
Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

Les polymères

Des matériaux nouveaux ou du nouveau dans les matériaux ?

par Michel BARQUINS

Directeur de Recherche au CNRS

Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes

URA au CNRS n° 857

ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

1. PRÉAMBULE

Les polymères constituent une classe importante de matériaux formés de longues chaînes de molécules liées entre elles par des liaisons chimiques de type covalent. Ces chaînes, qui sont des édifices composés de plusieurs milliers, voire de plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes, sont appelées molécules géantes ou plus couramment macromolécules. Selon leur nature et leurs propriétés, on les désigne par les termes suivants : plastiques ou matières plastiques, élastomères (matériaux caoutchouteux), ou encore résines ou colles. Les applications, chaque jour nouvelles, résultent d'un certain nombre de caractéristiques spécifiques de ces matériaux telles que, leur légèreté, la facilité et le bas coût de leur mise en œuvre. De plus, beaucoup de polymères

possèdent des propriétés que ne présentent pas les matériaux classiques tels que les métaux et alliages, et le bois. A titre d'exemple, les élastomères sont capables de supporter des déformations de très grande amplitude et de reprendre rapidement, comme le fait un ressort métallique, leurs dimensions initiales dès que l'effort imposé est relâché. De même, les résines époxydes peuvent être utilisées pour réaliser des joints adhésifs présentant de très hautes performances mécaniques ainsi qu'une grande résistance à la rupture et à la fatigue comparables à celles des structures classiques boulonnées ou soudées.

2. HISTORIQUE

Bien que les termes polymère et macromolécule soient d'origine relativement récente, le premier fut introduit par J. J. Berzelius en 1832, et le concept du second ne s'imposa qu'à partir de 1926 à la suite des travaux de H. Staudinger, on aurait tort de croire que ces deux vocables, qui sont équivalents, impliquent nécessairement la notion de produits synthétiques ou artificiels, loin s'en faut. Il existe à l'état naturel un très grand nombre de macromolécules, aussi bien d'origines minérale, végétale qu'animale, dont on donne ci-après quelques exemples sans toutefois prétendre en dresser la liste exhaustive.

2.1. Les macromolécules naturelles

En Inde, en Mésopotamie ainsi qu'en Palestine, il y a 5 000 ans, le bitume, matériau naturel d'origine minéral, était utilisé tant comme matière adhésive servant de liant pour cimenter les briques et assurer l'étanchéité, tant comme matière de façonnage de vases et de statuettes. De même, l'asphalte, mélange de bitume et d'une matière minérale inerte, convint très rapidement pour la sculpture d'objets divers et la préparation d'ustensiles moulés. Rappelons également qu'en 1826 le Bitume de Judée, dissous dans de l'huile de lavande, forma la base impressionnable du procédé de la gravure héliographique (photogravure) dû à J. N. Niepce. Citons les silicates, comme l'écume de mer, qui servait beaucoup autrefois pour la fabrication des pipes, et dont les principaux gisements se situent en Asie Mineure, en Grèce (dans l'île Eubée) et en Crimée. Signalons enfin une autre macromolécule d'origine minérale qui, une fois taillée, coûte fort cher et plaît infiniment à la gent féminine, il s'agit du diamant.

Pour ce qui concerne les macromolécules naturelles d'origine végétale, à l'âge paléolithique supérieur, il y a quelques 20 000 ans, les

bifaces solutréens en pierre taillée en forme de feuille de laurier et utilisés comme hache, étaient «soudés» à leur manche en bois à l'aide d'un mastic résineux. Plus récemment, il y a 3 000 ans, les Olmèques en Mésoamérique (l'actuel Mexique) utilisaient le caoutchouc, obtenu par coagulation du latex extrait de l'écorce interne des hévéas, à des fins thérapeutiques, ludiques et même pratiques dans la confection par modelage d'ustensiles alimentaires ou d'objets d'ornement ; il servait également d'offrandes aux dieux lors de rituels sanglants. La cellulose, qui est le principal constituant des plantes dont elle forme les parois cellulaires est aussi une macromolécule ; on la trouve presque à l'état pur dans le coton. Il y a plus de 2 000 ans, en Égypte, à dater de la conquête d'Alexandre, l'industrie de la cellulose s'ébauche sous la forme de la préparation des papyrus, à partir de la moëlle d'un roseau, en deux couches superposées (fibres horizontales et verticales), mouillées à l'eau du Nil, séchées, pressées, martelées et enfin polies. La fibroïne de la soie, qui est une protéine fibreuse, est également une macromolécule constituée d'acides aminés. Citons encore le laque de Chine, qui est un vernis naturel s'écoulant des entailles pratiquées dans le tfi-chou, arbre du sud de la Chine ; la gomme arabique extraite de plusieurs variétés d'acacias ; le baume du Canada ; les copals ; la lignine du bois ; l'amylose, composant principal de l'amidon lequel constitue la substance de réserve des cellules végétales ; l'inuline du topinambour ; l'ambre jaune qui est une résine fossile abondante sur les côtes de la Mer Baltique.

La gomme-laque dont les usages remontent à l'antiquité aux Indes, est une macromolécule d'origine animale produite par la sécrétion d'une multitude d'insectes, les *Lacifer lacca*, vivant sur certains arbres, comme le Kusum qui pousse aux Indes, en Birmanie et en Thaïlande. Citons de même la cire d'abeilles, la cire de Chine et le blanc de baleine, ou ambre blanc, retiré des cavités de la tête du cachalot. N'oublions par les kératines qui sont des protéines composant les phanères, comme les cheveux, les poils, les plumes, la laine, les cornes, les ongles et les sabots. La biologie moléculaire nous apporte ainsi un grand nombre d'exemples de macromolécules telles les protéines, comme les enzymes, le collagène constituant des fibres des tissus conjonctifs, les globulines, l'hémoglobine, la caséine du lait et l'ovalbumine de l'œuf, tels les acides nucléiques et en particulier l'acide désoxyribonucléique ou ADN dont on connaît parfaitement aujourd'hui la structure en double hélice. Citons encore les polysaccharides, comme le glycogène du foie qui joue, dans les cellules animales, le même rôle que l'amylose, ainsi que les lipides et surtout les phospholipides, comme la lécithine, qui entrent

dans la structure des membranes cellulaires tout en intervenant de manière primordiale dans toutes les réactions dont la cellule est le siège.

