

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**

**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Centre Universitaire Tissemsilt**

**Département des Sciences de la Matière**

**Cours**  
**LES POLYMERES**

**Présenté par**

**Dr .CHAKER Yassine**

**October2020**

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Chapitre I. Généralités sur les polymères</b>	<b>05</b>
I .1.Définitions	05
I .2.Caractéristiques des monomères	05
I .3.Architectures macromoléculaires	06
I .3.1.Polymères linéaires	06
I .3.2.Polymères ramifiés	06
I .3.3.Polymères réticulés	07
I .4.Différents types de polymères	08
I .4.1.Copolymères	08
I .4.2.Les copolymères statistiques	09
I .4.3.Les copolymères alternés	09
I .4.4.Les copolymères à bloc ou séquencés	09
I .4.5.Les polymères greffés (PS choc)	10
I .4.6.Copolymères périodiques	10
I .5.Les grandes familles des polymères synthétiques	11
I .5.1.Les thermoplastiques	11
I .5.1.1.Propriétés de thermoplastiques	12
I .5.2.Les thermodurcissables	12
I .5.2.1.Époxy	12
I .5.2.2.Phénoliques	12
I .5.2.3.Bismaleimide	13
I .5.2.4.Fluoropolymères	13
I .5.3.Les élastomères ou caoutchoucs	13
I .5.4.Structure des caoutchoucs	14
I .6.Classification des polymères	14
I .6.1.Selon leur origine	15
I .6.1.1.Polymères naturels	15
I .6.1.2.Polymère semi-synthétique	15
I .6.1.3.Polymère végétale	15
I .6.1.4.Polymère animale	15
I .6.1.5.Polymères synthétiques	15
I .6.2.Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique	15
I .6.2.1.Organique	15
I .6.2.2.Inorganique	16
I .6.2.3.Hybride	16
I .6.2.4.homo-chaînes	16
I .6.2.5.hétéro-chaînes	16
I .6.3.Selon leur masse molaire moyenne	16
I .6.4.Selon le nombre de type d'unités répétitives	16
I .6.4.1.Les homopolymères	16
I .6.4.2.Les copolymères	16
I .6.5.Selon leurs propriétés thermomécaniques	17
I .6.6.Selon l'architecture de leur chaîne	17
I .6.7.Selon leur état physique	17
I .6.8.Selon leur cristallinité	17
I .6.8.1.Les polymères amorphes	17
I .6.8.2.Les polymères semi-cristallins	18
I .6.9.Selon le nombre de liaisons entre les unités constitutives	19

I .6.10.Selon l'aromaticité de leur chaîne squelettique	19
I .6.11.Selon la stéréosélectivité	19
I .6.12.Selon la régiosélectivité	19
I .6.13.Selon l'isomérisation cis-trans	20
I .6.14.Selon leur charge ionique	20
I .6.15.Selon leurs propriétés électriques	20
I .6.16.Selon leurs propriétés thermiques	20
I .6.17.Selon leurs propriétés optiques	20
<b>CHAPITRE II.: Elaboration et synthèse de polymères</b>	<b>21</b>
II .1.Introduction	21
II .2.La Synthèse des polymères	22
II .2.1.Réactions de polycondensation	22
II .2.2.Polyaddition	22
II .2.3.Equation de Carothers	23
II .2.4.Réactions de polymérisation en chaînes(radicalaire, cationique, anionique)	24
II .2.4.1.Lancement de la chaîne	24
II .2.4.2.Propagation en chaîne	25
II .2.4.3.Transfert en chaîne	25
II .2.4.4.Terminaison de chaîne	26
II .2.5.Réactions de polymérisation radicalaire	26
II .2.5.1.Exemples d'amorceurs radicalaires les plus courants	27
II .2.6.Polymérisation ionique	29
II.2.6.1. Réactions de polymérisation cationique	29
II.2.6.2.Polymérisation anionique	33
<b>CHAPITRE III. Les techniques de préparation de réaction de polymérisation</b>	<b>35</b>
III .1.Polymérisation en masse	35
III .1.1.Avantages	35
III .1.2.Les inconvénients	35
III .2.Polymérisation en solution	36
III .3.Polymérisation en suspension	37
III .4.Polymérisation en émulsion	39
III .4.1.Étape I	40
III .4.2.Étape I	41
III .4.3. Étape III	41
III .5.Polymérisation en lit fluidisé	42
<b>CHAPITRE IV. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse - température.</b>	<b>43</b>
IV .1.Répartition de la masse moléculaire	43
IV .2.Effet du poids moléculaire	45
IV .3.Analyse chimique des polymères	46
IV .3.1.Spectroscopie de masse	46
IV .3.2.Chromatographie en phase gazeuse	46
IV .4.Méthodes spectroscopiques	47
IV .4.1.La spectroscopie infrarouge	47
IV .4.2.Résonance magnétique nucléaire (RMN)	47
IV .4.3.Diffraction des rayons X (XRD)	48
IV .5.Thermal analysis	48
IV .5.1.Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	48
IV .5.1.1.La température de transition vitreuse	48
IV .5.1.2.Cristallisation	49
IV .5.1.3.Fusion	51

IV .5.2.Analyse thermogravimétrique (TGA)	52
IV .5.3.Analyse thermomécanique	52
IV .5.3.1.Propriétés thermiques	53
<b>CHAPITRE V. Différentes Applications des Polymères</b>	<b>54</b>
V.1 .Les applications classiques des polymères:	54
V.2.Nouvelles applications	55
V.2.1.Polymères conducteurs ioniques pour dispositifs électrochimiques	56
V.2.2.Les polymères diélectriques	57
V.2.3.Les polymères dans l'agriculture et la science alimentaire	57
<b>Références bibliographiques</b>	<b>58</b>

Chapitre I. Généralités sur les polymères

I.1 Définitions

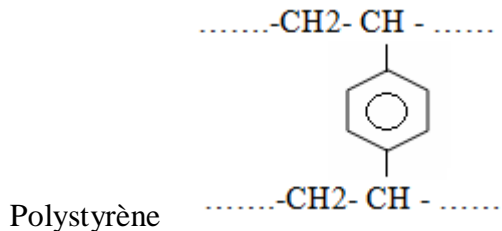
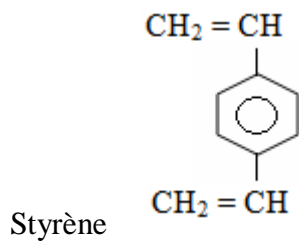
Polymères: Le mot « polymère » vient du grec : « polus » = plusieurs et « meros » partie.

Un ensemble d'unité liée par des liaisons chimiques

Ex :

Éthylène :  $CH_2 = CH_2$

Polyéthylène  $\left( CH_2 - CH_2 \right)_n$



Le polymère est une molécule géante constituée par des unités structurable petite nommé monomère liée par des liaisons covalentes (mise en commun deux électrons)

I.2. Caractéristiques des monomères

Un monomère est une molécule qui Contient deux ou plusieurs sites qui font des liaisons

Ex :  $CH_2 = CH_2$ : éthylène (Diacide)  $HOOC-R-COOH$

Donc le site ou peut avoir la liaison et poussée par une double liaison ou une fonction.

### I.3.Architectures macromoléculaires

- les polymères linéaires
- polymères ramifiés.

#### I.3.1.Polymères linéaires

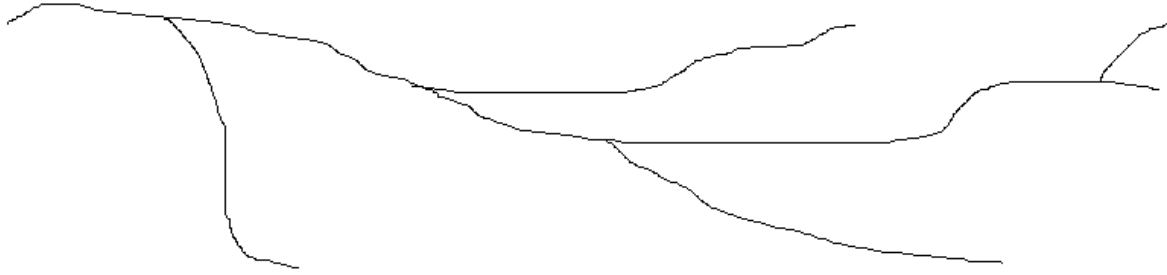
Le polymère le plus simple est un polymère linéaire. Un polymère linéaire est simplement une chaîne dans laquelle toutes les liaisons carbone-carbone existent en une seule ligne droite. Un exemple de polymère linéaire est le téflon, qui est fabriqué à partir de tétrafluoroéthylène. Il s'agit d'un seul brin d'unités composé de deux atomes de carbone et de quatre atomes de fluor. Une fois formés, ces polymères linéaires peuvent créer des brins de fibres ou former un maillage qui peut être très solide et difficile à percer.



**fig.1.Polymère linéaire**

#### I.3.2.Polymères ramifiés

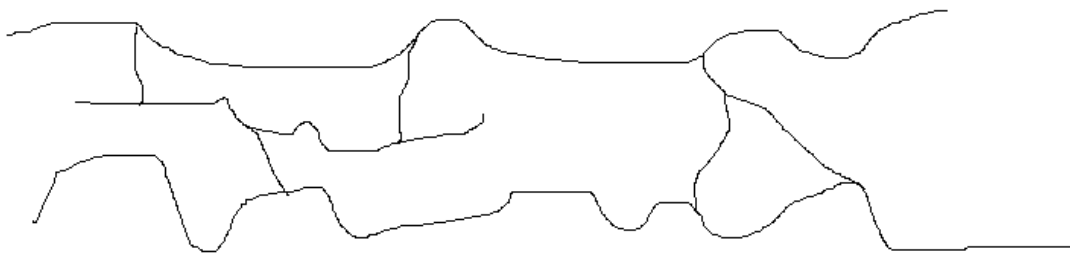
Les polymères ramifiés sont définis comme ayant des chaînes de polymères secondaires liées à une épine dorsale primaire, ce qui donne lieu à une variété d'architectures de polymères comme les polymères en étoile, en forme de H, en pompon et en forme de peigne.



**Fig.2.Polymères ramifiés**

### **I.3.3.Polymères réticulés**

Le polymère réticulé forme de longues chaînes, soit ramifiées ou linéaires, qui peuvent former des liaisons covalentes entre les molécules de polymère. Comme les polymères réticulés forment des liaisons covalentes beaucoup plus fortes que les forces intermoléculaires qui attirent d'autres chaînes de polymères, le résultat est un matériau plus solide et plus stable. Un exemple de ceci est quand le caoutchouc naturel est vulcanisé, ce qui signifie qu'il est chauffé ainsi les molécules de soufre dans les chaînes de polymère de caoutchouc forment des liaisons covalentes entre elles. Cette différence de résistance est perceptible lorsque vous comparez la rigidité, la rigidité et la durabilité d'un pneu de voiture avec celle d'un élastique.

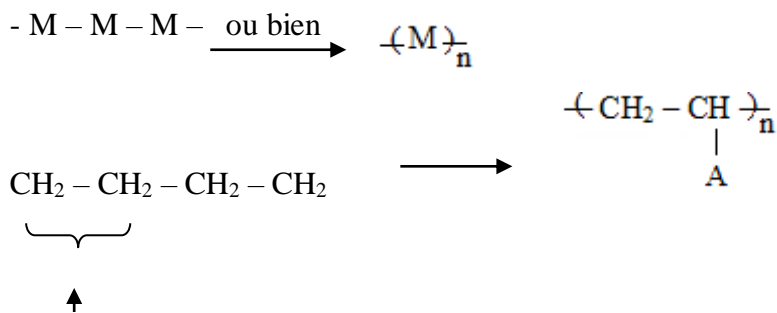


**Fig.3.Polymères réticulés**

**I.4. Différents types de polymères**

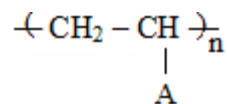
Homopolymère est un polymère qui est produit par la polymérisation d'un monomère unique. Par exemple, le polystyrène n'est composé que de résidus de monomère de styrène, ce qui en fait un homopolymère. Voici d'autres exemples de thermoplastiques homopolymères utilisés dans le moulage par injection :

Polypropylène, Polycarbonate, Polyester(PET), PBT, LDPE, PEHD et beaucoup d'autres



Ce n'est pas le monomère

L'un des homopolymères les plus importants et les plus communs, on considère l'exemple des polymères vinyliques de formule générale:



où A est un groupement variant d'un polymère vinylique à l'autre.

**I.4.1. Copolymères**

Un copolymère est un polymère constitué de deux ou plusieurs monomères. De nombreux polymères importants sur le plan commercial sont des copolymères. Par exemple, le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), le caoutchouc nitrile et le styrène acrylonitrile-butadiène (ABS). Le processus par lequel un copolymère est formé à partir de multiples espèces de monomères est connu sous le nom de copolymérisation. Il est souvent utilisé pour améliorer ou modifier certaines propriétés des plastiques.



**I.4.2. Les copolymères statistiques**

Les copolymères statistiques sont des polymères dans lesquels deux ou plusieurs monomères sont disposés dans une séquence qui suit une règle statistique.

Si la fraction mole d'un monomère est égale à la probabilité de trouver un résidu de ce monomère à n'importe quel point de la chaîne, le polymère entier est alors connu sous le nom de polymère aléatoire.

Ces polymères sont généralement synthétisés par la méthode de polymérisation par radicaux libres.

Un exemple de polymère statistique est le caoutchouc fabriqué à partir des copolymères de styrène et de butadiène.

Une illustration décrivant la structure d'un copolymère statistique est fournie ci-dessous

**I.4.3. Les copolymères alternés**

Les copolymères en alternance contiennent une seule chaîne principale avec des monomères en alternance.

