Le coproduit ici est l'eau.

### Principe des réactions radicalaires (pour information)

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle  $\cdot M_n^\circ$  une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation eut être schématisée par :



Le point indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne. L'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Il y a trois étapes essentielles à cette synthèse en chaîne.

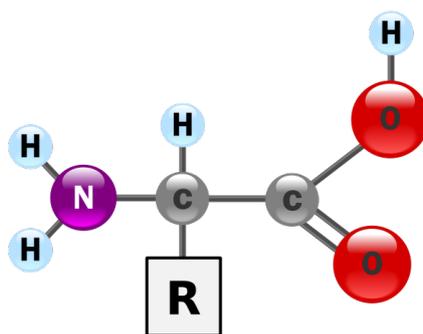
L'initiation (amorçage) ;  
La propagation (ou croissance) ;  
La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- **la polymérisation radicalaire**
- **la polymérisation ionique (charge positive ou négative)**

**Et les polymères naturels ? (exemple des protéines)**

Le **groupement fonctionnel amine (NH<sub>2</sub>)** a une importance capitale dans les processus biochimiques du métabolisme des êtres vivants. On a identifié vingt composés qui renferment ce groupement amine mais aussi le **groupement acide carboxylique (COOH)** : ils portent le nom général d'acides aminés.



**R est le radical**, groupement moléculaire qui va changer dans les 20 acides aminés naturels qui existent.

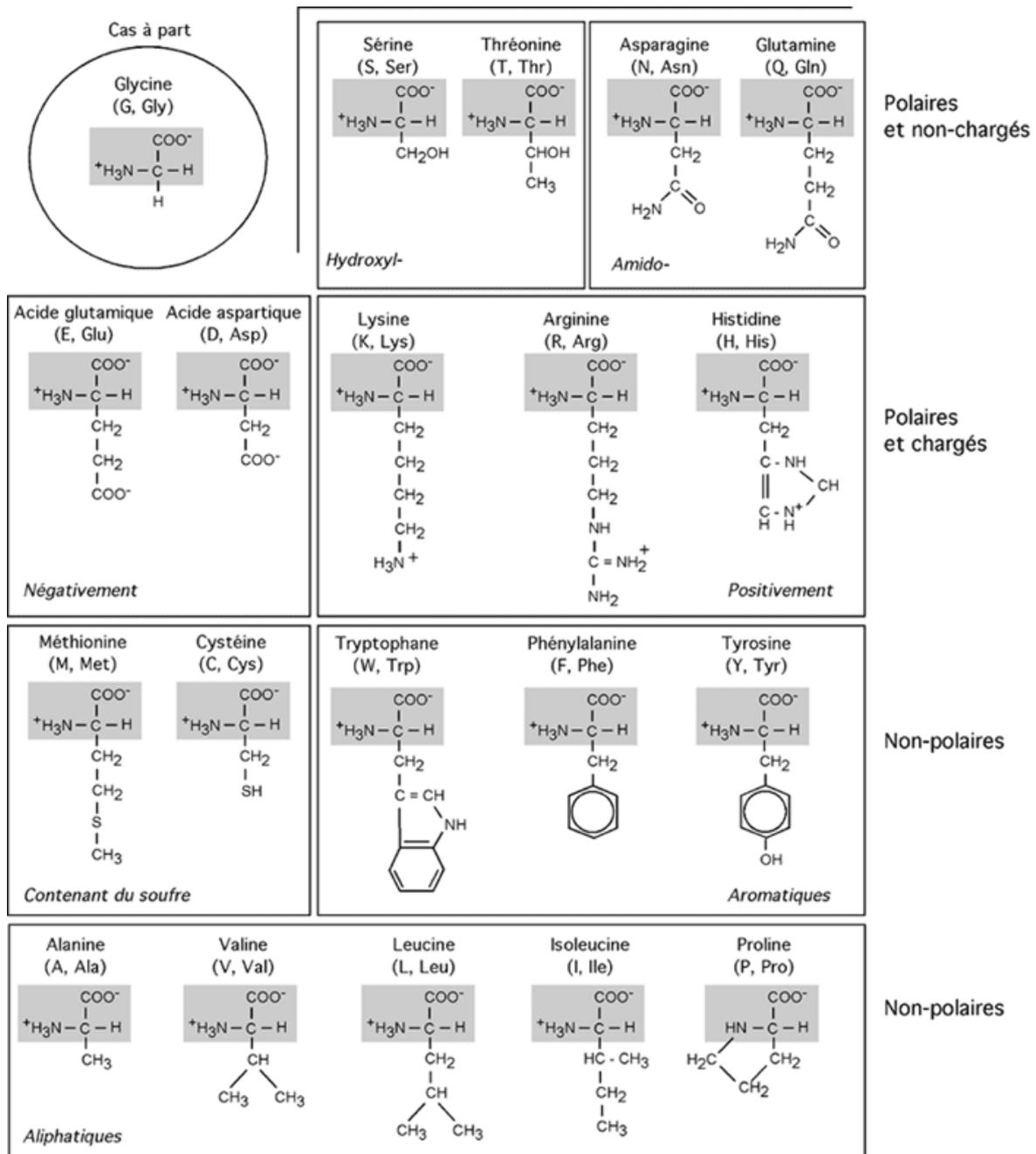
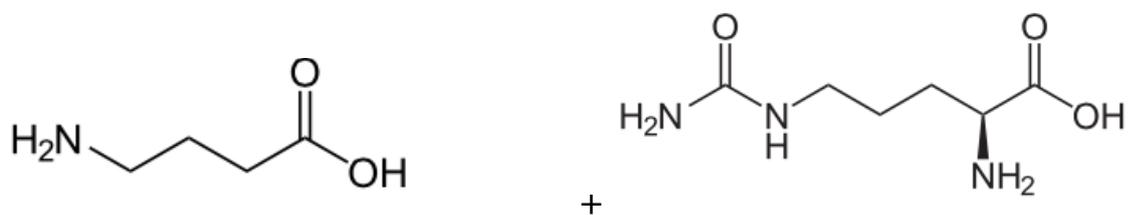