2.2. Les macromolécules synthétiques

Au début du XIX^e siècle, l'industrie chimique commence à produire des matériaux macromoléculaires artificiels qui ne sont au commencement que des succédanés, c'est-à-dire qu'ils ne sont créés que pour remplacer des matières naturelles et non pas pour répondre à des besoins nouveaux. C'est ainsi que le «Celluloïd» (nom déposé), ou nitrate de cellulose, est créé en 1868 par les frères J. W. et I. Hyatt pour remplacer l'ivoire naturel destiné à la fabrication des boules de billard. Ces travaux sont l'aboutissement des recherches menées successivement par H. Braconnot qui dès 1819 abordait l'étude de la nature chimique de la cellulose et décrivait en 1833 sa réaction de nitration pour former la nitrocellulose, laquelle fut utilisée dans la fabrication des laques par C. F. Schönbein en 1847. La découverte de l'effet plastifiant du camphre sur les solutions de nitrocellulose par A. Parkes en 1864, allait permettre aux frères Hyatt de créer le «Celluloïd», quatre années plus tard. De même, une composition à base de caséine, de magnésie calcinée et d'oxyde de zinc permit à S. Wagner de fabriquer en 1897 le succédané du silicate de magnésie naturel connu sous le nom d'écume de mer et utilisé dans la fabrication des pipes. On peut citer également la «Galalithe» (nom déposé) fabriquée par S. Krische en 1899 par action de l'aldéhyde formique sur la caséine du lait et utilisée pour concurrencer la corne, la nacre et l'écaille dans la confection des peignes, des becs-de-cane de parapluies et autres objets de tabletterie. Ce n'est qu'ensuite que la demande industrielle provoquera la recherche de matériaux nouveaux répondant à des desiderata précis. Aujourd'hui, les polymères ne sont plus seulement des matériaux de remplacement, mais de matières premières industrielles au même titre que l'acier ou le bois.

La matière plastique artificielle dont la préparation peut être considérée comme la plus ancienne, sans pour autant qu'une industrialisation ait été envisagée dès sa découverte, est le polychlorure de vinylidène obtenu en ampoule scellée à partir du chlorure de vinylidène ($-C_2H_2Cl_2-$) par H. V. Regnault en 1832. En 1839, E. Simon obtenait le polystyrène par polymérisation du styrène ($-C_8H_9-$). Outre les travaux signalés précédemment sur la nitrocellulose, la fin du XIX^e siècle est marquée par l'obtention du caoutchouc synthétique en 1879 par G. Bouchardat, qui catalyse la polymérisation de l'isoprène ($-C_5H_8-$)

par l'acide chlorhydrique. En 1894 est découvert par C. Bevan le procédé de transformation de l'alcali-cellulose en xanthate de cellulose (viscose), procédé qui est à la base de la fabrication des films transparents connus sous la marque déposée «Cellophane». Une autre commercialisation d'une matière plastique entièrement synthétique est due à L. H. Baekeland qui mit au point en 1909 la fabrication industrielle des résines phénol-formol vendues sous forme de résines coulées sous la marque «Bakelite». C'est ce même Baekeland qui, le premier, utilisa le mot plastique comme substantif pour désigner un matériau qui se déforme irréversiblement pour des contraintes mécaniques supérieures à une valeur seuil. A partir de cette époque une multitude de produits artificiels apparaissent sur le marché, tels que l'acétate de polyvinyle, le «Plexiglas» (ester polyacrylique), le polychloroprène, le chlorure de polyvinyle, le «Buna» (caoutchouc de butadiène), le «Lanital» (laine artificielle de caséine), le «Nylon» (polyamide), ..., en même temps que se créent des grandes entreprises comme la Société des Usines du Rhône, la Bayer Company, la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, la Farbenindustrie, l'entreprise industrielle du Pont de Nemours, la Hercules Powder Company,...

3. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

3.1. Structure et classification des polymères

D'une manière la plus générale possible, un polymère est une molécule géante formée par la répétition d'un ou plusieurs motifs, appelés monomères, liés chimiquement entre eux, pour former une structure linéaire, éventuellement en pelote, un assemblage de branchements ou un réseau tridimensionnel réticulé, comme le schématise la figure 1. Si seulement un type de monomère intervient, comme l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dans le cas du polyéthylène $\text{CH}_3-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{CH}_3$, (figure 2), on parle d'homopolymère, tandis que si deux ou plusieurs monomères composent la macromolécule, on utilise le terme de copolymère comme c'est le cas pour l'éthylène-hexène (figure 3). Si deux monomères A et B sont utilisés, plusieurs arrangements géométriques sont possibles et conduisent à différents types de copolymères : les copolymères statistiques pour lesquels les positions de A et de B sur la chaîne sont gouvernées par les lois du hasard (figure 4a), les copolymères alternés $-(\text{A-B})_n-$ (figure 4b) ou séquencés $-(\text{AAAAA-BBBBB})_n-$ (figure 4c) ou encore ramifiés (figure 4d), chaque configuration conférant au copolymère formé des propriétés particulières. De plus, afin de définir la position des radicaux R de substitution (hy-

droxyle, méthyle, acide, ...) dans la chaîne polyoléfinique ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), nous dirons que le polymère est atactique lorsque la distribution des radicaux est aléatoire (figure 5a), qu'il est syndiotactique quand la distribution est régulière et alternée (figure 5b) et qu'il est isotactique si la distribution est régulière et non alternée (figure 5c).