La formule d'un copolymère alternatif composé de monomères A et B peut être généralisée à  $(-A-B-)_n$ .

Le nylon 6,6 est un exemple de copolymère alternatif, constitué d'unités alternées d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique.

Une illustration décrivant la structure générale de ces polymères est fournie ci-dessous.

**I.4.4. Les copolymères à bloc ou séquencés**

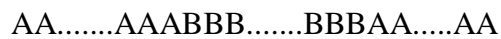
Lorsque plus d'une unité homopolymère est liée par des liaisons covalentes, la macromolécule à chaîne unique qui en résulte est appelée copolymère bloc.

L'unité intermédiaire à laquelle les deux chaînes homopolymères sont liées est appelée bloc de jonction.

Un copolymère bibloc contient deux blocs homopolymères alors qu'un copolymère triblock contient trois blocs distincts d'homopolymères.

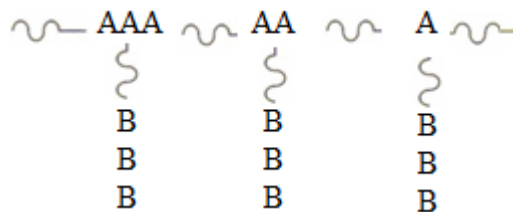
Un exemple d'un tel polymère est l'acrylonitrile butadiène styrène, communément appelé caoutchouc SBS.

Une illustration décrivant la structure d'un copolymère en bloc composé des monomères « A » et « B » est présentée ci-dessous.



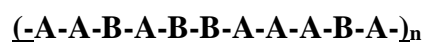
**I.4.5.Les polymères greffés (PS choc)**

Les copolymères ramifiés comportant des chaînes principales et des chaînes latérales structurées différemment sont appelés copolymères greffés. Une illustration détaillant la structure d'un copolymère greffé composé de monomères A et B est fournie ci-dessous.



**I.4.6.Copolymères périodiques**

Ces polymères présentent une séquence de répétition dans laquelle les monomères sont disposés en une seule chaîne. Une illustration de la structure d'un copolymère périodique composé de monomères A et B .



### I.5. Les grandes familles des polymères synthétiques

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...

#### I.5.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères plastiques qui se ramollissent lorsqu'ils sont chauffés, ce qui permet de les mouler et de les solidifier à nouveau lorsqu'ils sont refroidis. En raison de leurs propriétés chimiques uniques, les matériaux thermoplastiques peuvent être remodelés et recyclés sans affecter négativement leurs propriétés physiques. Cela fait des thermoplastiques un matériau idéal pour le moulage par injection.

Les matériaux thermoplastiques sont utilisés pour un large éventail d'applications allant des biens de consommation aux équipements médicaux, en fonction du type de matériau. Les thermoplastiques de base sont les plus faciles à traiter et sont utilisés pour fabriquer des produits en gros volumes. Ces matériaux sont les meilleurs pour des applications comme l'emballage, les vêtements, les aliments et les boissons. En revanche, des thermoplastiques techniques et spécialisés ont été mélangés pour améliorer leurs caractéristiques, Ils sont utilisés pour des applications plus lourdes comme les industries militaires, aérospatiales et médicales.

##### **Exemples**

- ABS Thermoplastic
- Polybenzimidazole Thermoplastic Polymer
- Polyethylene Thermoplastic Polymers
- Homopolymer Thermoplastic
- Copolymer Thermoplastic
- Polyester Thermoplastic
- Polyurethane Thermoplastic Polymer
- Styrene Acrylonitrile Polymer

### **I.5.1.1. Propriétés de thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont le seul type de plastique qui peut être soudé. Lorsque le plastique est chauffé, le matériau devient une pâte ou un liquide qui peut ensuite être moulé dans les formes souhaitées. Bien que chaque type de thermoplastique offre ses propres caractéristiques et propriétés, ils peuvent tous résister à de multiples re-shapings sans aucun dommage fait aux matériaux.

### **I.5.2. Les thermodurcissables**

Le polymère thermodurcis sont des polymères semblables aux thermoplastiques, mais généralement plus résistants, en raison de leur réticulation. Les thermodurcissables ont également une plus grande résistance à la chaleur. Les résines durcies peuvent ramollir lorsqu'elles sont chauffées, mais elles ne fondent ni ne s'écoulent. En raison de leur irréversibilité inhérente, de nombreux thermodurcissables ne peuvent pas être recyclés. Exemples :

#### **I.5.2.1. Époxy**

L'époxy, une résine qui présente une résistance élevée et un faible rétrécissement pendant le durcissement, est reconnue pour sa ténacité et sa résistance aux dommages chimiques et environnementaux. La plupart sont des résines en deux parties durcies à température ambiante. Selon la formulation, les résines époxy sont utilisées comme résines de moulage, agents de mise en pot, liants de résine, ou des résines de stratification en fibre de verre ou de construction composite. Les résines époxy sont également utilisées comme encapsulants, conducteurs électriques dans les emballages microélectroniques et adhésifs dans les applications de collage structurel.

#### **I.5.2.2. Phénoliques**

Les phénoliques sont des composés de moulage thermodurcissables et des adhésifs qui offrent de fortes liaisons et une résistance aux températures élevées. Les adhésifs durables fabriqués à partir de produits chimiques du groupe phénol et de formaldéhyde, les résines phénoliques sont disponibles sous forme liquide, en poudre et sous forme de film. Il existe des résines phénoliques spéciales qui durcissent à des températures modérées lorsqu'elles sont mélangées avec des accélérateurs appropriés. Les résines d'urée-formaldéhyde peuvent durcir rapidement à des

températures modérées, mais n'ont généralement pas les propriétés des résines phénoliques. Les résines de mélamine ont d'excellentes propriétés diélectriques.

### **I.5.2.3.Bismaleimide**

Bismaleimide (BMI) Les résines sont des polyamides aromatiques utilisés dans les composites structuraux de haute performance qui nécessitent une utilisation à plus haute température et une ténacité accrue. Les mélanges d'époxy d'IMC ont montré des températures d'utilisation de 205° à 245 °C et une ténacité accrue. Les résines de bismaleimide (BMI) ont des caractéristiques de traitement semblables aux résines époxy et sont utilisées comme résines de laminage, préimprégnées, adhésives et autres applications composites.

### **I.5.2.4.Fluoropolymères**

Les fluoropolymères, composés de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de fluorure de polyvinylidène (PVDF), sont utilisés dans des applications nécessitant une résistance chimique supérieure. Le PTFE est souvent utilisé dans des applications nécessitant non seulement une résistance chimique supérieure, mais aussi une résistance supérieure à faible frottement.

### **I.5.3.Les élastomères ou caoutchoucs**

Les élastomères et le caoutchouc sont différenciés des polymères par la propriété mécanique de revenir à leur forme originale après avoir été étirés à plusieurs fois leur longueur. L'industrie du caoutchouc fait la distinction entre les termes "élastomère" et "caoutchouc" sur la base de la durée nécessaire à un échantillon de matériau déformé pour revenir à sa taille d'origine approximative après l'élimination d'une force de déformation, et de son degré de récupération. L'ASTM D1566 définit un élastomère comme étant « un matériau macromoléculaire qui, à température ambiante, est capable de récupérer une forme et une taille substantielles après élimination d'une force de déformation ». La même norme est plus spécifique et quantitative dans la définition du caoutchouc comme "un matériau

### I.5.4. Structure des caoutchoucs

À l'origine, le caoutchouc signifiait le matériau obtenu de l'arbre à caoutchouc *Hevea Brasiliensis*. Aujourd'hui, le terme caoutchouc désigne tout matériau capable d'une déformation extrême, avec une récupération plus ou moins complète lors de l'enlèvement de la force de déformation. Les matériaux synthétiques comme le néoprène, le nitrile, le styrène butadiène (SBR) et le caoutchouc butadiène sont maintenant regroupés avec le caoutchouc naturel. Ces matériaux répondent aux besoins d'ingénierie dans les domaines de l'absorption des chocs, du contrôle du bruit et des vibrations, de l'étanchéité, de la protection contre la corrosion, de la protection contre l'abrasion, de la production de friction, de l'isolation électrique et thermique, de l'imperméabilisation, du confinement d'autres matériaux et de la portance.

### I.6. Classification des polymères

- 1-Selon leur origine
- 2-Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique
- 3-Selon leur masse molaire moyenne
- 4-Selon le nombre de type d'unités répétitives
- 5-Selon leurs propriétés thermomécaniques
- 6-Selon l'architecture de leur chaîne
- 7-Selon leur état physique
- 8-Selon leur cristallinité
- 9-Selon le nombre de liaisons entre les unités constitutives
- 10-Selon l'aromaticité de leur chaîne squelettique
- 11-Selon la stéréosélectivité
- 12-Selon la régiosélectivité
- 13-Selon l'isomérisation cis-trans

- 14-Selon leur charge ionique
- 15-Selon leurs propriétés électriques
- 16-Selon leurs propriétés thermiques
- 17-Selon leurs propriétés optiques

### **I.6.1.Selon leur origine**

#### **I.6.1.1.Polymères naturels**

Polymères naturels ou polymères à base de plantes obtenus à partir de la nature ou par les organismes vivants

#### **I.6.1.2.Polymère semi-synthétique**

Ces polymères sont préparés par un procédé chimique dans lequel les polymères naturels sont utilisés comme matière première.

#### **I.6.1.3.Polymère végétale**

protéine végétale

#### **I.6.1.4.Polymère animale**

protéine animale

#### **I.6.1.5.Polymères synthétiques**

Ce sont des matériaux synthétiques purs et sont préparés par un procédé chimique appelé polymérisation. (polystyrène, polyisoprène synthétique, etc...)

### **I.6.2.Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique**

Un polymère peut être :

#### **I.6.2.1.Organique**

$-(C-C-C-C-C-C-C-C-C)_n-$

### I.6.2.2.Inorganique

Un polymère inorganique est un polymère dont la structure squelettique ne comprend pas d'atomes de carbone dans la colonne vertébrale.

### I.6.2.3.Hybride

Les polymères contenant des composants inorganiques et organiques sont parfois appelés polymères hybrides, et la plupart des polymères dits inorganiques sont des polymères hybrides.

Un polymère peut être aussi :

### I.6.2.4.homo-chaînes

Les polymères homochaînes n'ont qu'un seul type d'atome dans la chaîne principale.

### I.6.2.5.hétéro-chaînes

Les polymères hétérochaînes ont plus d'un type d'atome dans la chaîne principale.

## I.6.3.Selon leur masse molaire moyenne

Le poids moléculaire du polymère est défini comme une distribution plutôt qu'un nombre spécifique parce que la polymérisation se produit de manière à produire une longueur de chaîne différente

## I.6.4.Selon le nombre de type d'unités répétitives

### I.6.4.1.Les homopolymères

Homopolymère est un polymère qui est produit par la polymérisation d'un monomère unique. Par exemple, le polystyrène n'est composé que de résidus de monomère de styrène, ce qui en fait un homopolymère

### I.6.4.2.Les copolymères

Un copolymère est un polymère constitué de deux ou plusieurs monomères. De nombreux polymères importants sur le plan commercial sont des copolymères. Par



exemple, le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), le caoutchouc nitrile et le styrène acrylonitrile-butadiène (ABS). Le processus par lequel un copolymère est formé à partir de multiples espèces de monomères est connu sous le nom de copolymérisation. Il est souvent utilisé pour améliorer ou modifier certaines propriétés des plastiques.

#### **I.6.5.Selon leurs propriétés thermomécaniques**

Les polymères composites possèdent des propriétés améliorées telles que la résistance à la traction et aux chocs, la rigidité, la résistance à l'usure, la conductivité thermique, l'isolation thermique, la résistance à la corrosion, le comportement dépendant du poids et de la température et la durée de vie en fatigue.

#### **I.6.6.Selon l'architecture de leur chaîne**

- polymères linéaires
- polymères ramifiés
- polymères réticulés

#### **I.6.7.Selon leur état physique**

L'état vitreux montre une nature dure, rigide et fragile analogue à un solide cristallin avec un désordre moléculaire comme liquide. Maintenant, quand le polymère est chauffé, les chaînes de polymère sont capables de se déplacer l'une autour de l'autre, et le polymère devient mou et flexible semblable au caoutchouc. Cet état est appelé l'état caoutchouteux.

#### **I.6.8.Selon leur cristallinité**

- Polymères amorphes : cas le plus fréquent.
- Polymères semi-cristallins.

##### **I.6.8.1.Les polymères amorphes**

Les chaînes en polymère avec des branches ou des groupes pendants irréguliers ne peuvent pas se regrouper assez régulièrement pour former des cristaux. On dit que ces

polymères sont amorphes. Un schéma bidimensionnel d'un polymère amorphe est montré à droite.

Les régions amorphes d'un polymère sont constituées de chaînes enroulées et emmêlées de façon aléatoire. Ils ont été comparés à un seau contenant un grand nombre de vers enchevêtrés – chacun long de 20 pieds et d'une épaisseur de 1/4 de pouce. Les vers sont tellement emmêlés qu'un ver entier ne peut pas glisser au-delà des autres, mais de petites portions des vers peuvent se tordre dans la masse.

Les polymères amorphes sont plus mous, ont des points de fusion inférieurs et sont plus pénétrés par les solvants que leurs contreparties cristallines.



**Fig.4. Structure amorphe d'un polymère**

#### **I.6.8.2. Les polymères semi-cristallins**

Les matériaux semi-cristallins ont une structure moléculaire hautement ordonnée avec des points de fusion coupants. Ils ne se ramollissent pas graduellement avec une augmentation de température, au lieu de cela, les matériaux semi-cristallins restent solides jusqu'à ce qu'une quantité donnée de chaleur soit absorbée et ensuite rapidement changer en un liquide de faible viscosité.

