

République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté des sciences
Département de chimie



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Physique et Chimie des matériaux

Présenté par :

Mr: KAHANE Amar
Mr: TIGRINE Youcef

Thème :

Etude des polymères synthétiques

Devant le jury composé de :

Mr MEZIANE Smail	MC classe A	UMMTO	Président
Mr REJEL Arezki	Docteur chargé de cours	UMMTO	Rapporteur
Mme DELLAH Saleha	MC classe A	UMMTO	Examinatrice
Mr KADOUCHE Slimane	MC classe B	UMMTO	Examineur

Soutenue le : 07 /07/ 2013

*A nos parents qui ont sacrifiés leurs vies pour
donner sens à la
notre.*

A nos sœurs

A nos frères

*A tous nos collègues et amis
pour leurs encouragements et leur soutien permanent
lors de ces années de travail.*

*on leurs exprime notre profonde sympathie et leurs
souhaite beaucoup de bien.*

Remerciements

Ce travail est réalisé au département chimie de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

On tient tout d'abord à remercier tout particulièrement Monsieur REJEL Arezki, Docteur chargé de cours, UMMTO, qui a encadré ce travail pendant notre formation. Il a su nous faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. On le remercie pour son attention, disponibilité et patience. On lui témoigne toute notre reconnaissance pour nous avoir guidé et prodigué des conseils durant ce travail. C'est grâce à vous Monsieur que nous avons pu découvrir l'univers des polymères et nous espérons que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer notre respectueuse considération. Merci encore, Monsieur.

Nous adressons également nos plus vifs remerciements à Monsieur MEZIANE Smail, maître de conférences, UMMTO, pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire de master.

Nous adressons nos respectueux remerciements à Madame DELLAH Saliha, maître de conférences UMMTO, et Monsieur KADOUCHE Slimane, maître de conférences, UMMTO, pour nous avoir fait l'honneur d'être membre du jury.

*La Matière est le mobile dans la
mesure où, comme tel, il peut être
l'objet d'expérience.*

*KANT (1786), Principe Métaphysique
de la science de la matière.*

Avant propos

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20ème siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci !

Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique. Bien que relativement récente, l'industrie des matières plastiques continue donc à représenter un domaine en pleine expansion avec une croissance moyenne annuelle, calculée sur ces 25 dernières années, de l'ordre de 7 %.

La production annuelle actuelle en polymère de synthèse s'élève à près de 220 millions de tonnes ! Même si de nombreux polymères industriels sont produits de nos jours, quatre grandes familles se distinguent en termes de capacité de production : ce sont les thermoplastiques de masse ou plastiques de commodité qui englobent les polyoléfines comme le polyéthylène (PE) le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). A eux seuls, ils représentent plus de la moitié de la production mondiale en polymères de synthèse.

Une partie considérable de ces polymères synthétiques est destinée au secteur de l'emballage qui représente près d'un quart de la consommation mondiale et même plus de 40 % de la consommation européenne ! Ces matières plastiques sont donc utilisées sur une période de temps très limitée et même extrêmement courte lorsqu'elle est ramenée à l'échelle de l'existence du matériau. En effet, ces matériaux de grande diffusion sont constitués de chaînes de polymères hydrocarbonées saturées et dès lors de très haute stabilité chimique, physique et biologique. Il convient dès lors de s'interroger sur le devenir de ces matériaux après leur utilisation.

C'est dans ce contexte que nous avons procédé à l'étude de ces matériaux. Dont l'objectif est l'étude théorique des polymères synthétiques. Ainsi un autre objectif considéré comme un sujet d'actualité, c'est l'étude de comportement de ces matériaux face aux rayonnements ionisants, et suivre leurs propriétés chimiques thermiques et mécanique pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du processus de modification et l'effet d'irradiation de ces matériaux. ..

Notre travail s'articule sur quatre chapitres :

On commence dans l'introduction, par la définition de produit chimique, et le matériau.

Le premier Chapitre, décrit quelques généralités sur les matériaux polymères, (définitions, origines de ces matériaux, structures, configurations, morphologies, propriétés mécanique, électrique et comportement thermiques)

Dans Le deuxième Chapitre, nous traiterons quelques techniques courantes de caractérisation des matériaux polymères.