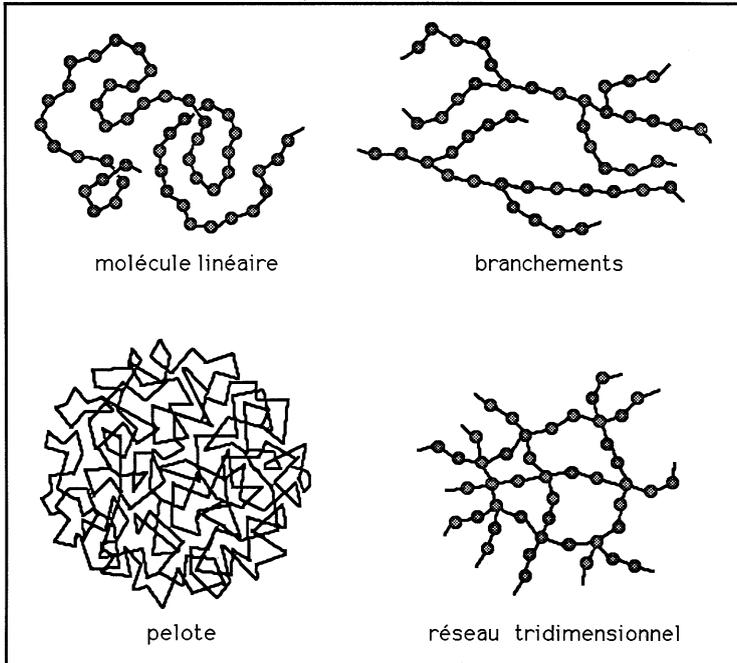


Figure 1

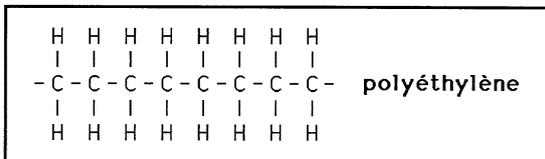


Figure 2

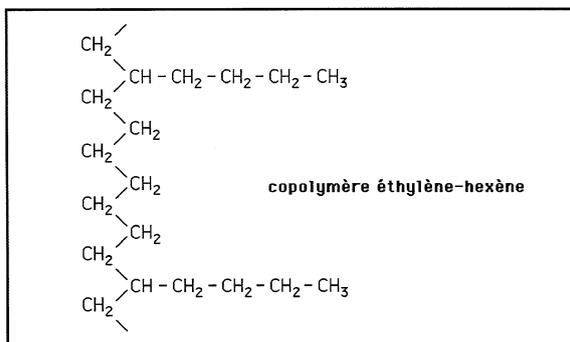


Figure 3

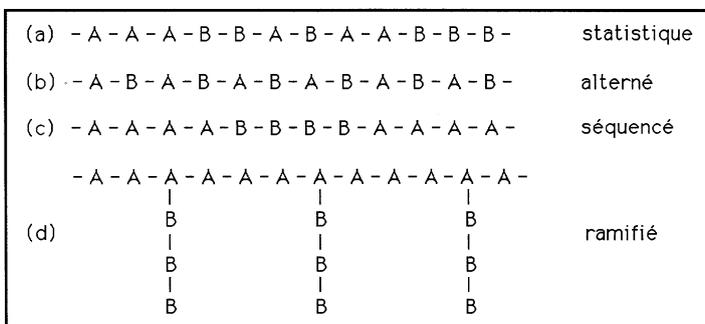


Figure 4

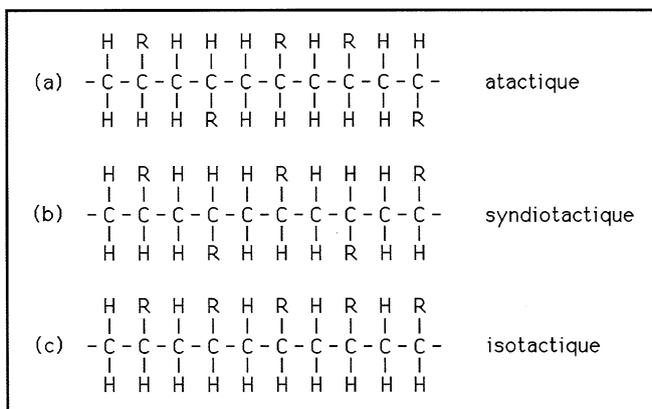


Figure 5

Bien que de nombreuses propriétés d'un polymère soient contrôlées uniquement par leur structure chimique, il existe néanmoins des variations considérables de propriété dues aux différents arrangements physiques possibles, en particulier la longueur des chaînes et leur architecture moléculaire. C'est la raison pour laquelle on a plutôt tendance à regrouper les macromolécules ayant des architectures voisines que celles présentant des structures chimiques semblables, ce qui, bien évidemment, conduit parfois à des choix arbitraires. Un moyen simple consiste à rassembler les polymères en des groupes de propriétés physiques proches reflétant en plus, de manière sous-jacente, leur structure moléculaire. La figure 6 montre que les polymères peuvent ainsi être séparés en trois classes distinctes : les matières thermoplastiques, les élastomères et les matériaux thermodurcissables, la première classe comprenant deux catégories, les polymères cristallins qui présentent un état organisé dans lequel les molécules sont alignées et les polymères amorphes qui sont non organisés. Il convient de signaler que ces deux états peuvent coexister en proportions variables dans un même polymère, l'élévation de température favorisant l'état amorphe alors que le lent refroidissement d'un polymère fondu favorisera plutôt la formation d'une structure cristalline.

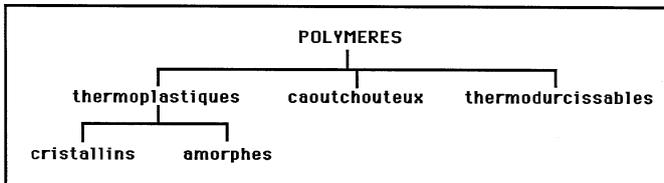


Figure 6

3.1.1. Les polymères dits thermoplastiques sont des macromolécules linéaires ou branchées qui fondent ou durcissent de façon réversible par simple chauffage ou refroidissement, leur utilisation est ainsi limitée à des températures inférieures à 120°C. On les obtient en partant d'un monomère unique, présentant une double liaison, qui se combinant à lui-même donne la macromolécule. Il existe aussi de nombreux exemples de copolymérisation qui mettent en jeu deux ou plusieurs monomères. Ainsi la résine ABS est un terpolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène.

Les matières thermoplastiques les plus connues sont le chlorure de polyvinyle (PVC), commercialisé pour la première fois en 1927, l'acétate de polyvinyle (PVA) et le polystyrène (PS) en 1930, le

polyméthacrylate de méthyle (PMMA, «Altuglas», «Lucite», «Perspex», «Plexigla», «Transacryl»,...) en 1934, le polyéthylène (PE) en 1939, le polypropylène (PP) en 1957. Polyéthylène et polypropylène présentent une structure cristalline, à l'opposé du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle qui sont amorphes, tandis le chlorure de polyvinyle a une structure intermédiaire, dite demi-cristalline.