Ces matériaux sont anisotropiques dans l'écoulement, rétrécissant moins dans la direction de l'écoulement vs. transversal à l'écoulement. Ils ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines présentent une amélioration substantielle de leurs HDT lorsqu'elles sont renforcées et conservent des niveaux utiles de résistance et de rigidité bien au-delà de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

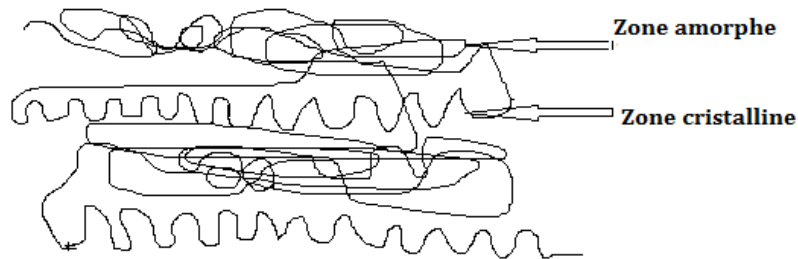


Fig.5. Structure semi-cristalline d'un polymère

#### I.6.9. Selon le nombre de liaisons entre les unités constitutives

- Polymères monocaténares
- Polymères bicaténares,
- Polymères spiraniques
- Polymères en échelle
- Polymères multicaténares

#### I.6.10. Selon l'aromaticité de leur chaîne squelettique

- Polymères aliphatiques
- Polymères semi-aromatiques
- Polymères aromatiques (les polyaromatiques)

#### I.6.11. Selon la stéréosélectivité

- Polymères stéréoréguliers
- Polymères isotactiques
- polymères syndiotactiques

#### I.6.12. Selon la régiosélectivité

- Tête à queue :  $\text{CH}_2\text{-CH-R - CH}_2\text{-CH-R}$  : cas le plus fréquent.

- Tête à tête :  $R-CH-CH_2 - CH_2-CH-R$ .
- Queue à queue :  $CH_2-CH-R - R-CH-CH_2$ .

#### **I.6.13.Selon l'isomérisation cis-trans**

Une isomérisation géométrique peut exister s'il y a une double liaison qui renforce la position de l'atome lié. Une liaison simple est trop faible pour maintenir une position particulière. Exemple : Les deux stéréoisomères de  $C_2H_2Cl_2$  :

$$\begin{array}{cccc} H-H & H-Cl & C=C & C=C \\ Cl & Cl-H & & \end{array}$$

→ La molécule de droite n'est pas une rotation ou une symétrie de la molécule gauche et la molécule gauche ne peut pas retrouver la forme de la molécule droite à cause de la rigidité de la double liaison carbone-carbone.

#### **I.6.14.Selon leur charge ionique**

- Polymères non chargés : cas le plus fréquent.
- Polymères ioniques.

#### **I.6.15.Selon leurs propriétés électriques**

- Polymères isolants : cas le plus fréquent.
- Polymères semi-conducteurs.
- Polymères conducteurs.

#### **I.6.16.Selon leurs propriétés thermiques**

- Polymères thermolabiles : cas le plus fréquent.
- Polymères thermostables.

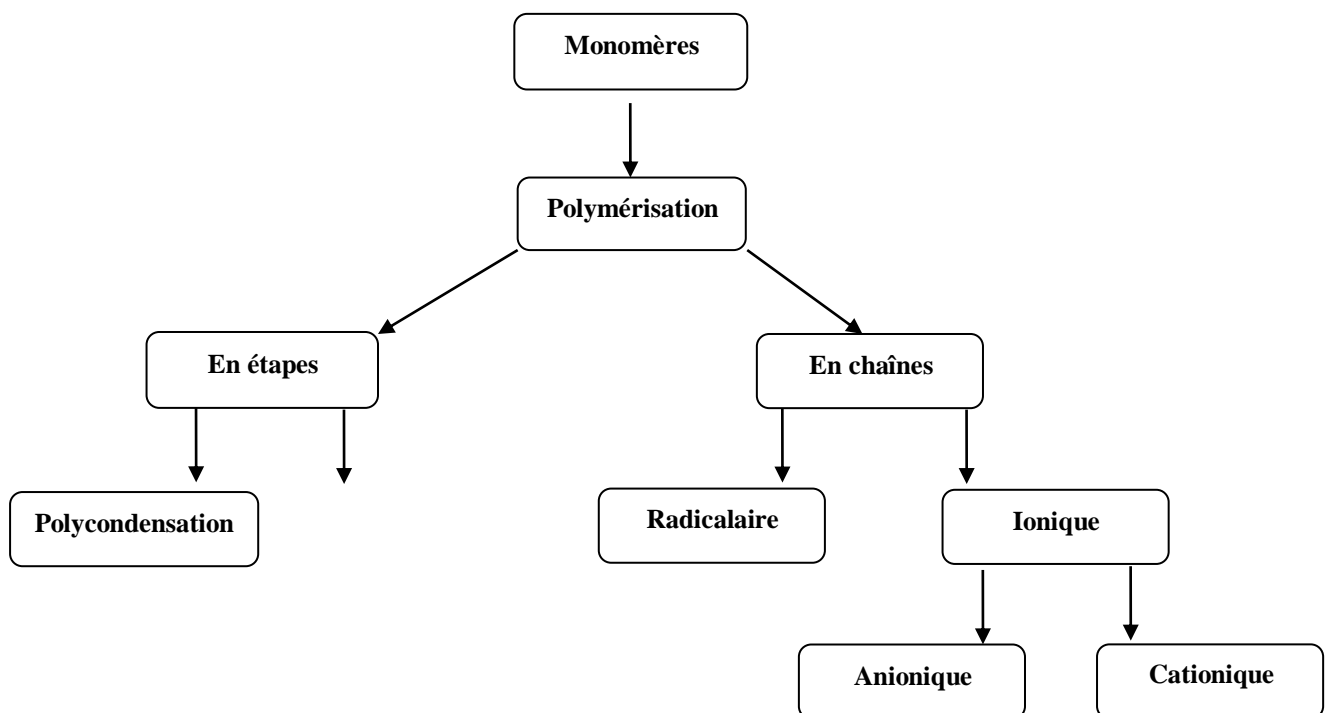
#### **I.6.17.Selon leurs propriétés optiques**

- Polymères opaques.
- Polymères translucides.
- Polymères transparents : verres organiques : polycarbonate de bisphénol A, polyméthacrylate de méthyle.

## CHAPITRE II.: Elaboration et synthèse de polymères

**II .1.Introduction**

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Le tableau ci-dessous donne les différentes voies de polymérisations :



**fig.6. Différentes voies de polymérisation pour la synthèse de polymères**

## II .2. La Synthèse des polymères

En 1929, Carothers classe les polymères synthétiques en deux classes selon la méthode de préparation utilisée : polymères de condensation et polymères d'addition.

Pour les polymères de condensation (ou réaction par étapes), la réaction se produit entre deux molécules polyfonctionnelles par l'élimination d'une petite molécule, par exemple l'eau.

Des polymères d'addition (ou de réaction en chaîne) sont formés dans une réaction en chaîne de monomères qui ont des liaisons doubles.

### II .2.1.Réactions de polycondensation

Les réactions de polycondensation sont les réactions chimiques dans lesquelles le polymère est produit par des liaisons successives entre monomères, qui émettent des molécules condensées pendant le processus de liaison.

Les molécules condensées qui sont libérées dans l'environnement, en raison du processus de polycondensation dépend de la nature des monomères qui vont se lier afin de faire le polymère, par exemple, silicone-adhésifs à base de 2 composants qui sont produits au cours de la phase de polymérisation de la réaction de polycondensation émis alcools dans l'environnement, à la suite des molécules condensées produites au cours de la réaction de polycondensation.

Les molécules condensées qui se forment au cours du processus de polycondensation sont des molécules de faible poids moléculaire comme l'eau, le chlorure d'hydrogène, les alcools, etc. qui sont à l'état gazeux et qui se séparent du polymère résultant par évaporation.

### II .2.2.Polyaddition

Les réactions de polyaddition sont des réactions chimiques dans lesquelles le polymère est issu d'ajouts successifs de groupes fonctionnels (monomère A) à l'intérieur de structures moléculaires à double liaison (monomère B).

On part d'une molécule contenant des doubles liaisons (monomère B), qui par l'action de la température, de la pression ou d'un agent chimique rompt la double liaison, est à ce moment où le monomère A occupe la place de la double liaison et s'incorpore à la structure et forme le polymère.

Une des principales caractéristiques des réactions de polyaddition est que pendant la formation du polymère elle n'émet pas de composés volatils, comme c'est le cas des réactions de polycondensation.

### II .2.3.Equation de Carothers

Dans la polymérisation par étapes, l'équation de Carothers (ou équation de Carothers) donne le degré de polymérisation,  $X_n$ , pour une conversion de monomère fractionnaire donnée,  $p$ . Il existe plusieurs versions de cette équation, proposées par Wallace Carothers, qui a inventé le nylon en 1935.

Les équations suivantes sont liées à l'équation de Carothers (pour le cas le plus simple des polymères linéaires formés à partir de deux monomères en quantités équimolaires) :

$$\begin{aligned}\bar{X}_w &= \frac{1+p}{1-p} \\ \bar{M}_n &= M_o \frac{1}{1-p} \\ \bar{M}_w &= M_o \frac{1+p}{1-p} \\ PDI &= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + p\end{aligned}$$

où :

{ $X_w$ } est le degré de polymérisation moyen en masse ;

{ $M_n$ } est la masse molaire moyenne en nombre ;

{ $M_w$ } est la masse molaire moyenne en masse ;

{ $M_o$ } est la masse molaire de l'unité répétitive ou motif monomère ;

{PDI} est l'indice de polymolécularité (en anglais : Polydispersity index).

La dernière équation montre que la valeur maximale de  $\bar{D}$  est 2, qui se produit à une conversion monomère de 100% (ou  $p = 1$ ). Ceci est vrai pour la polymérisation par étapes des polymères linéaires. Pour la polymérisation par chaînes ou pour les polymères ramifiés, le  $\bar{D}$  peut être beaucoup plus élevé. En pratique, la longueur moyenne de la chaîne de polymères est limitée par la pureté des réactifs, l'absence de réactions secondaires (c.-à-d. rendement élevé) et la viscosité du milieu.

### **II .2.4.Réactions de polymérisation en chaînes(radicalaire, cationique, anionique)**

La polymérisation de croissance en chaîne est une technique de polymérisation où des molécules monomères non saturées s'ajoutent au site actif sur une chaîne de polymères en croissance une à la fois. Il existe un nombre limité de ces sites actives à tout moment de la polymérisation, ce qui donne à cette méthode ses caractéristiques clés.

En 1953, Paul Flory a d'abord classé la polymérisation comme « polymérisation par étapes » et « polymérisation par chaînes ». [3] L'UICPA recommande de simplifier davantage la « polymérisation en chaîne » pour la « polymérisation en chaîne ». C'est un type de polymérisation où un centre actif (radical libre ou ion) est formé, et une pluralité de monomères peuvent être polymérisés ensemble dans un court laps de temps pour former une macromolécule ayant un grand poids moléculaire. En plus des sites actifs régénérés de chaque unité monomère, la croissance des polymères ne se produira qu'à un (ou peut-être plus) des paramètres.

De nombreux polymères courants peuvent être obtenus par polymérisation en chaîne comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le méthacrylate de polyméthyle, le polyacrylonitrile, l'acétate de polyvinyle.

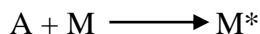
#### **II .2.4.1.Lancement de la chaîne**

L'initiation de la chaîne est le processus de génération initiale d'un porteur de chaîne (les porteurs de chaîne sont certains intermédiaires tels que les radicaux et les ions dans le processus de propagation de chaîne) dans une polymérisation de chaîne. Selon différents modes de dissipation d'énergie, il peut être divisé en initiation thermique, initiation à haute énergie et initiation chimique, etc. L'initiation thermique est un processus qui a obtenu de l'énergie et qui s'est dissocié en clivage homolytique



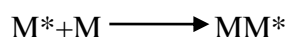
pour former un centre actif par mouvement thermique moléculaire. L'initiation à haute énergie désigne la production de porteurs de chaîne par rayonnement. L'initiation chimique est due à l'initiateur chimique.

$M^*$  est le monomère activé ou centre actif.

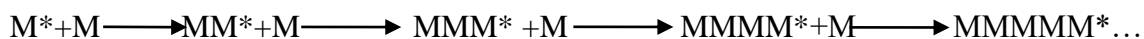


### II .2.4.2.Propagation en chaîne

L'IUPAC a défini la propagation en chaîne comme un centre actif sur la molécule de polymère en croissance, qui ajoute une molécule de monomère pour former une nouvelle molécule de polymère qui est une unité de répétition plus longue avec un nouveau centre actif.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



Pour symboliser  $M_nM^*$ , on va écrire simplement  $M^*$ . Cela veut dire que le monomère activé  $M^*$  est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par  $M^*$  ( $M_nM^*$ ).

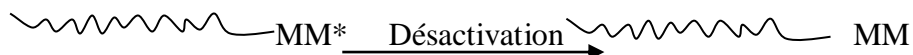
### II .2.4.3.Transfert en chaîne

Le processus de polymérisation n'a pas à subir de transfert en chaîne. Le transfert en chaîne signifie que dans une polymérisation en chaîne, le centre actif du polymère A prend un atome de la molécule B et se termine. La molécule B produit plutôt un nouveau centre actif. Cela peut se produire dans la polymérisation des radicaux libres, la polymérisation ionique et la polymérisation de coordination. En général, le transfert en chaîne génère un sous-produit et, dans la plupart des cas, diminue la masse molaire du polymère préparé.