Fig. Les 20 acides aminés naturels

Condensation ou addition ? Quel mécanisme ?

Autre exemple :



Propose le(s) peptide(s), dimère(s) obtenu(s) à partir de ces deux structures ?

## ***Principes élémentaires de mise en œuvre industrielle***

**Les matières plastiques thermoplastiques** se ramollissent au chauffage : elle sont utilisées sous forme de **poudre ou de granulés** que l'on fond. On ajoute souvent des agents de moulage, des stabilisants, des colorants, des plastifiants...La répartition homogène de ces additifs se fait par des mélangeurs. La mise en oeuvre pour obtenir les formes désirées est réalisée par **extrusion, moulage par injection, thermoformage, moulage avec soufflage, ou encore moulage avec compression**. Le calandrage permet de faire des feuilles ou des plaques.

**Pour les polymères thermodurcissables**, le chauffage, la mise en forme et la polymérisation provoquant la synthèse et le durcissement du polymère, ont lieu simultanément ; **le moulage en compression est très souvent utilisé**.

**Les élastomères** sont mis en oeuvre de façon similaire au thermodurcissables : on chauffe et **on comprime dans un moule un mélange d'élastomère et d'agent de vulcanisation** (réticulation) On peut produire des fibres de polymères en forçant le polymère fondu ou en solution à traverser de filières (petits trous). Les fibres formées sont torsadées pour faire un fil puis tissés pour faire une étoffe. On peut produire des mousses en générant des bulles (CO<sub>2</sub>) au sein du polymère fondu ou de la résine en train de polymériser lors de sa fabrication.

### **I. L'extrusion**

C'est un technique de transformation continue, rapide et peu coûteuse ; elle est très répandue. Elle permet à partir de granulés ou de poudre de polymère, la fabrication de tubes et autres profilés, de feuilles, de rubans, de tiges, de plaques, de gaines etc...

Des granulés de polymère sont chauffés et comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse le plastique vers un outillage appelé filière. La visse tasse et mélange le polymère qui se fluidifie à l'approche de l'extrémité chaude du fût. Là, il est poussé à travers la filière puis refroidi pour garder la forme transformée.