3.1.2. Les élastomères sont des polymères légèrement réticulés par des pontages entre chaînes, à l'aide du soufre par exemple, qui leur confèrent une très grande élasticité. Outre le caoutchouc naturel, le *cis*-polyisoprène (NR), la gutta-percha (*trans*-polyisoprène), les caoutchoucs du maniocaba, du guayule et des lianes Landolphia, il existe de nombreux produits synthétiques tels que les polyisoprènes (IR), les copolymères styrène-butadiène (SBR) et butadiène-acrylonitrile, les caoutchoucs polychloroprène (CR, «Néoprène»), silicones (SI) vulcanisant à chaud (EVC) ou à froid (EVF), nitrile (NBR), polybutadiène (BR), éthylène-propylène (EPR), butyl (IIR) et naturels époxydés (ENR).

3.1.3. Les polymères dits thermodurcissables fondent par chauffage, comme les matières thermoplastiques, mais ce n'est qu'après une cuisson prolongée qu'ils atteignent irréversiblement leur état chimique final. Du fait de leur taux très élevé de réticulation, ces matériaux sont très rigides et une élévation de la température entraîne une dégradation du produit plutôt que son ramollissement et sa fusion. Ils sont pratiquement ininflammables ou tout au moins sont auto-extinguibles et résistent à des températures de l'ordre de 250 à 300°C. On les obtient principalement par polycondensation, c'est-à-dire par des réactions chimiques classiques entre des molécules différentes après élimination des résidus. Toutes les combinaisons sont possibles et dans tous les sens, de sorte que l'on obtient des macromolécules tridimensionnelles constituées par un réseau particulièrement enchevêtré qui confère au matériau obtenu à la fois une rigidité importante et une excellente tenue en température.

Entrent dans la classe des matières thermodurcissables les phénoplastes («Bakelite», «Celeron»), les aminoplastes (résine urée-formol et mélamine-formol), les résines époxydes («Araldite», «Kevlar»), polyesters insaturés («Keripol», «Plasticoque»), polyuréthanes réticulés («Desmodur») et alkydes («Alkynol»).

3.1.4. Il existe des polymères inclassables dans les trois catégories précédentes parce qu'ils en diffèrent soit par leurs principales

propriétés, soit par leur structure soit encore par leur technique de mise en œuvre. Il s'agit par exemple, des polymères fluorés comme le polytétrafluoréthylène (PTFE, «Teflon»), le copolymère d'hexafluoropropylène et de fluorure de vinylidène («Viton A») ou le terpolymère d'hexafluoro-propylène/fluorure de vinylidène/fuoropropylène («Viton B»), des silicones («Rhodorsil»), des caoutchoucs thermoplastiques de types styrénique, styrène-butadiène-styrène (SBS) ou styrène-isoprène-styrène (SIS), oléfinique (EPR), polyester («Arnitel»), polyuréthane (PU, «Urepan») ou encore polyéther bloc amide (PEBA, «Pebax»). Les principales appellations commerciales de ces caoutchoucs thermoplastiques sonnent dans toutes les oreilles, mêmes les plus profanes («Bromobutyl», «Buna», «Cariflex», «Chemigum», «Hypalon», «Perbunan», «Solprene», «...»). Entrent également dans la catégorie des inclassables, les polyesters linéaires («Dacron», «Mylar», «Tergal», «Terphane», «Terylène», ...), polytéréphtalates d'éthylène (PETP) et de butylène (PBTP), les polycarbonates (PC), les polyacétals, les polyphénylènes oxydes (PPO), les polysulphones (PSO) et polyéthersulphone (PES), et les polyimides (PI, «Kynel»).

3.2. Mécanismes de synthèse des polymères

Les procédés utilisés pour fabriquer des macromolécules artificielles consistent à enchaîner les unes aux autres des molécules de petites dimensions en pratiquant des réactions de polymérisation et copolymérisation, des réactions de polycondensation et de polyaddition.

3.2.1. Les réactions de polymérisation se font par ouverture des doubles, ou triples, liaisons ou encore du, ou des, cycles du monomère initial. A titre d'exemple, l'ouverture de la double liaison éthylénique du chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ permet d'obtenir le chlorure de polyvinyle $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}-)_n$ comme l'a montré H. V. Regnault en 1835. Bien que parfois spontanée, l'ouverture d'une double liaison nécessite un apport d'énergie qui peut être de nature thermique par élévation de température (polymérisation thermique), ou radiative par exposition à des rayonnements ultra-violet, à des rayons X ou à une émission électronique (polymérisation photochimique). En fait, le plus souvent on utilise le pouvoir d'amorçage de la polymérisation que présentent certaines substances qui provoquent soit une polymérisation radicalaire, soit une polymérisation ionique.

Dans les polymérisations dites radicalaires, les substances «amorçuses» utilisées sont le plus souvent des peroxydes minéraux (eau oxygénée) ou organiques (peroxyde de benzoyle) qui, par coupure

spontanée ou thermique, donnent des radicaux libres très réactifs lesquels ouvrent les doubles liaisons des molécules à polymériser, vinyliques par exemple, pour former à leur tour des radicaux libres de plus grande dimension. On observe ainsi une réaction en chaîne qui s'auto-entretient pour former progressivement une macromolécule.

Dans les polymérisations dites ioniques, les produits «amorceurs» sont des composés salins, comme le chlorure d'aluminium en milieu chlorhydrique, qui se décomposent pour former des ions, lesquels jouent le même rôle que les radicaux libres.

Les réactions de copolymérisation ne diffèrent pas des précédentes, si ce n'est qu'elles mettent en jeu deux ou plusieurs monomères. A titre d'exemple, la figure 7 schématise le mécanisme de branchement pour des isomères, possédant plus de deux fonctions chimiques (ici trois), associés entre eux (a) ou avec des isomères plus simples, possédant deux fonctions actives par exemples (b).