La troisième phase est la phase de terminaison

#### II .2.4.4.Terminaison de chaîne

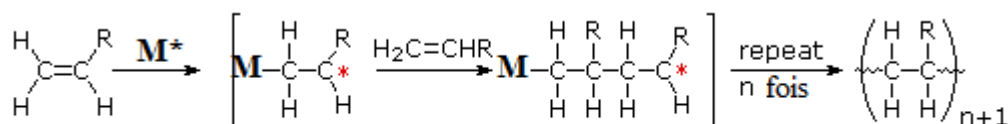
La fin de la chaîne se réfère à dans le processus de polymérisation de la chaîne, le centre actif disparaît, ce qui entraîne la fin de la chaîne de propagation. Il est différent du transfert en chaîne. Au cours du processus de transfert en chaîne, le point actif se déplace uniquement vers une autre molécule, mais ne disparaît pas



On classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants : la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique.

#### II .2.5.Réactions de polymérisation radicalaire

Tous les monomères à partir desquels des polymères d'addition sont fabriqués sont des alcènes ou des alcènes substitués fonctionnellement. Les transformations chimiques les plus courantes et les plus favorisées thermodynamiquement des alcènes sont les réactions d'addition. Beaucoup de ces réactions d'addition sont connues pour procéder par étapes en passant par des intermédiaires réactifs, et c'est le mécanisme suivi par la plupart des polymérisations. Un diagramme général illustrant cet assemblage de macromolécules linéaires, qui soutient les polymères de croissance de chaîne de nom, est présenté ici. Comme une liaison pi dans le monomère est convertie en liaison sigma dans le polymère, la réaction de polymérisation est habituellement exothermique de 8 à 20 kcal/mol. En effet, des cas de polymérisation non contrôlée et explosive ont été signalés.



**Fig.7.**

II.2.5.1.Exemples d'amorceurs radicalaires les plus courants

L'amorçage radicalaire se fait par rupture homolytique de la liaison (-O-O-).

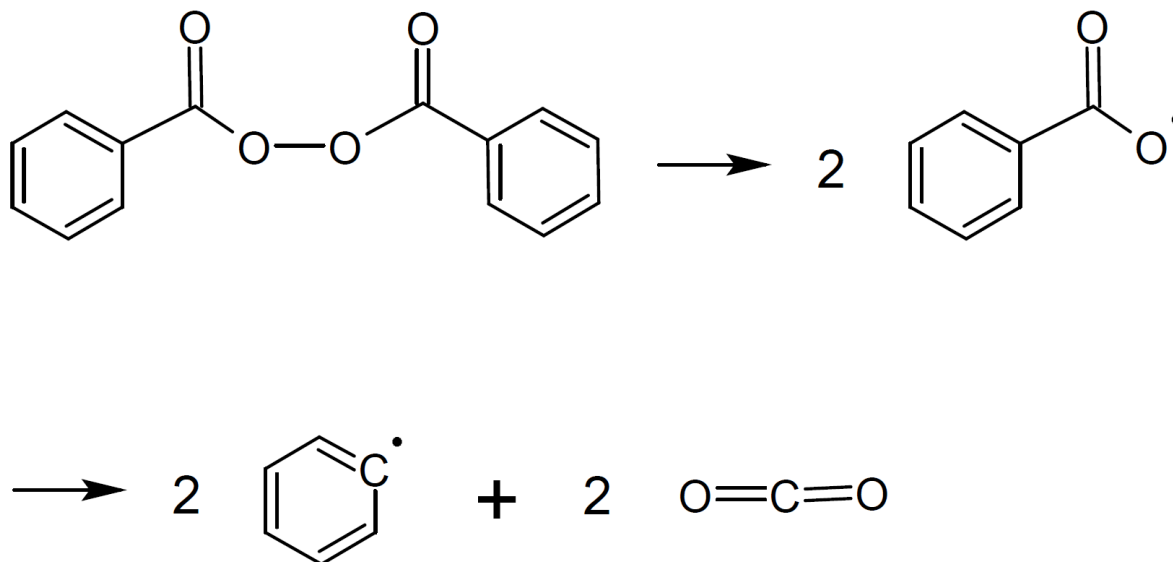


Fig.8. Peroxyde de benzoyle (POB) :

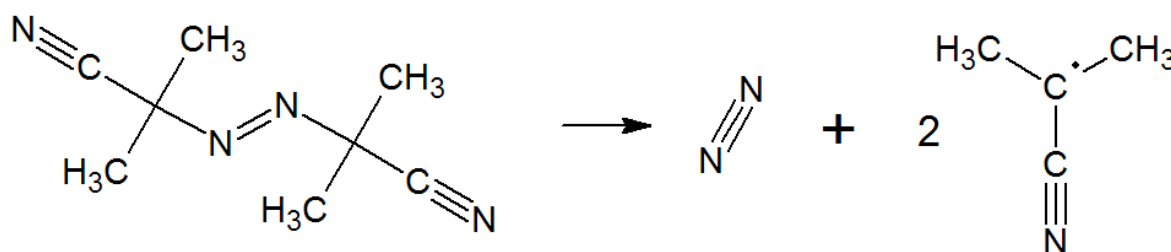


Fig.9. Azo bis Iso Butyro Nitrile (AIBN)

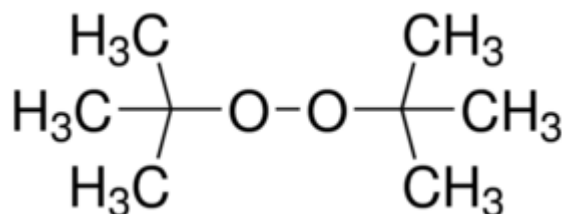


Fig.10. Peroxyde de tertibuthyle (POtBu)

La polymérisation est généralement amorcée par un radical libre attaquant le lien double d'un vinyle ou d'un carbone-oxygène (O dian, 2004). Le monomère portant ce vinyle vient alors s'ajouter au site initiateur et porte à son tour le radical pour continuer la réaction avec une autre molécule du monomère. Cette chaîne peut prendre fin si un second radical vient réagir avec le premier pour former un lien entre deux bouts de chaîne ou avec un second radical issu de l'initiat

Étape	Réaction	Équations cinétiques (Ravve, 2012)
Initiation	$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$ $R\cdot + M \xrightarrow{k_i} RM\cdot$	$d[R\cdot]/dt = R_i = 2k_d[I]$ $d[R\cdot]/dt = K_i[R\cdot][M]$
Propagation	$k_p$ $RM\cdot + nM \rightarrow P_{n+1}\cdot$	$R_p = k_p[\sum RM\cdot][M]$
Terminaison	$P_{n+1}\cdot + P_{m+1}\cdot \xrightarrow{k_t} \text{polym.}$	$d[P\cdot]/dt = 2k_t[P\cdot]^2$
Transfert	$P_n\cdot + S \xrightarrow{k_{tr}} P_n + S\cdot$ $S\cdot + nM \rightarrow SM\cdot$	

Tableau.2. Mécanismes de réaction de polymérisation radicalaire

Dans le tableau 2.1, il fait reference à l'initiateur, R aux radicaux issus de sa décomposition, M au monomère, P au polymère et S à un agent de transfert. Les constantes cinétiques kd, ki, kp, kt et ktr sont respectivement les constantes de dissociation de l'initiateur, d'initiation, de propagation, de terminaison et de transfert, déterminées expérimentalement (littérature).

Dans le cas d'une copolymérisation radicalaire, les étapes de réaction seront différentes en fonction du monomère se trouvant en bout de chaîne. Dans ce cas, l'étape de propagation sera divisée en quatre autres étapes où le bout de chaîne avec radical réagira en fonction de sa nature et de celle du monomère présent. Les équations associées à l'étape de propagation pour un copolymère sont illustrées dans le tableau 2.2.

Monomère 1 :	$P M_1 \cdot + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P M_1 \cdot$ $P M_1 \cdot + M_2 \xrightarrow{k_{12}} P M_2 \cdot$
Monomère 2 :	$P M_2 \cdot + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P M_2 \cdot$ $P M_2 \cdot + M_2 \xrightarrow{k_{22}} P M_2 \cdot$
Cinétique globale de propagation :	$R_P = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 k_{ab} [P M_a \cdot] [M_b]$ $a=1 \quad b=1$

Tableau.3. Mécanismes de propagation pour deux espèces actives

Les valeurs de  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  peuvent parfois être retrouvées dans la littérature, sinon elles doivent être déterminées expérimentalement. Ces valeurs sont très utiles dans le cas où on désire obtenir un copolymère final ayant une proportion fixée de chaque monomère afin de mieux manipuler les propriétés du produit final (Cyanamid, 1959).

**II .2.6.Polymérisation ionique**

Il existe deux types de polymérisation ionique : La polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

**II.2.6.1. Réactions de polymérisation cationique**

Les alkènes, ou oléfines, sont probablement la matière première polymère la plus courante. Les liaisons pi des alkènes sont intrinsèquement nucléophiles. L'ajout d'un électrophile à un alkène entraîne un clivage de la liaison pi, avec les électrons attirés

vers l'électrophile, et par conséquent un cation peut être laissé sur une extrémité de l'ancienne liaison double.

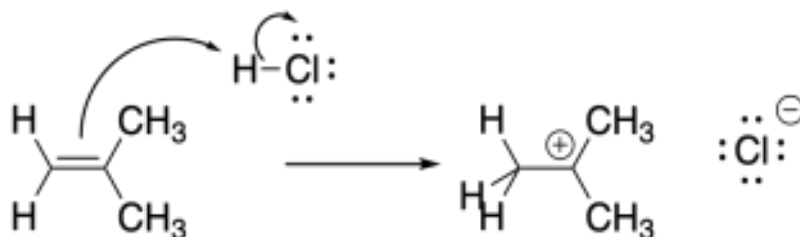


Fig.11.

Si le cation résultant interagit avec un autre alkène, une autre réaction électrophile se produit, et ainsi de suite, conduisant à la polymérisation. En raison de la présence d'un intermédiaire cationique clé le long de la voie de réaction, cette méthode de polymérisation est appelée polymérisation cationique. C'est un exemple de réaction en chaîne initiée par une espèce cationique.



Fig.12.

Il va de soi que les alkènes qui forment des cations stables seraient particulièrement sensibles à la polymérisation par voie cationique. Les cations sont des intermédiaires de haute énergie, donc si un cation est relativement facile à former, alors la barrière pour le processus est considérablement abaissée. L'isobutylène  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  est un bon exemple d'alkène qui formerait un cation stable lors de la protonation. La stabilité relative des cations plus substitués dicte que la charge positive se trouve à une position tertiaire.



Fig.13.

Le degré de substitution n'est qu'une façon de stabiliser les carbocations. La conjugaison est également un facteur important de la stabilité des cations. Les alkènes qui donnent lieu à des cations délocalisés sont également de bons candidats pour la polymérisation cationique. Le styrène,  $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ , ainsi que le butadiène,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , et l'isoprène du produit naturel connexe,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ , peuvent tous être polymérisés à l'aide de méthodes cationiques.

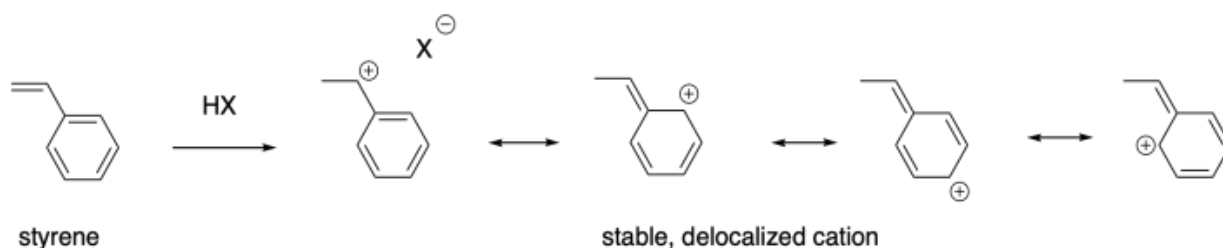


Fig.14.

Ces exemples sont stabilisés par délocalisation allylique : le cation fait partie d'un système qui contient une fonction  $\text{C}=\text{C}-\text{C}^+$ , qui est délocalisée comme  $^+\text{C}-\text{C}=\text{C}$ . Les cations peuvent également être stabilisés via pi-donation. L'oxygène et l'azote étant particulièrement bons pour les carbocations, les substituants d'oxygène et d'azote sur les alkènes rendent ces composés sensibles à la polymérisation cationique. Les éthers vinyliques, par exemple, peuvent être polymérisés de cette façon.

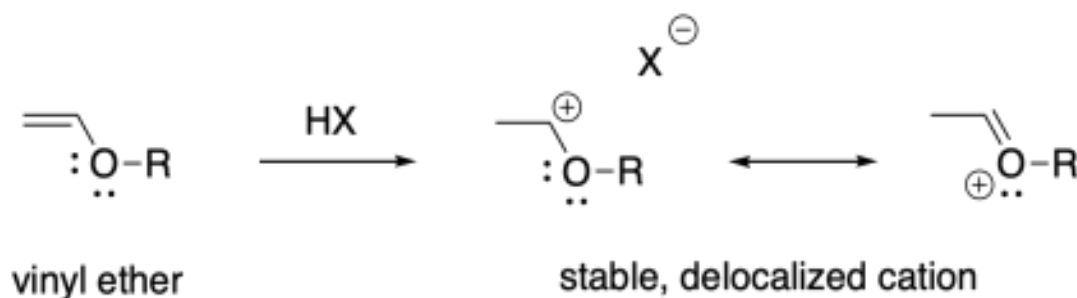


Fig.14.