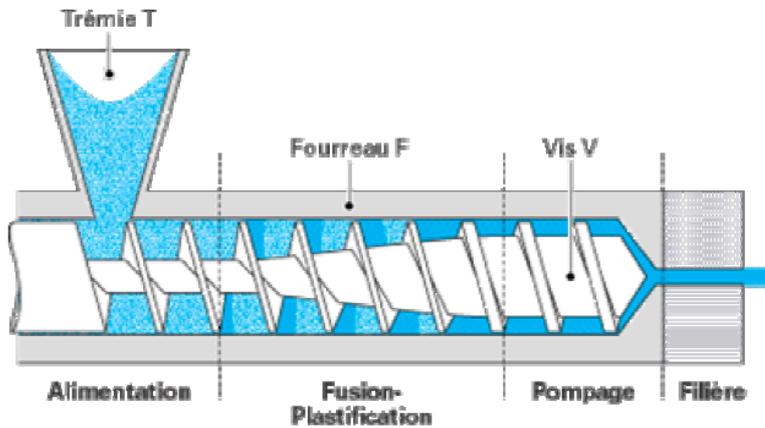
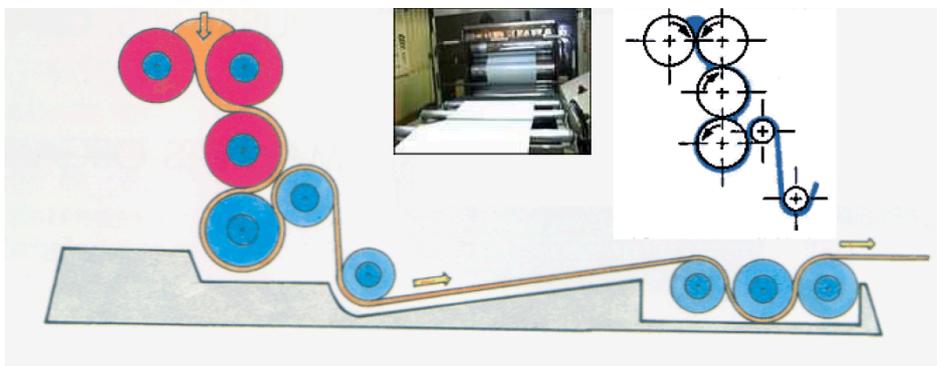
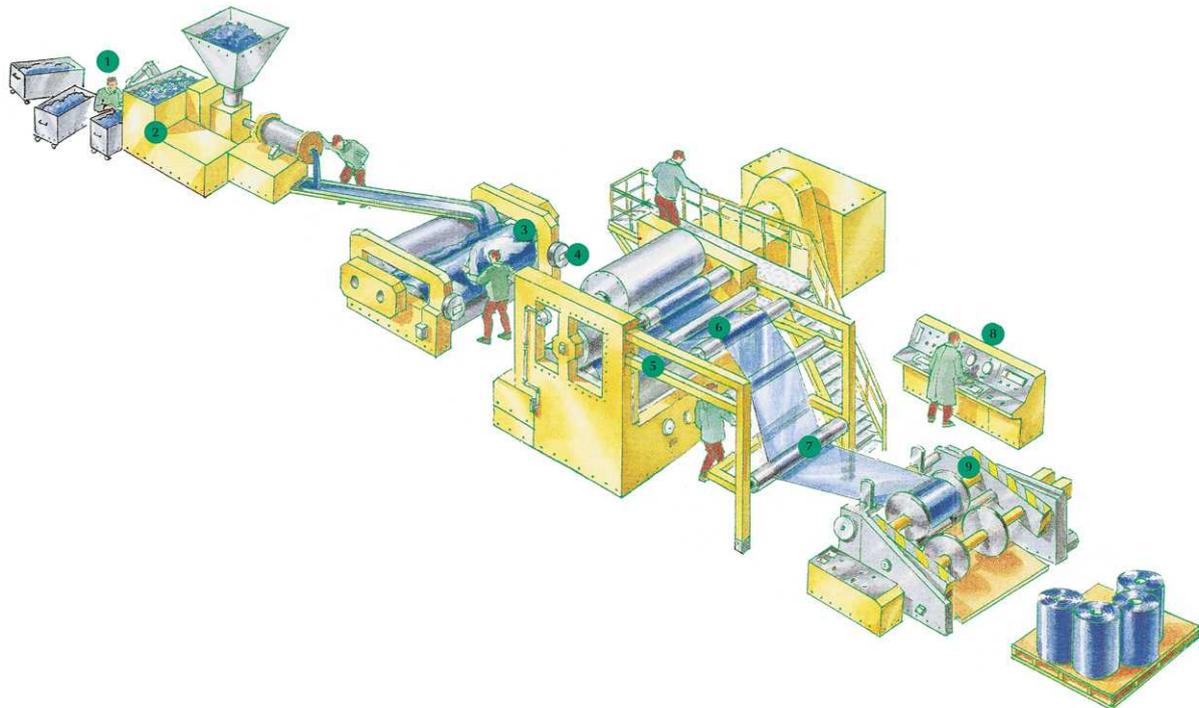