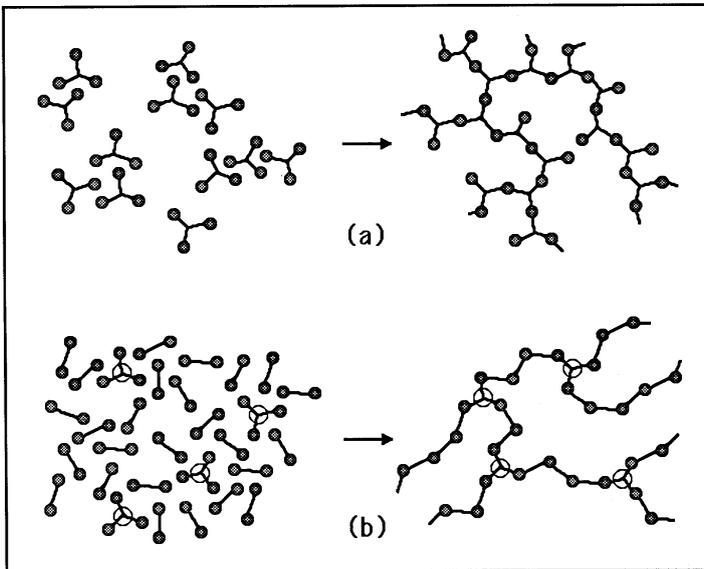


Figure 7

La figure 8 montre les macromolécules de caoutchouc avant (a) et après (b) le processus de vulcanisation lequel consiste à créer des

liaisons rigides (point de réticulation) entre les différentes chaînes macromoléculaires. A l'état naturel, le caoutchouc obtenu par coagulation du latex récolté de l'hévéa est à la fois plastique et élastique, son élasticité est due à l'enchevêtrement des macromolécules (figure 8a) de sorte qu'il se forme des points d'ancrage mécanique, les portions de chaîne entre chaque point jouant le rôle d'un ressort. La vulcanisation, à l'aide de soufre ou de peroxydes, a pour but de multiplier et de rigidifier chimiquement les points d'ancrages. Le caoutchouc fortement réticulé au soufre devient un solide noirâtre extrêmement rigide auquel on donne le nom d'ébonite par référence à l'ébène et utilisé naguère pour ses propriétés isolantes.

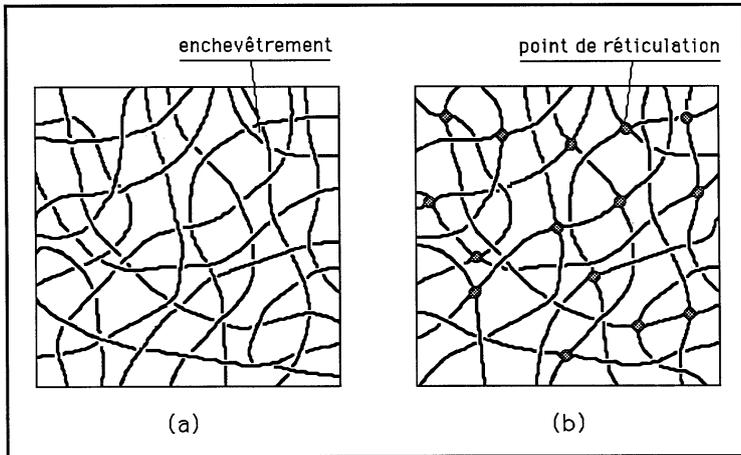


Figure 8

3.2.2. Les réactions de polycondensation sont des réactions classiques de chimie organique, telles que les estérifications, qui se distinguent des polymérisations parce qu'elles ne nécessitent pas de produits amorceurs et qu'elles produisent, outre des substances macromoléculaires, des résidus de faible poids moléculaire tels que l'eau et l'alcool méthylique qu'il faut éliminer au fur et à mesure de l'avancement de la création. De plus, il est à noter une autre distinction : toutes les chaînes macromoléculaires croissent simultanément, par chauffage de petites molécules bi- ou polyfonctionnelles (acide-alcool, diacides, diacools, diacides-diacools...). On obtient en général des macromolécules linéaires avec les molécules bifonctionnelles et des réseaux tridimensionnels lorsque les molécules initiales portent plus de deux fonctions.

3.2.3. Les réactions de polyaddition, moins fréquemment utilisées que les deux précédentes consistent en l'addition répétée d'un élément monomère. A titre d'exemple, l'oxyde d'éthylène OC_2H_4 forme en présence d'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, le polyoxyéthylène $\text{C}_2\text{H}_5-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$.

Un problème que l'on rencontre souvent en pratique est l'identification d'un polymère de composition inconnue. Parmi les méthodes les plus performantes, citons la spectroscopie infrarouge qui fournit un spectre spécifique d'un type particulier de polymère et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire qui offre la possibilité supplémentaire de détecter la «tacticité» (figure 5) de certains polymères.

3.3 Masses molaires et indice de polydispersité

Étant donné que les propriétés physiques des polymères, comme la viscosité à l'état fondu, sont intimement liées à la dimension de la molécule, il était indispensable de trouver un paramètre représentatif de cette dimension, c'est-à-dire du nombre d'éléments monomères dont est constituée la chaîne. Malheureusement, les différentes méthodes de synthèse des polymères conduisent dans leur ensemble à créer des chaînes de longueurs inégales ; il existe ainsi une distribution statistique plus ou moins large de longueurs de chaînes macromoléculaires dans un échantillon donné.

C'est la raison pour laquelle on utilise non pas un paramètre moyen mais deux qui sont la masse molaire M_n en nombre de monomères et la masse molaire M_p en poids de monomères, toutes deux étant accessibles expérimentalement, par osmométrie pour M_n et par diffusion de la lumière pour M_p , par exemple. Ces deux masses moyennes sont définies par les expressions suivantes :

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad \text{et} \quad M_p = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

où N_i représente le nombre de macromolécules de masse molaire M_i .

Pour un échantillon idéal isomolaire, ne contenant qu'une espèce de degré i de polymérisation, les deux masses sont égales. Pour un échantillon réel les deux masses sont différentes, M_n étant toujours inférieure à M_p . Afin de caractériser la largeur de la distribution des longueurs de chaînes macromoléculaires on utilise fréquemment l'indice de polydispersité égal au quotient des deux masses molaires moyennes $I = M_p / M_n$, la grande homogénéité d'un échantillon se traduisant par un indice I voisin de l'unité.

3.4. Propriétés mécaniques des polymères

Les propriétés mécaniques des polymères, telles que l'élasticité, la plasticité ou la dureté, sont intimement dépendantes de l'architecture et de la dimension de la macromolécule. D'une manière générale, les réseaux tridimensionnels, par suite des liaisons covalentes qui unissent solidement les motifs monomères dans les trois directions de l'espace, sont rigides et extrêmement peu déformables. L'exemple le plus frappant est le diamant dont l'élément monomère est constitué d'un unique atome de carbone, le réseau est très compact et place le diamant en tête de l'échelle de dureté de tous les matériaux.