La manière évidente d'initier ces polymérisations est par addition d'un acide fort. La protonation de l'alkène devrait certainement entraîner la formation d'une carbocation. Cependant, les acides forts les plus courants sont les acides minéraux, généralement présents dans les milieux aqueux. La présence d'eau nucléophile aurait rapidement bouché la carbocation avant que la polymérisation puisse avoir lieu.

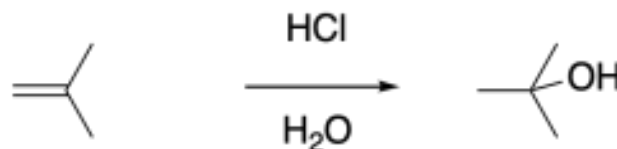


Fig.15.

Bien sûr, le chlorure d'hydrogène ne nécessite pas d'eau comme solvant. L'ajout de gaz HCl sec à l'oléfine d'intérêt devrait entraîner la formation de cations sans hydratation subséquente. Malheureusement, la seule présence de l'ion chlorure, qui peut aussi agir comme un nucléophile, condamne la polymérisation à une mort précoce.

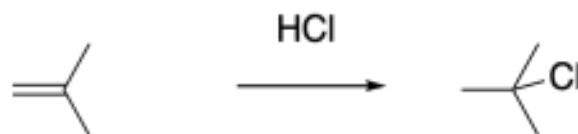


Fig.16.

Il y a d'autres acides moins nucléophiles qui ne sont pas aussi fortement enclins à l'addition classique à travers un alkène par rapport à la mesure que nous associons avec HCl. L'acide sulfurique et divers acides sulfoniques me viennent à l'esprit. Même dans ces cas, cependant, la polymérisation est limitée par l'effondrement éventuel du nucléophile avec l'extrémité cationique de la chaîne.

Au lieu d'utiliser des acides Brønsted forts pour initier la polymérisation, il est en fait très commun d'utiliser des acides Lewis. Les acides de Lewis ne peuvent pas initier directement la polymérisation cationique, mais ils peuvent co-initier la réaction en présence d'une impureté d'eau, par exemple. L'acide de Lewis active l'eau vers la libération d'un proton. Le proton déclenche alors la réaction. Des traces de HCl peuvent également agir comme initiateur lorsqu'un co-initiateur d'acide de Lewis est employé, parce que



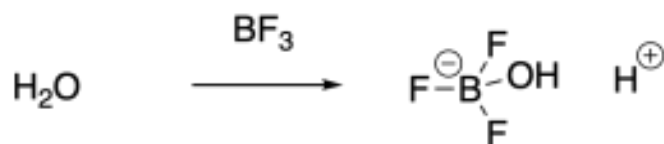


Fig.17.

Les initiateurs protiques ne sont pas strictement nécessaires pour la polymérisation cationique. Les acides forts de Lewis sont également capables d'activer les halogénures alkylés. La carbocation qui en résulte peut alors déclencher la réaction en chaîne de polymérisation.

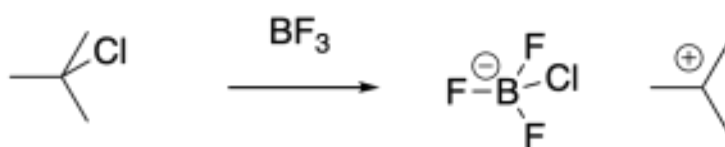


Fig.18.

### II.2.6.2. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique est une forme de polymérisation en chaîne qui englobe la polymérisation des monomères de vinyle avec de forts groupes électronégatifs. Ce type de polymérisation est souvent utilisé pour produire des caoutchoucs polydiènes synthétiques, des caoutchoucs styrène-butadiène en solution (SBR) et des élastomères styréniques thermoplastiques.

L'étape d'initiation d'une polymérisation anionique implique une attaque nucléophile sur un monomère résultant en carbanion. Fondamentalement, tous les monomères de vinyle avec des substituants électronégatifs (forts) se polymérisent facilement en présence de ces anions. Certains substituants à retrait d'électrons qui stabilisent la charge négative par la délocalisation de la charge et permettent ainsi une polymérisation anionique stable comprennent -CN, -COOR, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et -CH=CH<sub>2</sub>, pour n'en nommer que quelques-uns. Par conséquent, les monomères tels

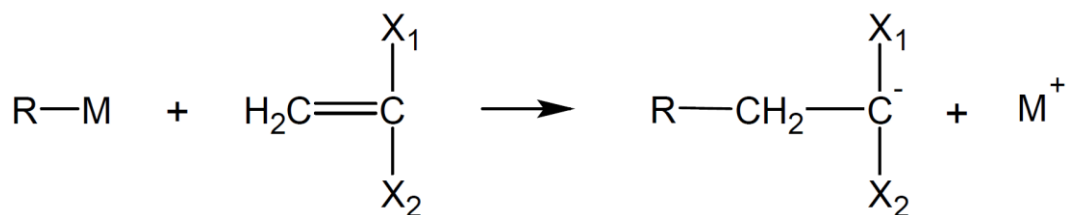
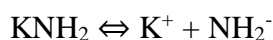


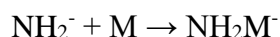
Fig.19.

Les donneurs d'électrons typiques (bases de Lewis ou nucléophiles) sont des métaux alcalins, comme le lithium ou le sodium. Les autres initiateurs nucléophiles puissants comprennent les amides de métaux covalents ou ioniques, les alkoxydes, les hydroxydes, les amines, les phosphines, les cyanures et les composés organométalliques tels que les composés alkylés et les réactifs Grignard<sup>1-3</sup>. ou nucléophile négatif (B:-) au monomère. Par exemple, le démarrage et la polymérisation du styrène avec de l'amide de potassium se déroulent comme suit :

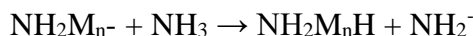
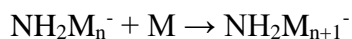
#### A-Amorçage (initiation)



#### B-Propagation



#### C-Transfert et terminaison



Ces étapes ne sont pas obligatoires, elles n'ont pas lieu en « polymérisation vivante ».

La répulsion ionique empêche la terminaison des chaînes.

**CHAPITRE III. Les techniques de préparation de réaction de polymérisation****III .1.Polymérisation en masse**

La polymérisation en masse est effectuée en ajoutant un initiateur de radical soluble au monomère pur à l'état liquide. L'initiateur doit se dissoudre dans le monomère. La réaction est initiée par chauffage ou exposition au rayonnement. À mesure que la réaction progresse, le mélange devient plus visqueux. La réaction est exothermique et une vaste gamme de masses moléculaires est produite.

La polymérisation en masse est effectuée en l'absence de tout solvant ou dispersant et est donc la plus simple en termes de formulation. Il est utilisé pour la plupart des polymères à croissance par étapes et de nombreux types de polymères à croissance en chaîne. Dans le cas des réactions de croissance en chaîne, qui sont généralement exothermiques, la chaleur produite peut rendre la réaction trop vigoureuse et difficile à contrôler à moins d'utiliser un refroidissement efficace.

**III .1.1.Avantages**

La polymérisation en vrac présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes, à savoir :[1]

- Le système est simple et nécessite une isolation thermique.
- Le polymère obtenu est pur.
- Les grands moulages peuvent être préparés directement.
- La répartition du poids moléculaire peut être facilement modifiée
- Le produit obtenu a une grande clarté optique

**III .1.2.Les inconvénients**

- Avec de fortes réactions exothermiques, il peut être impossible de maintenir une température constante tout au long du cycle de polymérisation, en particulier

pendant les étapes de viscosité les plus élevées, ce qui augmente la distribution du poids moléculaire

- L'augmentation de la viscosité peut aggraver l'élimination subséquente du solvant
- Les réactions peuvent devenir incontrôlables si le transfert de chaleur est impossible en raison de l'augmentation de la viscosité

### **III .2.Polymérisation en solution**

La polymérisation en solution est une méthode de polymérisation industrielle. Dans cette procédure, un monomère est dissous dans un solvant non réactif qui contient un catalyseur ou un initiateur.

La réaction produit un polymère qui est également soluble dans le solvant choisi. La chaleur libérée par la réaction est absorbée par le solvant, ce qui réduit le taux de réaction. De plus, la viscosité du mélange réactionnel est réduite, ne permettant pas l'accélération automatique à des concentrations élevées de monomères. La diminution de la viscosité du mélange de réaction par dilution contribue également au transfert de chaleur, l'un des principaux problèmes liés à la production de polymères, car la plupart des polymérisations sont des réactions exothermiques. Une fois la conversion maximale ou désirée atteinte, l'excès de solvant doit être éliminé pour obtenir le polymère pur. Par conséquent, la polymérisation de solution est principalement utilisée pour les applications où la présence d'un solvant est de toute façon souhaitée, comme c'est le cas pour les vernis et les adhésifs. Une autre application de solutions polymères est la fabrication de fibres par filature humide ou sèche ou des films plastiques.

Les inconvénients de la polymérisation des solutions sont la diminution de la concentration des monomères et des initiateurs, ce qui entraîne une réduction du taux de réaction, une utilisation plus faible du réacteur, un coût supplémentaire du processus lié au recyclage des solvants, la toxicité et d'autres impacts environnementaux de la plupart des solvants organiques. L'un des principaux inconvénients de la technique de polymérisation de la solution est que, aussi inerte que puisse être le solvant choisi, le transfert en chaîne vers le solvant ne peut être complètement exclu et, par conséquent, il est difficile d'obtenir un produit de poids moléculaire très élevé. Les solvants courants, en particulier les hydrocarbures chlorés, sont sensibles au transfert en chaîne lors de la

polymérisation des radicaux. L'intensité du transfert en chaîne de différents composés peut être quantifiée à l'aide de constantes de transfert en chaîne et la diminution du degré de polymérisation peut être calculée à l'aide de l'équation de Mayo.

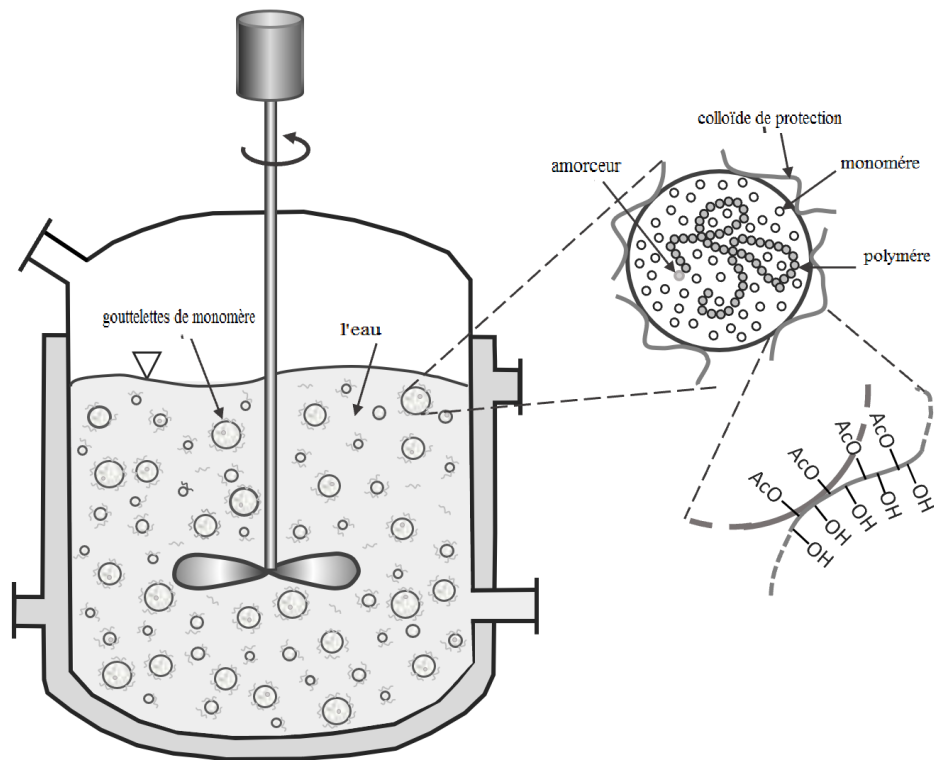
### III .3.Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension, parfois appelée polymérisation perlée, perlée ou granulaire, est l'une des techniques de polymérisation les plus utilisées. Il s'agit essentiellement d'une polymérisation en vrac refroidie à l'eau ou au solvant, bien que des initiateurs solubles à l'eau ou au solvant puissent être présents et altérer la cinétique de la réaction.

Pratiquement tous les polymères thermoplastiques communs peuvent être faits par cette méthode. Cela comprend toutes les résines à volume élevé comme le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le styrène et certains monomères gazeux comme l'éthylène, le propylène et le formaldéhyde.

La polymérisation en suspension présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de polymérisation; comme l'eau est habituellement la phase continue, elle agit comme un refroidisseur très efficace. Un milieu de transfert qui est très économique et plus respectueux de l'environnement que les solvants utilisés dans la polymérisation en solution. En outre, le contrôle de la température et de la viscosité est assez facile. Par rapport à l'émulsion, la polymérisation, la purification et le traitement du polymère sont beaucoup plus faciles car très peu de catalyseur est utilisé et le produit final est une résine 100% solide.