Schéma d'une extrudeuse monovis

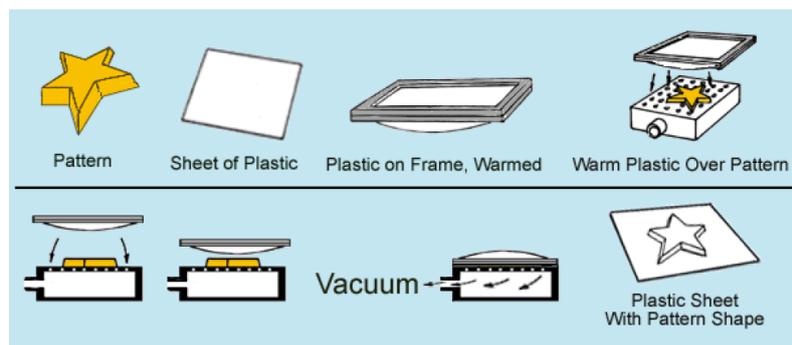
## II. Le Calandrage





C'est un procédé réservé au **caoutchouc et au PVC**. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). **La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée.**

### III. Le Thermoformage



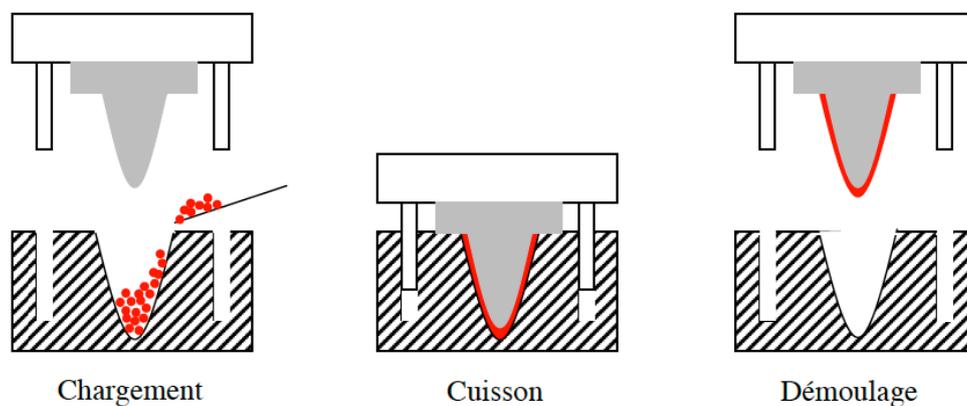
Le **thermoformage** consiste à chauffer une feuille, ou une plaque, à une température permettant sa déformation dans un moule dont elle épouse la forme par action d'une différence de pression entre ses deux faces. Après refroidissement, on obtient l'objet désiré.

La mise en forme s'effectue généralement par une pression d'air sur la feuille, ou une dépression d'air sous cette dernière, souvent assistée mécaniquement par un poinçon.

C'est un procédé de transformation « basse pression », qui impose de faibles contraintes à la feuille. Les matériaux ne peuvent donc être formés que lorsque leurs propriétés mécaniques ont chuté, dans la zone du plateau caoutchoutique pour les polymères amorphes et dans la zone de la température de fusion pour les semi-cristallins.

#### IV. Le moulage par compression

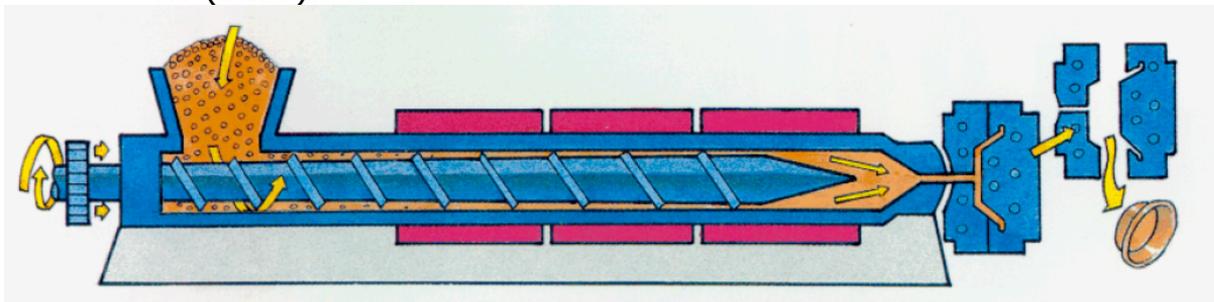
C'est la plus ancienne technique de transformation (20's) appliquée dès les années 20 au **thermodurcissables** (phénoplastes et aminoplastes). La méthode consiste à presser directement la matière dans l'empreinte d'un moule à chaud. Le moule est composé de 2 parties : le poinçon (partie supérieure) et la matrice (partie inférieure). Le cycle de production est long et lent. Plusieurs lignes en parallèle sont nécessaires pour arriver à des rythmes de production suffisants.