Par contre, dans le cas d'une architecture plane ou linéaire la cohésion des motifs est assurée, dans une ou deux directions de l'espace, par des forces d'interaction plus faibles que la liaison covalente. On obtient néanmoins des substances rigides si le nombre de points d'interaction est suffisamment élevé, ce qui effectivement se produit lorsque les macromolécules sont alignées et proches les unes des autres. Les exemples de macromolécules naturelles et artificielles possédant une telle architecture ne manquent pas : la cellulose dans les fibres de coton, la fibroïne de la soie, la kératine de la laine, les polyamides, certains polyesters et dérivés polyvinyliques ou polyamides, certains polyesters et dérivés polyvinyliques ou polyacryliques dont on sait fabriquer, pour les matériaux synthétiques, un fil continu.

Une caractéristique importante de polymères intervenant dans les propriétés mécaniques est l'existence de trois états structuraux : l'état cristallin, l'état amorphe, et l'état semi-cristallin, ce dernier traduisant la coexistence des deux états précédents au sein du même échantillon. Certains polymères ne peuvent exister à l'état cristallin comme le polystyrène atactique tandis que d'autres cristallisent s'ils sont lentement refroidis à partir de la température de fusion alors qu'ils deviennent amorphes s'ils sont refroidis rapidement comme c'est le cas pour le polytéréphtalate d'éthylène (PETP).

3.4.1. Existence d'une température de transition vitreuse

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère amorphe, ou de la portion amorphe d'un polymère semi-cristallin, varient de façon notable avec la température et la vitesse de déformation que l'on impose au matériau. Il existe une température particulière, appelée température de transition vitreuse, dont le symbole est T_g , pour laquelle on observe un brutal changement de comportement du polymère qui affecte aussi bien ses propriétés physiques (viscosité, capacité calorifi-

que, coefficient de Poisson, dureté). Par refroidissement autour de la température T_g , le polymère passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux. D'une manière générale, la valeur de la température T_g reflète la facilité avec laquelle les molécules peuvent se déplacer lorsque le polymère est à l'état liquide, elle dépend donc, pour un même polymère de la masse molaire (degré de polymérisation) et du degré de branchement (nombre de ramifications que porte la macromolécule) : elle augmente avec la masse molaire et diminue avec le degré de branchement. Pour un polymère donné, la température de transition T_g dépend de la structure chimique du produit, tout comme la température de fusion T_f , et sa valeur est généralement comprise entre 0,5 et 0,8 fois la température de fusion exprimée en Kelvins, comme le montre la figure 9 pour quelques polymères communs. Cette relation entre T_g et T_f tend à prouver que l'on ne peut pas contrôler indépendamment T_g et T_f pour les homopolymères.

Polymères	T_g (K)	T_f (K)
polyéthylène	≈ 150	415
caoutchouc naturel	200	310
polyoxyéthylène	206	340
polypropylène	250	460
polystyrène	373	450

Figure 9

La figure 10 représente schématiquement les différents domaines de comportement observés par les variations du module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température qui lui est imposée. A basse température, le polymère est à l'état solide élastique (vitreux) avec un module d'élasticité relativement élevé ($E \approx 1$ GPa). Au voisinage de la température T_g , le module décroît de façon brutale en même temps que le polymère passe à l'état solide visqueux avec une forte dépendance de la vitesse de déformation que l'on lui impose. A plus haute température, le polymère prend le comportement caoutchouteux, conservant un module quasiment constant à température croissante si le degré de polymérisation est élevé ($E \approx 1$ MPa) ou flue comme un liquide visqueux si les forces d'interaction entre macromolécules sont insuffisantes pour maintenir une quelconque cohésion mécanique.

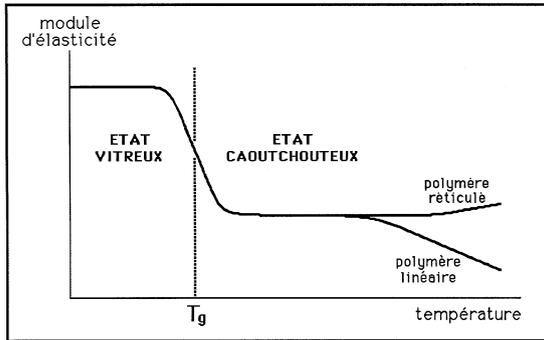


Figure 10

Les polymères semi-cristallins se comportent comme les polymères amorphes tant que la température imposée reste inférieure à la valeur de T_g de la phase non cristalline. Par contre, pour une température comprise entre T_g et T_f , ces polymères présentent des propriétés utiles par le fait même que la structure consiste en un certain nombre de cristaux rigides dispersés au sein d'une matrice amorphe. Ces cristaux sont appelés cristallites et lorsque ces cristallites s'organisent en superstructures à symétrie radiale, dans le cas d'un refroidissement lent par exemple, on les nomme sphérulites. La figure 11 montre les sphérulites du polypropylène. Le module d'élasticité dépend bien évidemment du degré de cristallinité et varie de 10 MPa pour 5 % de cristallinité à une valeur supérieure à 1 GPa pour les polymères isotropes qui sont cristallins à plus de 70 %. Ce module varie aussi avec le degré d'orientation des cristallites ; on comprend aisément qu'un polymère composé de fibres cristallines ayant la même orientation présente un module d'élasticité plus grand que si la distribution est aléatoire.

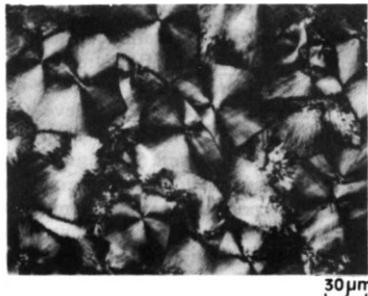


Figure 11 : Photographie : D.R. DESCHAMPS
Laboratoire de Production et Transformation des Plastiques, C.N.A.M. Paris.

3.4.2. La viscoélasticité

Une spécificité comportementale caractérise les polymères quant à leur réponse en déformation lorsque l'on les soumet à un champ de pression constant ou variable dans le temps. Il existe deux comportements idéaux :

1 - celui des matériaux élastiques qui suivent la loi de Hooke, selon laquelle la contrainte appliquée σ est proportionnelle à la déformation observée ϵ ($\sigma = E\epsilon$), le coefficient de proportionnalité étant précisément le module d'élasticité E . La figure 12 définit la contrainte σ et la déformation élastique ϵ observée lorsque l'on soumet un barreau, de longueur L_0 et de diamètre d_0 , à une force longitudinale F . La contrainte est égale au rapport de la force appliquée par la section initiale S_0 du barreau, tandis que la déformation ϵ représente l'allongement relatif $(L - L_0)/L_0$ du barreau dans la direction de la force F . Le paramètre ν , égal au rétrécissement transversal relatif $(d_0 - d)/d_0$ rapporté à l'allongement longitudinal relatif c'est-à-dire à la déformation ϵ , représente le coefficient de Poisson de matériau. Ce coefficient, au plus égal à $1/2$, prend une valeur voisine de zéro pour le liège, vaut environ $1/5$ pour le verre et les céramiques, $1/3$ pour les métaux et atteint des valeurs comprises entre $2/5$ et $1/2$ pour les polymères, avec la limite maximale $1/2$ pour les matériaux caoutchouteux (élastomères).