En général, un système de polymérisation en suspension se compose d'un milieu dispersant, de monomère(s), d'agents stabilisants et d'un initiateur soluble monomère. Water1 est presque dans tous les cas la phase continue. Pour que le monomère soit dispersé dans l'eau, il doit être assez insoluble. Si le monomère n'est pas suffisamment insoluble, on peut utiliser des prépolymères ou des monomères partiellement polymérisés (oligomères) qui sont insolubles ou dont la solubilité dans l'eau est beaucoup plus faible que celle des monomères. Cela augmentera également la taille des particules.

**Fig.20.**

Les initiateurs utilisés pour la polymérisation en suspension sont principalement des peroxydes et, dans certains cas, des composés azoïques (AIBN). Les initiateurs typiques sont le benzoyl, le t-butyl, le diacétyl et le peroxyde de lauroyl. Les agents tensioactifs typiques sont les sels de sodium, de potassium ou d'ammonium d'acides gras qui réduisent la tension superficielle et les agents dispersants comme les polyélectrolytes et certains sels inorganiques qui stabilisent les particules en fournissant une charge superficielle. (interaction électrostatique ou entrave électro-térique). Les polyélectrolytes courants sont des sels alcalins de poly(acrylate de méthyle) et de poly(méthacrylate de méthyle) et les sels courants sont le carbonate de magnésium et de calcium, le phosphate de calcium et le chlorure d'aluminium.

### III .4.Polymérisation en émulsion

La polymérisation par émulsion est l'une des méthodes les plus importantes de polymérisation d'un grand nombre de monomères, comme l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chloroprène, l'acrylamide, les acrylates et les méthacrylates. Il est également utilisé pour la production de divers copolymères, comme l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

La polymérisation par émulsion présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de polymérisation; par exemple, elle est plus rapide que la polymérisation en vrac ou en solution à la même température, la conversion est essentiellement de 100 %, et la masse moléculaire moyenne est habituellement (beaucoup) supérieure à la même vitesse de polymérisation en vrac ou en solution. En outre, la dissipation thermique et le contrôle de la viscosité sont beaucoup moins problématiques que dans la polymérisation en masse.

En général, un système de polymérisation par émulsion consiste en un milieu dispersant, un monomère, un émulsifiant, un initiateur et, si nécessaire, des modificateurs. Water<sup>1</sup> est normalement la phase continue dans laquelle les différents composants sont dispersés par les émulsifiants. Les monomères ne sont que légèrement solubles dans l'eau<sup>4</sup>. Ils forment des gouttelettes qui sont en suspension et stabilisées par les émulsifiants, c'est-à-dire que les molécules émulsifiantes s'associent et forment des micelles qui entourent de petites quantités de monomère. Le monomère restant est dispersé en petites gouttelettes.

Les émulsifiants courants sont des tensioactifs anioniques et non ioniques, tandis que les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaires sont rarement utilisés. Les émulsifiants anioniques typiques sont les sels de sodium, de potassium ou d'ammonium des acides gras et les sulfates d'alkyle en C12 - C16. Les tensioactifs non ioniques typiques sont le poly(oxyde d'éthylène), le poly(alcool vinylique) et l'hydroxyéthylcellulose. Une combinaison de tensioactifs anioniques et non ioniques améliore souvent la stabilité des gouttelettes dispersées.

La première hypothèse du mécanisme de polymérisation par émulsion a été proposée par Harkins<sup>2</sup>; le processus peut être divisé en trois étapes distinctes :

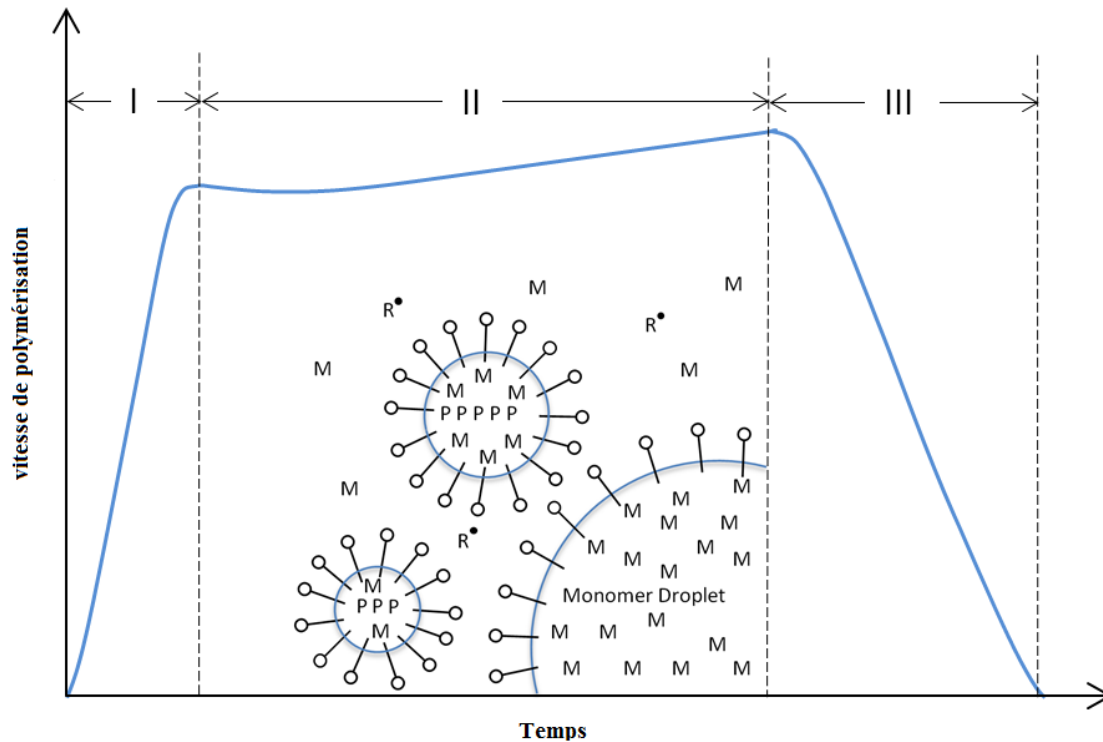


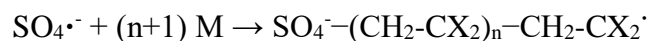
Fig.21.

**III .4.1. Étape I**

Au début, le mélange se compose uniquement de la phase d'eau continue avec des micelles<sup>3</sup> surfactantes dispersées et des gouttelettes monomères émulsionnées de 1 à 10 microns. La plupart des monomères sont localisés dans ces gouttelettes et certains sont dissous dans les micelles et un peu dans la phase d'eau. Les micelles sont en équilibre dynamique avec les molécules émulsifiantes dissoutes. La nucléation s'arrête lorsque la surface devient suffisamment grande pour absorber toutes les molécules émulsifiantes. La polymérisation commence lorsque l'initiateur est ajouté. Un initiateur commun est le persulfate de potassium (hydrosoluble)<sup>5</sup>. Il se décompose dans l'eau et forme des radicaux sulfatés chargés négativement :



Ces radicaux réagissent avec les monomères dissous dans l'eau et forment des radicaux sans savon.





Ils s'associent aux molécules émulsifiantes dissoutes pour former des micelles ou migrent dans des gouttelettes de micelles existantes. Au cours de la première phase de polymérisation, les monomères migrent continuellement des grosses gouttelettes de monomères à travers la phase d'eau vers les micelles et sont ajoutés aux chaînes de polymères en croissance. En même temps, de nouvelles particules sont formées par les initiateurs. Une certaine polymérisation a également lieu dans la phase de l'eau en raison de la solubilité des monomères et des initiateurs, alors que les gouttelettes de monomères ne fournissent pas de loci pour la polymérisation parce que les molécules surfactantes chargées négativement qui entourent ces gouttelettes sont pratiquement impossibles à pénétrer par les molécules initiatrices également chargées négativement.

### **III .4.2. Étape II**

Le nombre de particules de polymères et le taux de polymérisation augmentent tant que de nouveaux radicaux et micelles de polymère sont formés. Finalement, tous les tensioactifs du système ont été absorbés ou toutes les molécules initiatrices ont été utilisées par les particules polymères. À l'heure actuelle, le taux de polymérisation demeure plus ou moins constant. Le nombre de particules se stabilise à une valeur assez faible qui n'est qu'une petite fraction, typiquement environ 0,1% du nombre de micelles présentes initialement.

La diffusion des radicaux libres dans les gouttelettes de monomères n'est généralement pas importante pour la vitesse de réaction pendant le stade de croissance et la vitesse de diffusion du monomère est généralement suffisante pour fournir assez de monomère pour maintenir la réaction dans les particules.

### **III .4.3. Étape III**

À mesure que la taille des particules de latex augmente, la taille des gouttelettes de monomères diminue et finissent par disparaître. À ce stade, le mélange réactionnel se compose uniquement de particules de polymère gonflées de monomères, les particules dites de latex, et de monomères dissous. Comme les gouttelettes de monomères ne sont plus présentes, la concentration de monomères et le taux de réaction diminuent constamment avec le temps. Avec l'augmentation de la concentration de polymères, certaines réactions de réticulation et de ramification peuvent également être prévues. La réaction se termine soit lorsque tous les monomères sont épuisés, soit lorsqu'un second

radical se diffuse dans les particules de polymère et provoque une terminaison bimoléculaire immédiate par disproportionation ou recombinaison de deux radicaux. Si aucune terminaison ne se produit, le système atteint une conversion de 100 pour cent. Les particules de polymère finales (submicroscopiques) sont sphériques et ont un diamètre compris entre 50 et 300 nm, entre la taille initiale des micelles et celle des gouttelettes monomères.

### **III .5.Polymérisation en lit fluidisé:**

Dans ce cas le monomère est gazeux. La réaction se fait en présence d'un catalyseur en poudre en dessus du flux de gaz monomères. Cette technique permet de mieux contrôler la température du réacteur.

**CHAPITRE IV. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse -  
température.**

**IV .1. Répartition de la masse moléculaire**

Le processus de polymérisation, qu'il se déroule par croissance en chaîne ou par croissance graduelle, est régi par des événements aléatoires. Le résultat est un mélange de polymères dont la longueur de chaîne varie. Un matériau polymérique ne peut donc pas être caractérisé par un poids moléculaire unique comme une substance ordinaire. Il faut plutôt utiliser une moyenne statistique calculée à partir de la distribution du poids moléculaire.

La moyenne peut être exprimée de deux façons. Une façon est de calculer la moyenne numérique, qui est la somme de toutes les masses moléculaires divisées par leur nombre total de molécules N:3

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i}{\sum_{i=1}^N w_i / M_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N w_i / M_i}$$

où  $n_i$  le nombre de molécules ayant un poids moléculaire  $M_i$ , et  $w_i$  est la fraction de poids de toutes les molécules ayant un poids moléculaire  $M_i$ .

Une autre façon d'exprimer la masse moléculaire moyenne est de calculer la moyenne pondérale, qui est la somme de toutes les masses moléculaires multipliée par leurs fractions pondérales :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i M_i}{\sum_{i=1}^N w_i} = \sum_{i=1}^N w_i M_i$$

Les deux expressions de la masse moléculaire moyenne sont des cas particuliers de l'expression générale des moyennes de poids :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^\alpha}{\sum_{i=1}^N N_i M_i^{\alpha-1}} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i M_i^{\alpha-1}}{\sum_{i=1}^N w_i M_i^{\alpha-2}}$$

Le paramètre  $\alpha$  est le facteur de pondération, qui définit la moyenne particulière. Les moyennes plus élevées, souvent appelées moyennes z, sont plus sensibles aux portions de poids moléculaire élevé et sont plus difficiles à mesurer avec précision. Ils sont liés aux méthodes qui mesurent le mouvement des molécules de polymère, telles que les méthodes de diffusion ou de sédimentation.

On peut démontrer que la masse moléculaire moyenne en poids est une bonne mesure de la taille statistique prévue du polymère, alors que la masse moléculaire moyenne en nombre est une mesure de la longueur de la chaîne. Les deux moyennes peuvent mener à des moyennes de poids moléculaires très différentes. La moyenne pondérale est particulièrement sensible à la présence de molécules de poids moléculaire plus élevé alors que la moyenne numérique est très sensible à la présence de molécules de poids moléculaire plus faible. Par exemple, si des parties égales en poids de molécules ayant un poids moléculaire de 10 000 et 100 000 g/mol sont mélangées, le poids moléculaire moyen est de 55 000 g/mol, alors que la moyenne est de 18182 g/mol. En revanche, si les deux molécules sont mélangées en nombre égal, la moyenne pondérale est de 91818 g/mol et

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Le ratio  $M_w / M_n$  est appelé indice de polydispersité ou d'hétérogénéité. C'est une mesure de l'étendue de la distribution du poids moléculaire d'un polymère, c'est-à-dire plus l'indice de polydispersité est grand, plus la distribution du poids moléculaire est large.

La masse moléculaire moyenne est liée à la viscosité du polymère dans des conditions spécifiques. Dans le cas de la viscosité de la solution, la dépendance du poids

de la viscosité peut être décrite par la relation empirique bien connue de Mark-Houwink (1940) :

$$[\eta] = K_{\eta} M_{\eta}^{\alpha}$$

où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque, et  $\alpha$ ,  $K_{\eta}$  sont les paramètres de Mark-Houwink. Ces deux quantités ont été mesurées pour de nombreux polymères.