On passe dans Le troisième Chapitre, à l'étude de quelques voies et techniques de synthèse des polymères suivi d'un exemple d'application.

Le quatrième Chapitre, est consacrée pour l'étude des polymères sous rayonnement. Dans ce chapitre, on va étudier les effets et les différents facteurs influençant sur l'irradiation des polymères ; (Fonctions chimiques, cristallinité, additifs et stabilisants), rayonnement (ions lourds, rayons gamma, faisceaux d'électrons), caractéristiques du rayonnement (débit de dose, dose, dépôt d'énergie), et l'environnement d'irradiation (vide, oxygène, température).

Et on termine par une conclusion ou nous présenterons quelques perspectives des matériaux polymères dans l'avenir.

Chapitre I :

Généralité sur les polymères

INTRODUCTION.....	1
I. Définitions.....	2
I.1 Monomère.....	2
I.2 Macromolécule	2
I.3 Polymère	2
II. Classification des polymères.....	3
II.1 Les éléments de squelette macromoléculaire	4
II.1.1 Les polymères inorganiques	4
II.1.2 Les polymères organiques	4
II.2 L'origine des macromolécules.....	4
II.2.1 Polymères naturels.....	4
II.2.2 Les polymères artificiels.....	4
II.2.3 Les polymères synthétiques.....	4
II.3 Les propriétés thermomécaniques	4
II.3.1 Les thermoplastiques	4
II.3.2 Les thermodurcissables.....	4
III. Synthèses des polymères	5
III.1 Polymérisation.....	5
III.2 Polymérisation par étapes.....	5
III.3 Polymérisation en chaîne	5
IV. Structures des polymères	5
IV.1. Structure de configurations	6
V. Propriétés des polymères.....	7
V.1. Propriétés électriques	7
V.2. Propriétés mécaniques	8
V.3.Comportement thermique des polymères.....	8
V.3.1 Température de transition vitreuse	9
V.3.2 Etat vitreux	10
V.3.3 Zone de transition.....	11

V.3.4 Zone caoutchoutique	11
V.3.5 Zone fluide	11
Références bibliographique.....	12

Produit chimique

Le produit chimique, naturel ou synthétique est un produit que la nature aurait été incapable de fabriquer de manière naturelle, On distingue les produits chimiques "naturels" des produits chimiques "de synthèse". Ce sont ces derniers, que l'on ne trouve pas dans la nature qui sont couramment appelés "produits chimiques". Ils ont été créés par la main de l'homme.

C'est vrai que les éléments de base proviennent de la nature, mais leur assemblage particulier sous forme de molécules nouvelles est le propre de la science des hommes. On ne trouvera jamais dans la nature, par exemple, des nanomatériaux ou des polychlorures de vinyle, parce que les lois naturelles de la chimie sont contraintes et détournées par quelques ingéniosités de l'intelligence humaine. Raison pour laquelle on distingue entre produit naturel et artificiel. Terme communément employé pour définir une solution, un solide ou un gaz, contenant un ou plusieurs composés chimiques, organiques ou non.

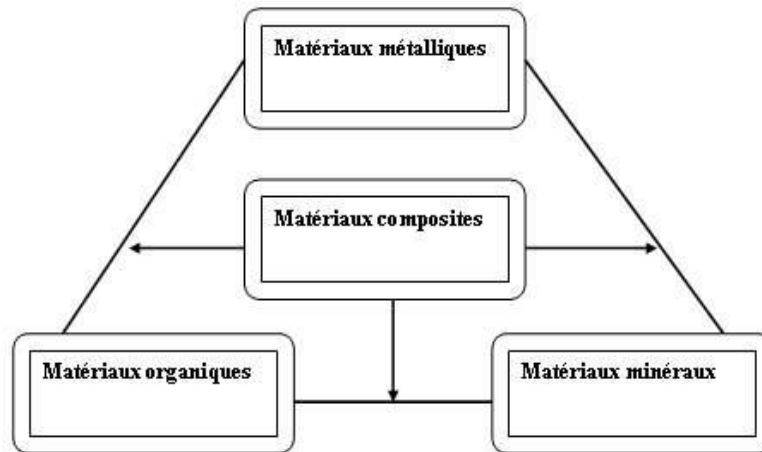
Un produit chimique, ou substance chimique (parfois appelée substance pure), est tout échantillon de matière de composition chimique définie et présentant des propriétés caractéristiques (couleur, odeur, densité, point de fusion, etc.), indépendamment de son origine. Il n'est pas toujours aisé de donner une définition précise d'une substance chimique. De manière générale, cette notion désigne un produit manufacturé (synthétisé) par l'Homme.