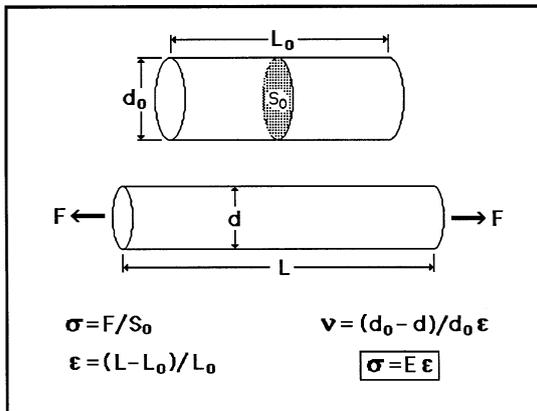


Figure 12

2 - celui des milieux visqueux comme les liquides qui tendent à obéir à la loi de Newton, qui traduit l'indépendance de la contrainte à la déformation et surtout la proportionnalité de la contrainte imposée σ à

la vitesse de déformation observée $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ telle que $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$, le coefficient de proportionnalité η étant la viscosité dynamique. Le comportement de la plupart des polymères est intermédiaire par rapport à ces deux comportements idéaux.

A la basse température et/ou à vitesse de déformation élevée, les polymères réagissent plutôt comme des matériaux élastiques, tandis qu'à température élevée et/ou à faible vitesse de déformation, ils se comportent plutôt comme des liquides. Afin de traduire leur caractère à la fois élastique et visqueux, on dit que les polymères sont viscoélastiques, ce qui signifie d'une manière plus ou moins déguisée qu'il n'existe pas de relation simple entre la déformation ou la vitesse de déformation avec la contrainte appliquée. A titre d'exemple, la figure 13 montre la réponse classique en déformation ε lorsque l'on impose un créneau de contrainte σ_0 pendant les instants t_1 et t_2 . Dès que la contrainte σ_0 est appliquée, la déformation prend quasi instantanément la valeur ε_i , qui correspond à la réponse élastique du matériau, puis la déformation croît en général de manière non linéaire avec le temps, on dit que le matériau se déforme par fluage. Aussitôt que la contrainte est supprimée, à l'instant t_2 , on retrouve la réponse élastique du matériau, la déformation décroît brutalement de ε_t à ε_f tel que $\varepsilon_t - \varepsilon_f = \varepsilon_i$, puis la déformation diminue, c'est la recouvrance, laquelle peut-être partielle et donner lieu à une déformation permanente, ou totale ($\varepsilon = 0$).

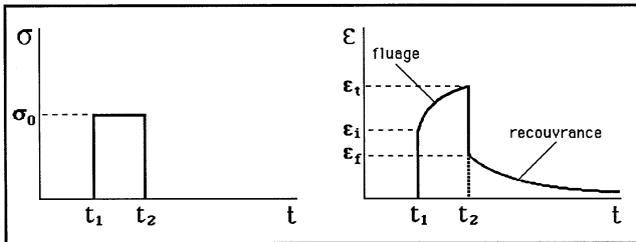


Figure 13

De même, la figure 14 montre la réponse en contrainte σ à un créneau imposé de déformation ε_0 . D'une manière similaire au cas précédent, dès que la déformation est appliquée et maintenue constante pendant les instants t_1 et t_2 , la contrainte commence par prendre instantanément (réponse élastique du matériau) une valeur élevée σ_1 puis décroît jusqu'à la valeur σ_t à l'instant t_2 , cette phase traduit la

relaxation de la contrainte au cours du temps. Dès que la déformation est supprimée, à nouveau la réponse élastique du matériau se manifeste et a même amplitude que précédemment en provoquant la création d'une contrainte σ_f , valeur à partir de laquelle la contrainte décroît au cours du temps, c'est la phase d'effacement de la contrainte. Cet effacement peut être total ($\sigma = 0$) ou partiel, dans ce second cas le matériau est le siège d'une contrainte dite résiduelle. Tous les matériaux pour lesquels la recouvrance est complète et l'effacement total sont déclarés non-vieillissants, afin de traduire le parfait retour à leur état initial.

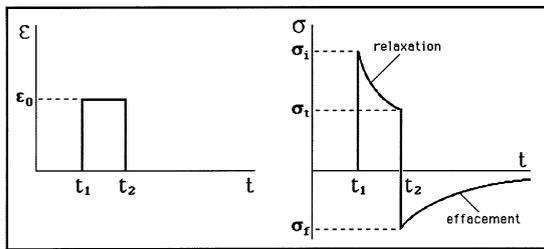


Figure 14

Les diagrammes des figures 13 et 14 montrent clairement la non linéarité de la déformation avec la contrainte (figure 15a), de plus, pour ce qui concerne les élastomères il existe un cycle d'hystérésis marqué (figure 15b) exprimant une dissipation d'énergie au sein du matériau par frottement des chaînes macromoléculaires les unes contre les autres, par contre, la déformation permanente lorsqu'elle existe est toujours de faible amplitude. A l'inverse, les matériaux thermoplastiques peuvent être le siège de déformations permanentes de grandes amplitudes (figure 15c).

Selon les applications prévues des polymères, on peut être amené à favoriser un comportement plutôt élastique ou plutôt plastique, pour faciliter la mise en œuvre par exemple. Pour ce dernier cas, on incorpore au polymère un adjuvant plastifiant, qui est en général un solvant lourd et dont le rôle est d'éloigner les chaînes macromoléculaires les unes des autres en détruisant partiellement les interactions responsables de la cohésion mécanique. De même pour augmenter la dureté, il est courant d'introduire dans le polymère fondu des charges minérales comme du carbonate de calcium, de la poudre de verre ou du noir de fumée.