## V. Injection des thermoplastiques

On peut distinguer 3 phases pendant l'injection :

- **le remplissage (ou injection)** : le polymère remplit l'enceinte et occupe le volume de la cavité. On se sert de la vis comme un piston
- **le maintien (bourrage ou compactage)** : le polymère est compacté dans l'empreinte (car il est compressible) pendant le refroidissement
- **le refroidissement** : le polymère est figé et la pièce est éjectée quand sa rigidité est suffisante. On dose une nouvelle quantité de matière pour la pièce suivante pendant le refroidissement de la pièce, par rotation de la vis qui amène de la matière en bout de vis (buse).

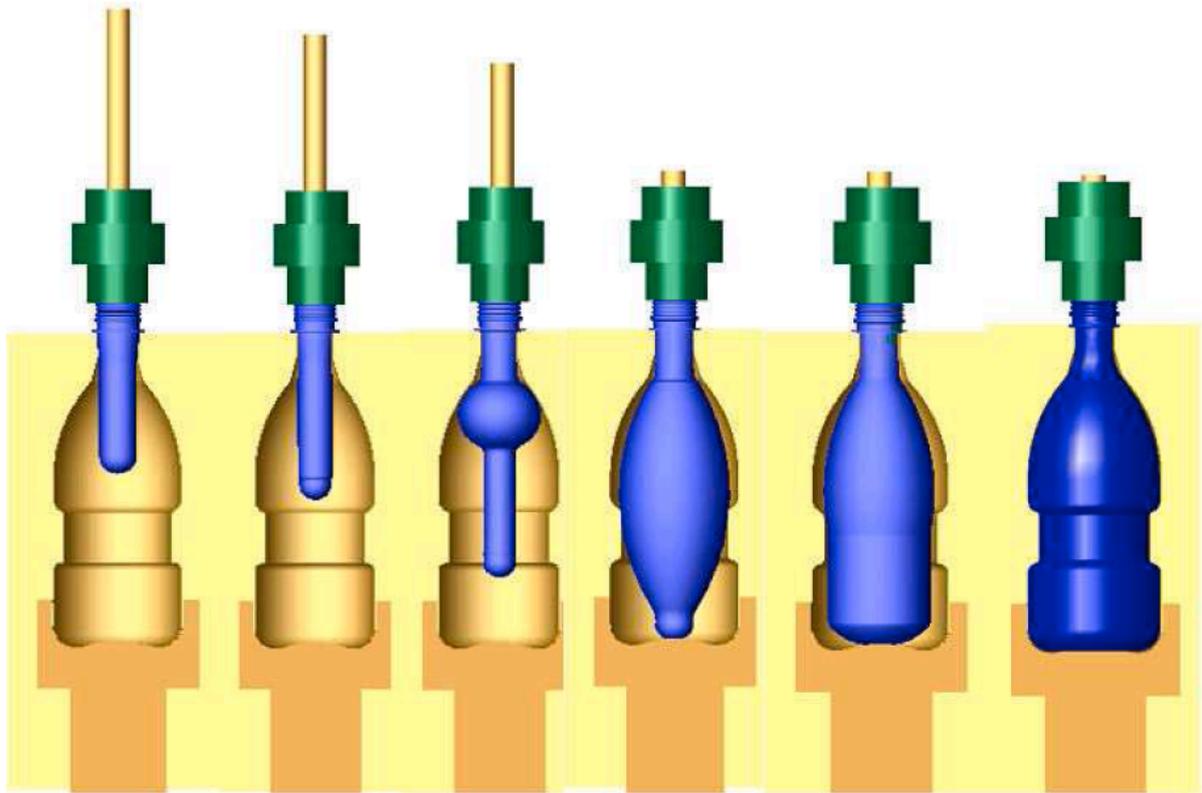


## VI. Injection/Soufflage

Elle permet de fabriquer des corps creux qui présentent de bonnes propriétés mécaniques.