Les mesures de la viscosité donnent le poids molaire moyen de la viscosité :

$$\overline{M}_{\eta} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} \right]^{1/\alpha} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N w_i M_i^{\alpha}}{\sum_{i=1}^N w_i} \right]^{1/\alpha} = \left[ \sum_{i=1}^N w_i M_i^{\alpha} \right]^{1/\alpha}$$

La viscosité moyenne est généralement supérieure à la masse moyenne, mais inférieure à la moyenne numérique,  $M_n M_{\eta} M_w$ . Deux techniques très courantes pour mesurer la masse moléculaire des polymères sont la chromatographie liquide à haute pression (CLHP), également connue sous le nom de chromatographie d'exclusion de taille (SEC), et la chromatographie par perméation de gel (GPC). Ces techniques sont basées sur le forçage d'une solution de polymère à travers une matrice de particules de polymère réticulées à haute pression pouvant atteindre plusieurs centaines de bars.

#### IV .2. Effet du poids moléculaire

Le poids moléculaire, la dispersion et la ramification ont un effet significatif sur les propriétés mécaniques et physiques des polymères en vrac. En général, un poids moléculaire plus élevé améliore les propriétés mécaniques, c'est-à-dire l'augmentation de la résistance à la rupture, au rendement et à l'impact. Cependant, un poids moléculaire plus élevé augmente également la température de fusion et de transition du verre ainsi que la viscosité de la solution et de la fusion, ce qui rend le traitement et la formation du matériau polymère plus difficiles.

La dispersion a l'effet inverse : une distribution plus large du poids moléculaire abaisse la résistance à la traction et à l'impact mais augmente la limite d'élasticité, ou en d'autres termes, une dispersion plus faible (distribution plus étroite) conduit à de meilleures propriétés mécaniques. La portion de faible masse moléculaire de la distribution a un effet similaire à celui d'un plastifiant, c'est-à-dire qu'elle réduit la

fragilité et abaisse la viscosité de la fonte, ce qui améliore la processabilité, alors que la portion de poids moléculaire élevé cause des difficultés de traitement en raison de sa contribution énorme à la viscosité de fusion.

La ramification est un autre paramètre de performance important. En général, la ramification réduit les propriétés mécaniques. Par exemple, il diminue la résistance à la rupture et la limite d'élasticité. L'effet sur la ténacité est moins clair; si la longueur des branches dépasse le poids d'enchevêtrement, il améliore la ténacité, sinon il abaisse la force d'impact. La ramification réduit également la fragilité, la température de fusion, la viscosité de la solution et augmente la solubilité. En conclusion, la processabilité s'améliore avec le degré croissant de branchement.

#### **IV .3.Analyse chimique des polymères**

Il existe deux techniques courantes d'analyse de faible poids moléculaire polymères de réactions de polymères.

##### **IV .3.1.Spectroscopie de masse**

Le polymère réagit pour former des fragments de faible poids moléculaire qui sont condensés à la température de l'air liquide. Ensuite, les fragments sont Volatilisé, ionisé et séparé en fonction de la masse et de la charge par l'action des champs électriques et magnétiques dans une masse typique analyse spectrométrique.

##### **IV .3.2.Chromatographie en phase gazeuse**

Méthode de séparation dans laquelle les composants gazeux ou vaporisés sont répartis entre une phase gazeuse mobile et une phase liquide fixe ou absorbance solide. Les composants passent par la chromatographie et sont détectés pas leur nombre, la nature et les montants.

#### IV .4.Méthodes spectroscopiques

##### IV .4.1.La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge fonctionne parce que les liaisons chimiques ont des fréquences auxquelles ils vibrent correspondant aux niveaux d'énergie. Les fréquences résonantes ou vibrationnelles sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie du potentiel moléculaire, les masses de les atomes et, finalement, par le couplage vibronique associé. Donc pour qu'un mode vibratoire dans une molécule soit actif IR, il doit être associé à des changements dans le dipôle permanent.

Ainsi, la fréquence des vibrations peut être associée à un type d'obligation particulier. Les molécules diatomiques simples n'ont qu'une seule liaison, qui peut s'étirer.

Les molécules plus complexes peuvent avoir de nombreuses liaisons, et les vibrations peuvent être conjugués, conduisant à des absorptions infrarouges à la caractéristique qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Les atomes Groupe CH<sub>2</sub>, communément trouvé dans les composés organiques peuvent vibrer dans six différentes façons, l'étirement symétrique et asymétrique, ciseaux, balancement, mouvement et torsion.

##### IV .4.2.Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène physique basé sur les propriétés magnétiques du noyau d'un atome. Tous les noyaux qui contiennent des nombres impairs de nucléons et certains qui contiennent même nombre de nucléons ont un moment magnétique intrinsèque. De plus les noyaux couramment utilisés sont l'hydrogène-1 et le carbone-13, bien que certains isotopes de nombreux autres éléments des noyaux peuvent également être observés.

La RMN étudie un noyau magnétique, comme celui d'un atome d'hydrogène (protium étant l'isotope le plus réceptif à l'abondance naturelle) par l'alignant avec un champ magnétique externe très puissant et perturbant cet alignement à l'aide d'un champ électromagnétique. Le champ par perturbing est ce qui est exploité dans la résonance magnétique nucléaire spectroscopie et imagerie par résonance magnétique.

#### **IV .4.3.Diffracton des rayons X (XRD)**

La cristallographie par rayons X est une technique de cristallographie dans laquelle le de diffraction des rayons X à travers le réseau espacé d'atomes dans un cristal est enregistré et ensuite analysé pour révéler la nature de ce réseau. Cela conduit généralement à une compréhension du matériel et structure moléculaire d'une substance. L'espacement dans le réseau de cristaux peut être déterminé en utilisant la loi de Bragg. Les électrons qui entourent les atomes, plutôt que les noyaux atomiques eux-mêmes, sont les entités qui interagissent physiquement avec les photons des rayons X entrants. Cette technique est largement utilisée en chimie et en biochimie pour déterminer les structures d'une immense variété de molécules, y compris les composés inorganiques, l'ADN et les protéines.

La diffraction des rayons X est généralement effectuée à l'aide de matière, mais si elles ne sont pas disponibles, microcristalline en poudre des échantillons peuvent également être utilisés, bien que cela nécessite un équipement différent, donne moins d'information et est beaucoup moins simple.

#### **IV .5.Thermal analysis**

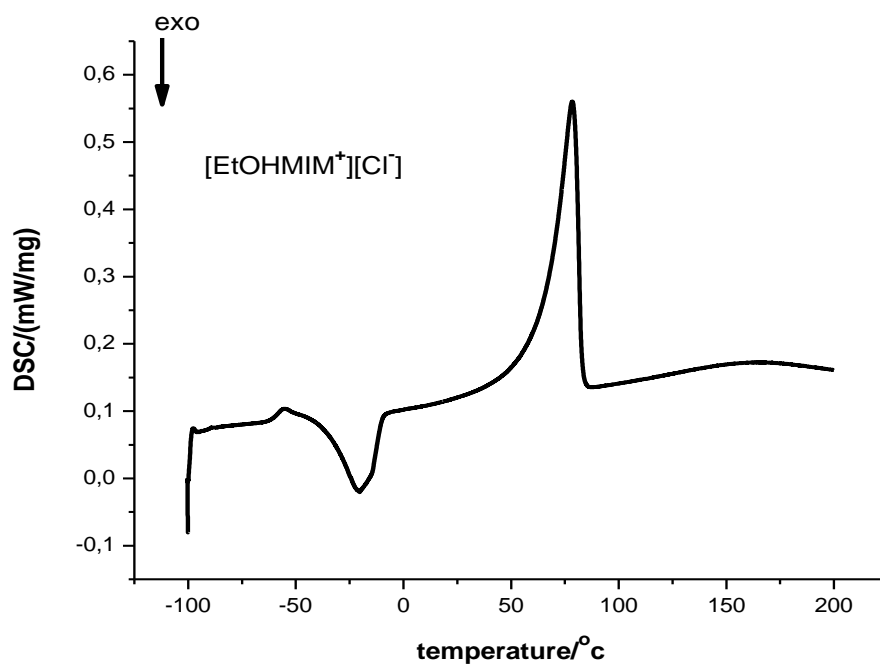
##### **IV .5.1.Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)**

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique que nous utilisons pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Nous l'utilisons pour étudier ce que nous appelons les transitions thermiques d'un polymère. Et que sont les transitions thermiques? Ce sont les changements qui se produisent dans un polymère lorsqu'on le chauffe. La fusion d'un polymère cristallin en est un exemple. La transition vitreuse est aussi une transition thermique.

##### **IV .5.1.1.La température de transition vitreuse**

Bien sûr, nous pouvons apprendre beaucoup plus que juste la capacité de chaleur d'un polymère avec DSC. Voyons ce qui se passe quand nous chauffons le polymère un peu plus. Après une certaine température, notre intrigue se déplacera soudainement vers le haut, comme ceci: -62°C





**Fig.22.**

Cela signifie que nous obtenons maintenant plus de flux de chaleur. Cela signifie que nous avons également une augmentation de la capacité thermique de notre polymère. Cela se produit parce que le polymère vient de traverser la transition vitreuse. Et comme vous l'avez appris sur la page de transition du verre, les polymères ont une capacité thermique plus élevée au-dessus de la température de transition du verre qu'en dessous. En raison de ce changement de la capacité thermique qui se produit à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère. Vous remarquerez peut-être que le changement ne se produit pas soudainement, mais se produit sur une plage de température. Cela rend la sélection d'un Tg discret un peu difficile, mais nous prenons généralement juste le milieu de la pente pour être le Tg.

#### **IV .5.1.2.Cristallisation**

Mais attendez, il y en a plus, tellement plus. Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères ont beaucoup de mobilité. Ils se tortillent et se tortillent, et ne restent jamais dans une position pendant très longtemps. Ils sont un peu comme des passagers qui essaient de se sentir à l'aise dans les sièges des compagnies aériennes, et qui ne

réussissent jamais, parce qu'ils peuvent se déplacer davantage. Quand ils atteindront la bonne température, ils auront gagné assez d'énergie pour passer à des arrangements très ordonnés, que nous appelons cristaux, bien sûr

Lorsque les polymères tombent dans ces dispositions cristallines, ils dégagent de la chaleur. Lorsque cette chaleur est évacuée, le petit réchauffeur commandé par ordinateur sous la cuve à échantillons est vraiment heureux. Il est heureux parce qu'il n'a pas besoin de mettre beaucoup de chaleur pour maintenir la température de la casserole échantillon montant. Vous pouvez voir cette baisse dans le flux de chaleur comme un grand plongeon dans le graphique du flux de chaleur par rapport à la température :  $-21^{\circ}\text{C}$

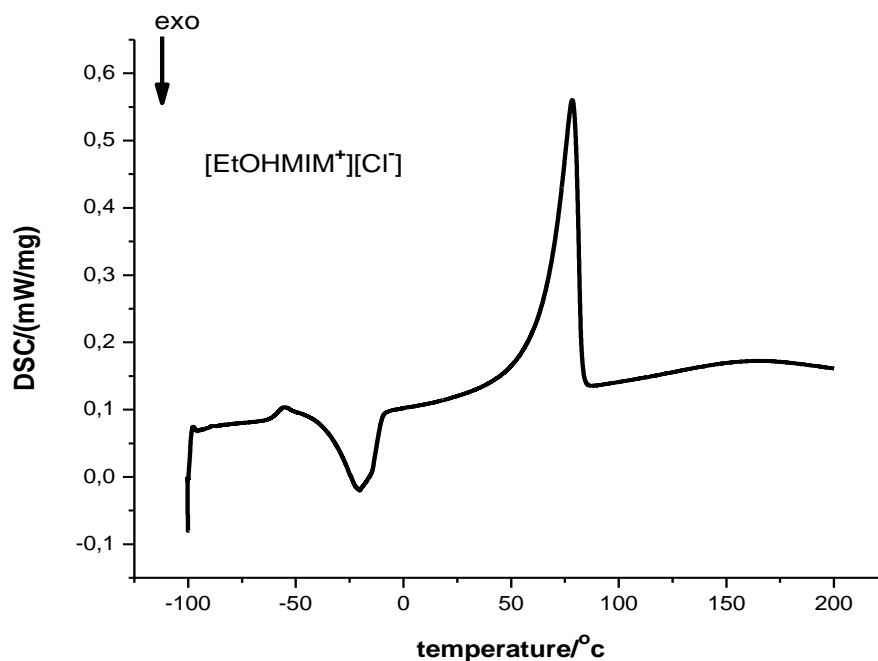


Fig.23.

Cette trempette nous dit beaucoup de choses. La température au point le plus bas du plongeon est généralement considérée comme étant la température de cristallisation du polymère, ou  $T_c$ . En outre, nous pouvons mesurer la zone de la trempette, et cela nous dira l'énergie latente de cristallisation pour le polymère. Mais surtout, cette trempette nous dit que le polymère peut en fait cristalliser. Si vous analysiez un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, vous n'obtiendriez pas un de ces trempages, parce que ces matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage de la chaleur quand il cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

#### **IV .5.1.3.Fusion**

La chaleur peut permettre aux cristaux de se former dans un polymère, mais trop de celui-ci peut être leur annulation. Si nous continuons à chauffer notre polymère au-delà de son  $T_c$ , nous finirons par atteindre une autre transition thermique, appelée fusion. Lorsque nous atteignons la température de fusion du polymère, ou  $T_m$ , ces cristaux de polymère commencent à s'effondrer, c'est-à-dire qu'ils fondent. Les chaînes sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à se déplacer librement. Et au cas où vous vous poseriez la question, nous pouvons repérer ce qui se passe sur un complot DSC.