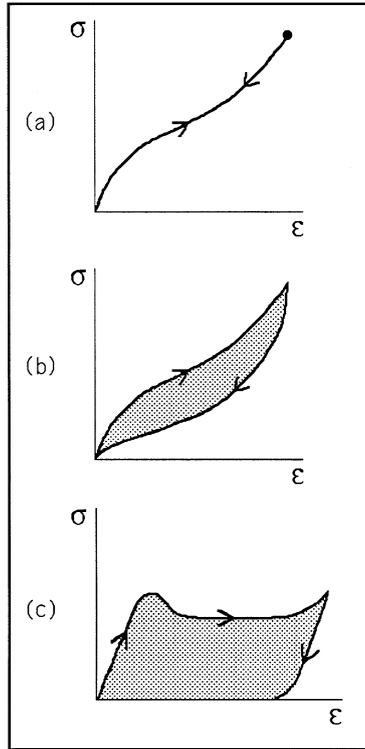


Figure 14

4. PRINCIPALES UTILISATIONS DES POLYMÈRES

Dans notre société actuelle de biens de consommation, nous vivons dans un environnement de polymères dans tous les secteurs de la vie quotidienne, privée et professionnelle, et cela parce que les produits polymériques sont légers, souvent incassables et qu'à l'usage, ils présentent un rapport qualité/prix bien souvent supérieur à celui des matériaux plus conventionnels.

Parmi les articles dits ménagers, nombreux sont en polystyrène (PS) qu'il s'agisse des cuvettes et autres récipients hermétiques («Tupperware»), de la vaisselle à jeter et des articles de camping. Parmi les textiles et vêtements, des marques déposées viennent immédiatement à l'esprit : «Crylor», «Diolène», «Nylon», «Rhovyl», «Tergal», «Terlan-

ka», les étoffes non tissées en fibres polyacryliques ou en polypropylène (PP), les tissus élastiques, les toiles en polychlorure de vinyle (PVC) lesquelles sont aussi utilisées en maroquinerie et dans la fabrication de certaines chaussures, le simili-cuir que l'on retrouve également dans l'ameublement. Dans l'ameublement, les vernis polyesters, les lamifiés phénoliques («Formica»), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA, «Plexiglas») sont fréquemment utilisés.

Les polymères sont également très largement présents dans les activités sportives et culturelles, et les jouets : dans les skis, perches de saut, cannes à pêches, bateaux en polyesters et fibres de verre, les disques et bandes magnétiques, les jouets de plage, les poupées en PVC, les automobiles miniatures en PS. Quant aux véhicules qui nous transportent, les sièges sont en polyester, l'isolation est assurée par de la mousse de polyuréthane (PU), les tableaux de bord, ventilateurs, compteurs et pièces mécaniques diverses sont en général en terpolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène (ABS), les pneumatiques sont constitués d'un ensemble harmonieux et efficace de caoutchoucs naturel et synthétique, de fibres textiles artificielles et d'acier. Les raclettes de balais d'essuie-glace sont en caoutchouc fluoré. L'ouverture du capot moteur fait apparaître de nombreux éléments en matières plastiques tels les réservoirs de liquides de frein et de refroidissement en polyéthylène (PE), réservoir d'essence en PP, câbles électriques en PVC et PP, courroies en caoutchouc toilé. A l'heure actuelle, un véhicule de tourisme contient un peu moins d'une cinquantaine de kilogrammes de matières plastiques.

Plusieurs autres industries font appel aux polymères, celle de l'emballage par exemple avec une distinction importante entre les denrées à usage alimentaire et les produits non comestibles. Le verre est le plus souvent remplacé par le PVC pour l'huile, le vinaigre, le vin et l'eau minérale, par le polyéthylène pour conditionnement du lait, le polystyrène expansé remplace le carton gaufré pour l'emballage des œufs. Les poubelles sont en PE haute densité qui leur confère une certaine rigidité tandis que les sac-poubelles sont confectionnés en PE basse densité afin de les rendre très souples et néanmoins résistants. L'industrie électrique utilise le pouvoir d'isolation des polymères pour les câbles (PVC, PE), les boîtiers de contacteurs, les interrupteurs (PVC, polyester) les façades d'appareils électrodomestiques, audiovisuels, corps d'aspirateurs (PVC, ABS), cuve et contre-porte de réfrigérateurs (PS). Dans l'industrie du bâtiment, les revêtements de sols sont bien

souvent en PVC ou en «marbre» reconstitué avec du polyester, le PVC est aussi utilisé pour les gouttières, les canalisations, les plinthes, les rampes d'escaliers ; les faux-plafonds sont réalisés en PS expansé.

On peut multiplier à l'infini les exemples d'utilisation des polymères tant ils sont présents autour de nous, à un point tel que l'on n'y fait plus guère attention. Jusqu'à la première crise pétrolière en 1973, le taux de croissance des polymères était bien supérieur à celui des autres produits industriels. Depuis, la production est assez irrégulière et l'on estime qu'en France la production reste stationnaire autour de 3,5 millions de tonnes par an. Compte tenu de la grande variété des produits et de leurs propriétés spécifiques, on peut affirmer que l'ère des polymères n'est pas prête de s'achever.

POUR EN SAVOIR PLUS

«Plastics scientific and technological», H.R. FLECK, Temple Press Ltd, Londres (1945).

«Les matières plastiques», J. DELORME et R. BLUMA, Librairie des Sciences Pratiques Desforges, Paris (1945).

«Principles of polymer chemistry», P.J. FLORY, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).

«The physics of rubber elasticity», L.R.G. TRELOAR, Clarendon Press, Oxford (1958).

«Matières plastiques», J. JOUSSET, Donod, Paris (1961).

«Plastics for Engineers», G.R. PALIN, Pergamon Press, Oxford (1967).

«Viscoelastic properties of polymers», J.D. FERRY, John Wiley Inc., New York (1970).

«Macromolecular physics», B. WUNDERLICH, Academic Press, New York, vol. 1 (1973), vol. 2 (1976).

«Models of disorder», J.M. ZIMAN, Cambridge University Press, Londres (1979).

«Introduction to polymers», R.J. YOUNG, Chapman and Hall Ed., Londres (1981).

«Matières plastiques», J. BOST, Technique et Documentation, Paris vol. 1, (1985).

«Précis de matières plastiques», J.P. TROTIGNON, M. PIPERAUD, J. VERDU et A. DOBRACZYNSKI, AFNOR et Nathan, Paris-la-Défense (1988).