Technique essentiellement réservée aux thermoplastiques. Le cycle de fabrication se compose de étapes :

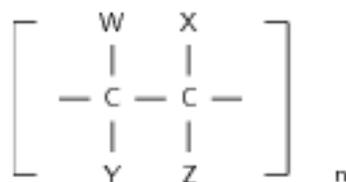
- 1) Réalisation d'une **préforme par injection**
- 2) **Transfert de la préforme** dans une station de réchauffage
- 3) Transfert de la paraison chaude dans un moule et **soufflage** pour que le polymère entre en contact avec les parois du moule
- 4) **Refroidissement** et **éjection** de la pièce



### *Exercices & Questions de réflexion*

#### **Exercices**

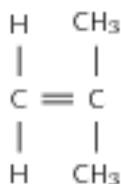
I. Soit une réaction de polymérisation et le polymère suivant est formé :



W, X, Y, Z représentent des atomes, ou des groupements d'atomes comme par exemple H, F, Cl, -CH<sub>3</sub>

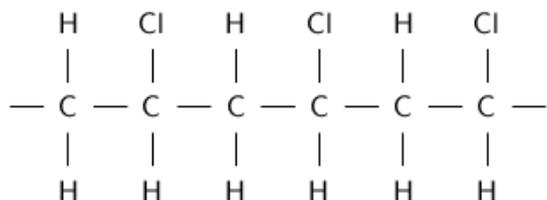
- Propose la formule de structure du monomère permettant de fabriquer ce polymère ?
- A quel groupe de substances organiques ce monomère appartient ?
- Quel type de polymérisation permet d'obtenir ce polymère ?

II. Le monomère suivant est un réactif pour une réaction de polymérisation :



- Quel est le nom de ce monomère ?
- Propose la formule de structure développée plane du polymère formé à partir de ce monomère ?
- Est-ce une réaction de polycondensation ou d'addition ?

III. Le polymère suivant est le résultat d'une polymérisation :



- Propose la formule de structure permettant d'obtenir ce polymère ?
- Quel sera le nom du monomère utilisé ?
- Est-ce que ce polymère est fabriqué par polycondensation ou polyaddition ?

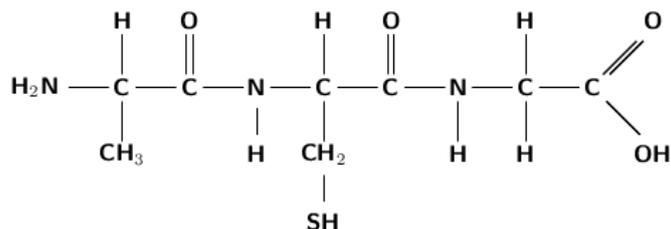
IV. **Les protéines sont en fait des polymères naturels** constitués de l'association de monomères que sont les AA (Acides Aminés) que nous trouvons en digérant d'autres protéines dans notre propre alimentation.

Voici la structure de deux AA identiques qu'il faut associer :



- Proposer la structure du dimère obtenu par association des deux monomères ?
- Est-ce une simple addition ou une condensation ?
- Si c'est un condensation, quel autre produit de réaction est obtenu ?
- Comment s'appelle la liaison entre deux AA ?

V. Voici un petit polypeptide (morceau de protéine) :



- Propose la formule de structure du monomère ayant servi à fabriquer ce polymère ?
- Dans la formule de structure du premier monomère, numérote le premier groupement amine et le premier groupement carboxylique ?

### Questions de Réflexion

1. Avec vos mots, expliquer ce que signifie un plastic « biodégradable » ?
2. En tant que consommateur, choisiriez vous plutôt d'acheter un plastic biodégradable qu'un autre et pourquoi ?
3. Que pensez-vous qui devrait être fait pour rendre les plastics biodégradables plus populaires ?
4. Argumenter les intérêts industriels de l'utilisation des polymères mais aussi les deux principaux désavantages ?
5. Les polymères seront soumis comme les autres matériaux à la rareté des matières premières.
  - Quelles seront les conséquences sur nos sociétés ?
  - Que devons-nous faire pour protéger ces ressources ? Propose toute une série de petits gestes à faire au quotidien.
6. Suggère pourquoi le PVC a un point de fusion plus élevé que le PE et plus bas que le polyester ?

Plastic	Melting point ( <sup>0</sup> C)
Polyethene	105 - 115
PVC	212
Polyester	260

(Melting Point – Température de Fusion)