L'homme produit chaque année 400 millions de tonnes de produits chimiques. Le nombre de produits chimiques différents recensés dépassait 65 millions en 2009 (contre 18 millions en 2002). On estime qu'environ 11 000 nouvelles substances ont été créées par jour de 2002 à 2009. Plus de 85 000 substances chimiques sont disponibles dans le commerce, et sept nouvelles substances sont introduites chaque jour dans le commerce. La production mondiale annuelle de produits chimiques a également rapidement augmenté, passant d'environ un million de tonnes/an vers 1930 à plus de 300 millions de tonnes en 2009 en grande partie synthétisés à partir d'hydrocarbures fossiles[1].

Matériau

On appelle matériau toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large. Ce dernier est souvent une pièce d'un sous-ensemble. C'est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. La nature

chimique, la forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules, par exemple), l'état de surface des différentes matières premières, qui sont à la base des matériaux, leur confèrent des propriétés particulières. On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux :



Les grandes classes de matériaux. Les matériaux minéraux sont des roches, des céramiques ou des verres. Les matériaux métalliques sont des métaux ou des alliages de métaux.

En science des matériaux, par exemple, « matériau » est un terme générique employé dans le sens de matière, substance, produit, solide, corps, structure, liquide, fluide, échantillon, éprouvette, etc.

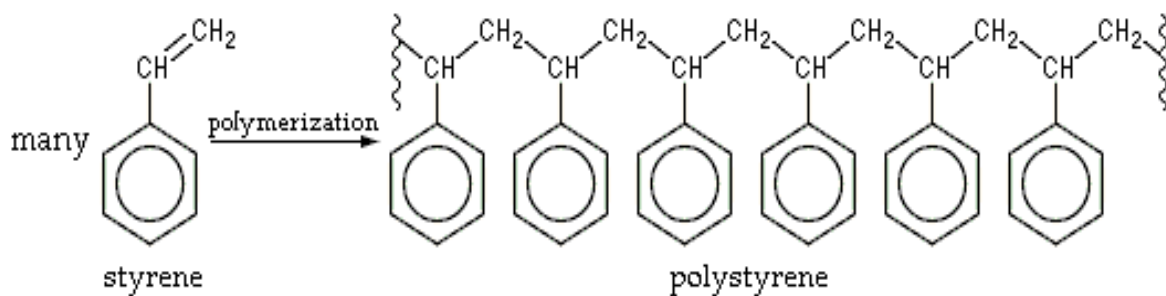
La classification de matériaux en solides, liquides, semi-solides, etc. est primitive et parfois non valable. En effet, en rhéologie, il est possible d'observer un comportement de type liquide dans un matériau solide et un comportement de type solide dans un matériau liquide (viscoélasticité, seuil d'écoulement) [2].

I. Définitions

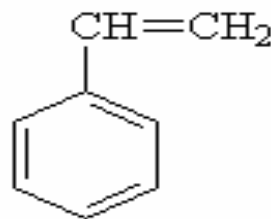
I.1 Monomère : molécules ou groupes de molécules dont l'assemblage covalent répété un grand nombre de fois forme une macromolécule.

I.2 Macromolécule : molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'un seul ou plusieurs types de monomères (ou motif de répétition), on l'appelle aussi chaîne macromoléculaire.

I.3 Polymère : matériau constitué par un ensemble de macromolécules



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant



Styrène

On appelle oligomère une macromolécule dont le degré de polymérisation est petit (2 à 20 monomère).

II. Classification des polymères

Les polymères sont classés selon :

II.1. Les éléments de squelette macromoléculaire

II.1.1 les polymères organiques, obtenus à partir des monomères carbonés.

II.1.2 Les polymères inorganiques, obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés de silicium, de l'aluminium,....etc.

II.2 L'origine des macromolécules

Les polymères peuvent être d'origines naturelles, artificielles ou synthétiques [3].

II.2.1 Polymères naturels : qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine), citons les protéines l'ADN, l'ARN.