Rappelez-vous cette chaleur que le polymère a émise quand il a cristallisé ? Eh bien quand nous atteignons le  $T_m$ , c'est l'heure de la récupération. Il y a une chaleur latente de fusion ainsi qu'une chaleur latente de cristallisation. Lorsque les cristaux de polymère fondent, ils doivent absorber la chaleur pour ce faire. Rappelez-vous que la fusion est une transition de premier ordre. Cela signifie que lorsque vous atteignez la température de fusion, la température du polymère n'augmentera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondu. Cela signifie que le petit réchauffeur sous le récipient à échantillon va devoir mettre beaucoup de chaleur dans le polymère afin de faire fondre les cristaux et de maintenir la température à la même vitesse que celle du récipient de référence. Ce flux de chaleur supplémentaire pendant la fusion apparaît comme un grand pic sur notre graphique DSC, comme ceci :  $153^\circ\text{C}$

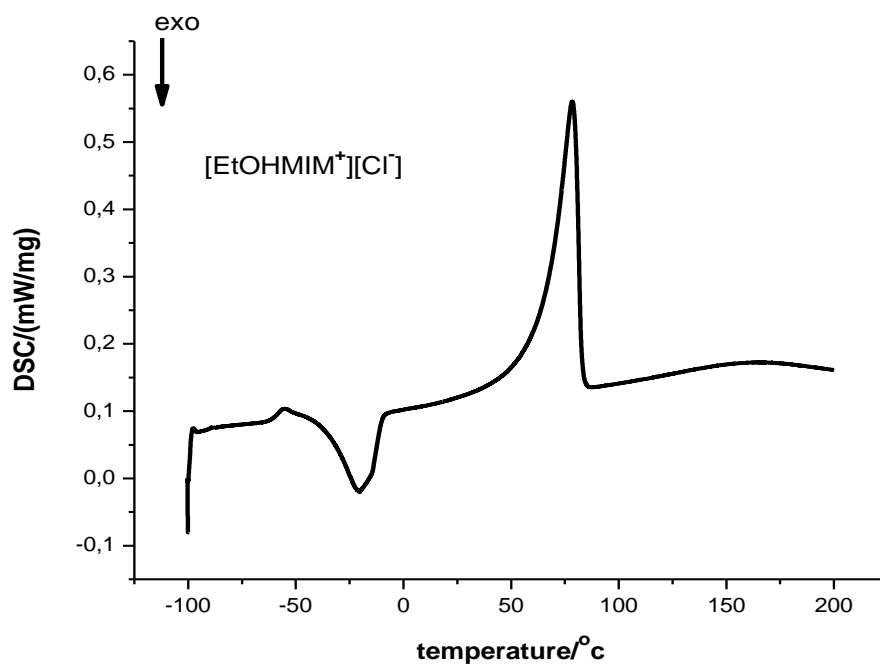


Fig.24.

On peut mesurer la chaleur latente de la fusion en mesurant la surface de ce pic. Et bien sûr, nous prenons habituellement la température au sommet du pic pour être la température de fusion du polymère,  $T_m$ . Parce que nous devons ajouter de l'énergie au polymère pour le faire fondre, nous appelons la fusion une transition endothermique

#### IV .5.2.Analyse thermogravimétrique (TGA)

Analyse thermomécanique Méthode de mesure du changement de poids d'un échantillon en fonction de température, en utilisant un équilibre sensible. Une certaine application de la TGA dans l'évaluation de la stabilité thermique et température de décomposition, durcissement dans des polymères de condensation, composition en copolymères et composition en copolymères polymères.

#### IV .5.3.Analyse thermomécanique

Cette technique mesure la réponse mécanique d'un polymère au fur et à mesure que la température change. Les mesures comprennent la dilatométrie, la déviation thermique, la torsion modulus, et le comportement stress-déformation.

**IV .5.3.1.Propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques les plus intéressantes sont la température de ramollissement des plastiques. Certaines mesures pour obtenir cette propriété sont :

- ✓ Utiliser un indenteur sous charge fixe pour pénétrer les plastiques,
- ✓ HDT,
- ✓ Analyse de la température de fusion des polymères sur les bâtonnets;
- ✓ Test de température de résistance zéro. Un autre essai est un essai d'inflammabilité pour obtenir le taux de combustion.

**CHAPITRE V. Différentes Applications des Polymères**

Après l'âge de la pierre, de bronze et du fer ; c'est l'âge des matières plastiques. Les polymères sont utilisés en tant que simples produits à usage domestique comme les sacs en plastiques ou en tant que composants optiques, électroniques et médicaux.

**V.1 .Les applications classiques des polymères:**

- ✓ Emballage
- ✓ Bâtiment et construction
- ✓ Electricité
- ✓ Automobile
- ✓ Sport et loisirs
- ✓ Agriculture
- ✓ Autres

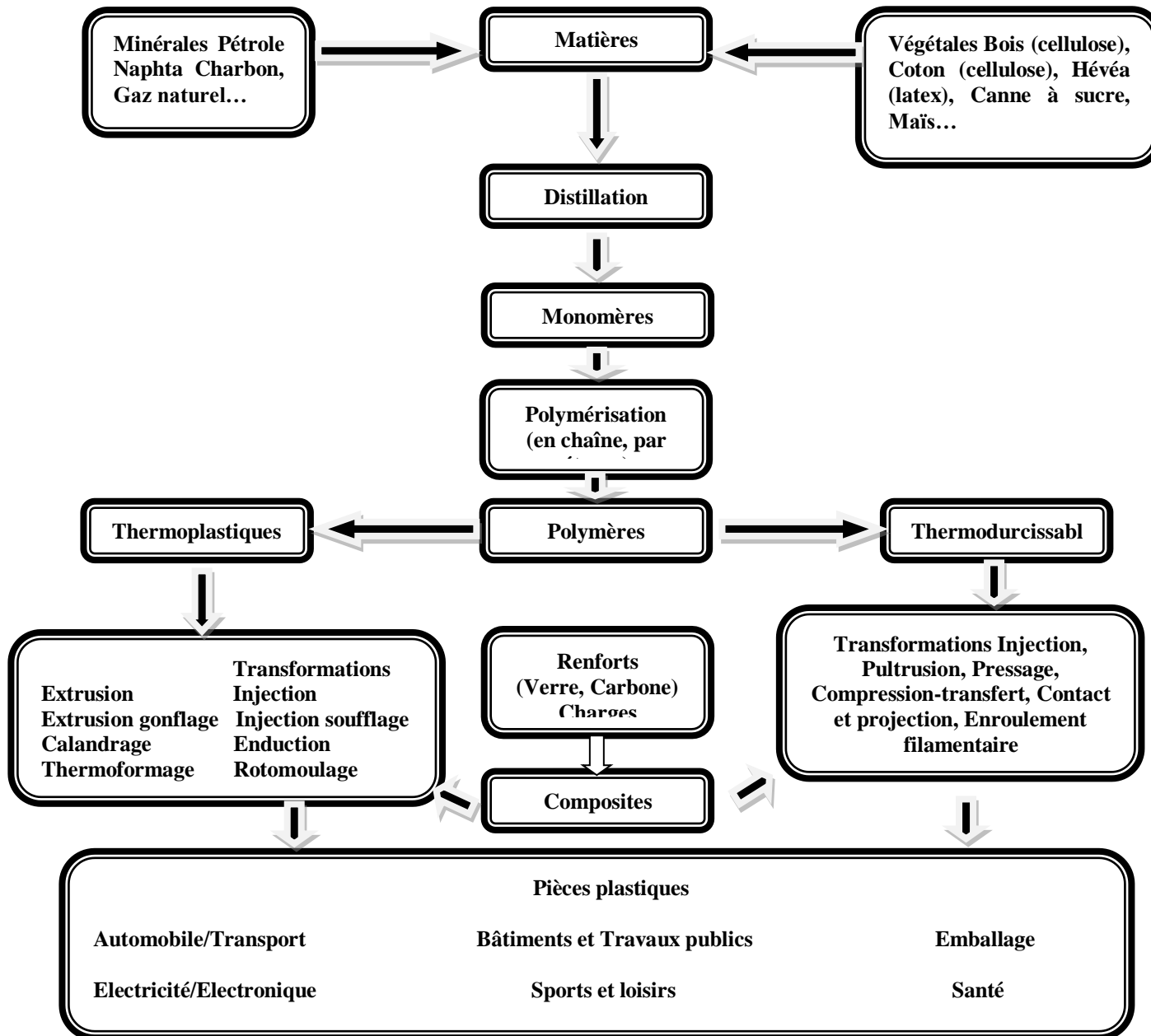


fig.25.

**V.2.Nouvelles applications**

Cette section des demandes de polymères sous Polymères est un bon moyen de publier tous les types d'applications liées aux matériaux polymères et à leurs composites.

Toutes sortes de polymères, qu'ils soient d'ingénierie classique ou nouvellement développés, du thermodurcissable et thermoplastique au vitrimère, sont inclus. Toutes les applications, du traditionnel au avancé, sont couvertes. La soumission des manuscrits n'est pas limitée aux domaines chauds suivants.

- Applications biomédicales des polymères
- Électronique flexible et extensible à base de polymère
- Polymères fonctionnels et leurs composites pour capteurs et actionneurs
- LED à base de polymère
- Membranes polymériques
- Matériaux polymères écologiques
- Textiles polymères fonctionnels
- Matériaux polymériques auto-cicatrisants
- Surfaces polymères fonctionnelles
- Applications des matériaux polymères et de leurs composites dans la production et le stockage d'énergie
- Impression 3D/4D de matériaux polymères et de leurs composites

### **V.2.1. Polymères conducteurs ioniques pour dispositifs électrochimiques**

Les niveaux croissants de pollution (en particulier dans les grandes villes), l'augmentation du coût du pétrole et le changement climatique poussent la communauté scientifique vers des solutions plus durables pour la conversion et le stockage de l'énergie. Des dispositifs comme les piles à combustible, les piles à débit redox et les électrolyseurs peuvent aider à réduire considérablement la quantité de gaz à effet de serre émis. Les polymères conducteurs ioniques sont des composants fondamentaux de ces dispositifs (protonique, anionique et amphotérique), qui exigent généralement une grande stabilité chimique et mécanique, une bonne performance et durabilité, une faible perméabilité aux réactifs et d'excellentes caractéristiques de poids, volume et densité de courant pour plusieurs applications, des systèmes mobiles aux systèmes automobiles et de cogénération. Malheureusement, le coût élevé des ionomères perfluorés et la faible stabilité des polymères anioniques en milieu alcalin, entre autres, limitent encore leur utilisation.



### V.2.2. Les polymères diélectriques

L'utilisation de polymères et de systèmes polymères pour leurs propriétés diélectriques ou non conductrices remonte à la fin du XIXe siècle, lorsque la recherche sur l'ingénierie électrique a commencé à s'intensifier et que les polymères naturels comme le papier et le bois étaient principalement utilisés comme systèmes isolants. Depuis, un grand nombre de polymères synthétiques et de polymères remplacent progressivement des technologies plus anciennes dans de nombreux domaines tels que l'énergie, les transports, l'électronique, ... soit sous forme de matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.

### V.2.3. Les polymères dans l'agriculture et la science alimentaire

Les matériaux polymères ont récemment suscité beaucoup d'intérêt de la part de l'industrie agro-alimentaire en raison de leur capacité à permettre la production efficace, durable et massive de denrées alimentaires, ainsi que leur conservation ultérieure, satisfaisant ainsi les exigences d'une planète aux ressources naturelles limitées et à une population croissante. À cet égard, en raison de leur facilité de traitement et de leur capacité à incorporer différents composés pour exercer des activités spécifiques, les polymères naturels et synthétiques peuvent être adaptés pour répondre à des besoins spécifiques.

**Références bibliographiques**

-COURS DE DECOUVERTE (POLYMERES) Dr F.Z.BENABIDU NIVERSITE  
Ferhat ABBAS SETIF-1

-PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES Basic Principles and Issues  
Second Edition S. F. SUN St. John's University Jamaica, New York

-L'actualité chimique février – mars 2012 / les fibres chimiques à usages textiles

-Des matériaux 3è / Baïlon, Dorlot / 978-2-553-00770-5

-Polymer Properties Database

-LibreTexts libraries (Chemistry LibreTexts)

-CHIMIE DES POLYMERES : Synthèses, Analyses et Applications MARREF  
Mohamed UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE FACULTE  
DE CHIMIE MOHAMED BOUDIAF D'ORAN (U.S.T.O)

-Généralités sur les polymères Julien PINAUD IUT Nîmes – SGM

-[https://www.mdpi.com/journal/polymers/sections/Polymer\\_Applications](https://www.mdpi.com/journal/polymers/sections/Polymer_Applications)

-Copyright © 2003 - 2021 [Polymer Science Learning Center](#)

-Tsegaye Gashaw Getnet ,OrcID,Milton E. Kayama ,Elidiane C. Rangel OrcID and  
Nilson C. Cruz , Thin Film Deposition by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier  
Discharges Containing Eugenol: Discharge and Coating Characterization

-Yudong Wang,Min Yang,Honggang Chen,Xiaopeng Zhao andJianbo Yin Dielectric  
Polarization and Electrorheological Response of Poly(ethylaniline)-Coated Reduced  
Graphene Oxide Nanoflakes with Different Reduction Degrees

-Jianghe Liu ,Sultan Ahmed OrcID,Zeba Khanam ,Ting Wang OrcID andShenhua Song  
, Ionic Liquid-Incorporated Zn-Ion Conducting Polymer Electrolyte Membranes

-Abdelaziz Nasr Moawed Bakr El-hoshoudy Submitted: Emulsion Polymerization  
Mechanism April 12th 2017Reviewed: November 2nd 2017Published: January 17th  
2018 DOI: 10.5772/intechopen.72143.

-Martina C. C. Pinto Jorge G. F. Santos Jr. Fabricio Machado José Carlos Pinto  
Suspension Polymerization Processes First published: 06 September 2013  
<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst597>.