II.2.2 Les polymères artificiels : résultent de la modification chimique effectuée sur les macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette. Exemple : modification de groupements fonctionnels de cellulose pour obtenir différents produits aux propriétés variées.

II.2.3 Les polymères synthétiques : totalement issus de génie de l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédentes, ils sont obtenus par la polymérisation de molécules monomères (PVC, polystyrène, polypropylène).

II.3. Les propriétés thermomécaniques

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

II.3.1. Les Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Sous l'action de la chaleur le polymère redevient malléable et peut être remis en forme. Exemple : PE, PVC, PP... [4].

II.3.2. Les Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles, exemple : résines phénol/formol [5].

II.3.3. Les Elastomères

Sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de

revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères [5].

III. Synthèses des polymères

La transformation des monomères en macromolécules est appelé polymérisation [6].

III.1 La Polymérisation

Désigne la réaction chimique ou le procédé par lequel des petites molécules (monomères) réagissent entre elles pour former des molécules de masse molaire plus élevées. Les deux procédés de base de la polymérisation sont les réactions de Polymérisation en chaîne et la polycondensation.

III.2 Polymérisation en chaîne

La formation des macromolécules précède par réaction entre le monomère et le site réactif d'une chaîne en croissance avec régénération d'un site réactif, suivant la nature de l'espace active on distingue la polymérisation radicalaire et ionique.

III.3 Polymérisation par étapes

La formation des molécules précède par réaction entre des monomères oligomère portant au moins deux groupes fonctionnels appartenant à deux molécules (monomères ou oligomère) différentes, c'est le cas de la polymérisation par condensation et par addition.

IV. Structures des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Les structures de ses macromolécules, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues. L'arrangement moléculaire joue un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [7].

IV.1 Structures du squelette macromoléculaire

IV.1.1 Polymères linaires

Les polymères linaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waal. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide [8].

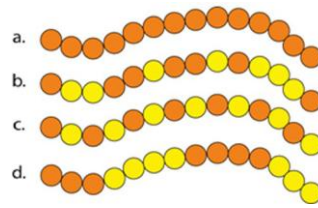


Figure I-1 : polymères linéaires

(a- homopolymère, b-copolymère statistique, c- copolymère alterné, d-copolymère séquencé)

IV.1.2 Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [9].

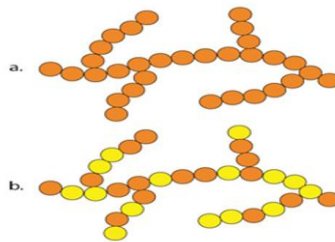


Figure I-2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

IV.1.3 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours de la polymérisation, et qui conduit à la formation d'un réseau [9].

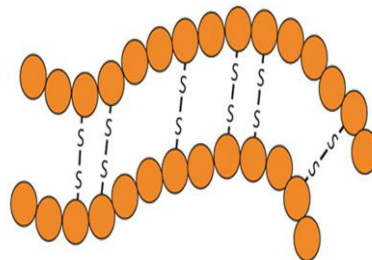


Figure I-3 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

IV.2 Structure de configurations

C'est la façon dont les atomes s'enchainent à l'intérieur d'un monomère ou entre quelques monomères. Pour les groupes ou atomes latéraux d'un polymère linéaire ou ramifié, on distingue plusieurs situations pour une même composition [10].

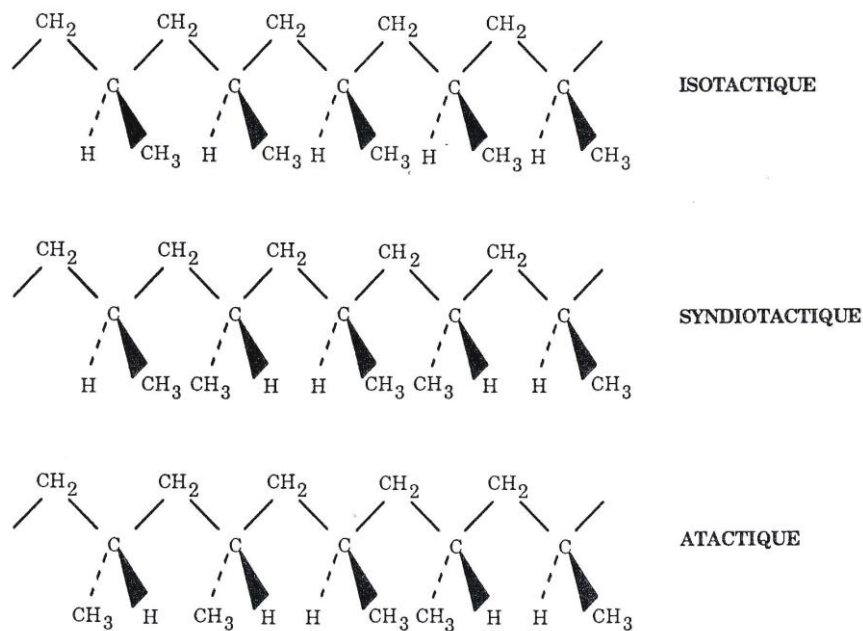


Figure I-4 : configuration de PMMA

V. Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

V.1 Propriétés électriques

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les

polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [11].

V.2 Propriétés mécaniques

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [12].

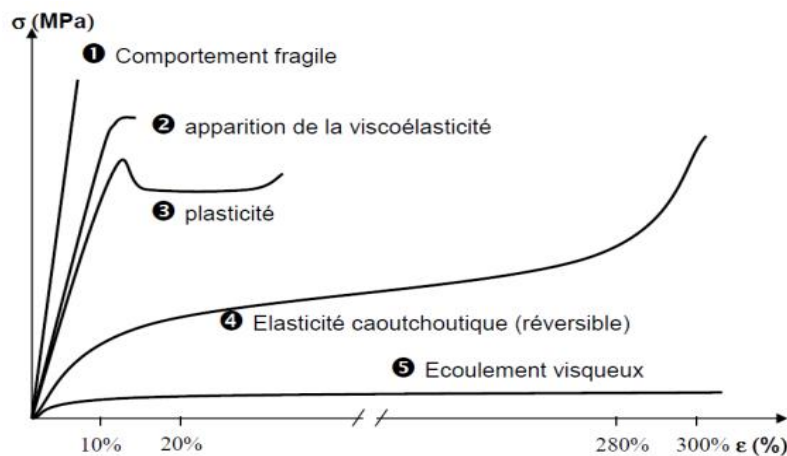


Figure I-3 : courbe schématique de traction

V.3 Comportement thermique des polymères

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température la plupart des polymères présentent un état vitreux, ils sont rigides. Lorsque la température augmente ils passent par un état vitreux : pour une plage spécifique de la température, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit, cette plage de température est appelée température de transition vitreuse noté **T_g**. À une température plus élevée le polymère passe à l'état caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état les forces de van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin lorsque l'on élève la température de polymère peu réticulé, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux,

correspondant au désenchevêtrement des chaînes. ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastique [13].

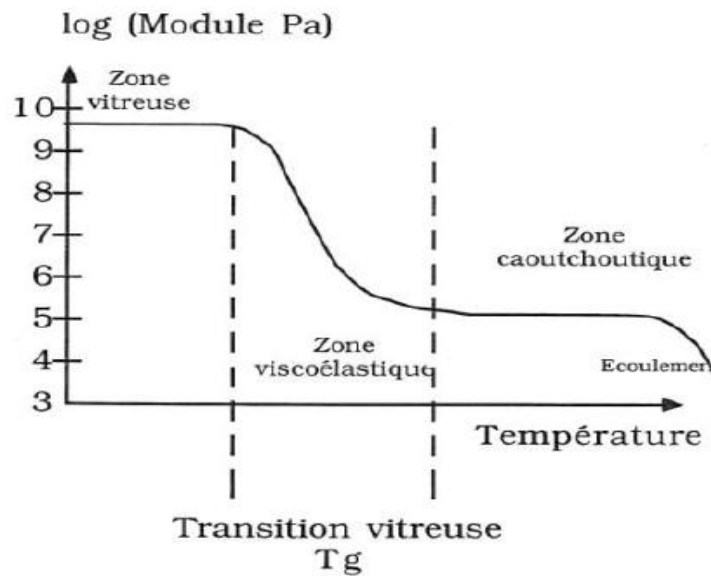


Figure I-4 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (macromolécules monodimensionnelles) [13]

V.3.1 Température de transition vitreuse

Pour la plus part des polymères il existe une température qui marque la frontière entre deux état fondamentaux ; état vitreux et état caoutchoutique.

Ce phénomène a été observé la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel).très rapidement a été constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastique .la transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin seul la parti amorphe concerné par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température [14].

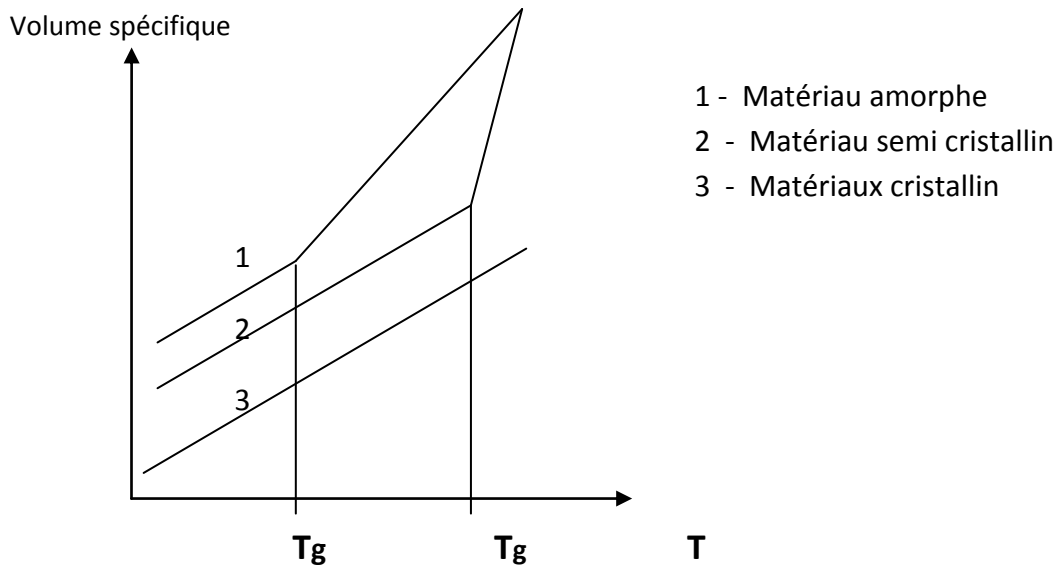


Figure I-5 : la courbe représente la variation de volume spécifique en fonction de température [14]

Pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche lorsque le polymère est totalement cristallin on ne remarque aucune variation de la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion, il n'y a pas donc de T_g pour ce type de problème.

V.3.2 Etat vitreux

A l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations sont donc faibles et le module de Young est élevé. La déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Le processus de déformation plastique peut être activé à température dite température de transition ductile/fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent de polymère lorsque 'il est vitreux viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité macroscopique plus au moins développée en fonction de la température et de la vitesse [15].

V.3.3 Zone de transition

La zone de transition, associée à la relaxation vitreuse ou zone viscoélastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne, devient possible. Le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif [15].

V.3.4 Zone caoutchoutique

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balais spontanément toutes ses conformations possible en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souple mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper-élastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus élastique cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grande déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent d'un semi cristallin, tel le PP, PE, peut être utilisé au dessous de sa transition vitreuse, tandis d'un amorphe, tel le PS, sera limiter à son plateau vitreux, pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler.

Un polymère semi cristallin reste donc visco élastique, avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique [15].

V.3.5 Zone fluide

La zone fluide apparaît quand le désenchevêtrement devient probable. Les chaînes apparaissent statiquement indépendante les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste visqueux élastique [15].

- [1] **Michael, F. Ashby.** Choix des matériaux en conception mécanique, Dunod.
- [2] **J.P. Bailon et J.M. Dorlot.** Méthodes de caractérisation des matériaux, chap1. 3^e éd Des matériaux.
- [3] **W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli.** Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux, t. 1, PPUR, 2002, 3^e éd., 520 p.
- [4] **M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim.** Documents de Plastics Europe France.
- [5] **mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm.**
- [6] **J.M. Haudin et B. Monasse.** Structure and morphologies of semicrystalline polymers, in A.M. Cunha and S. Fakirov (éditeurs). Structure Development During Polymer Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000). pp 47-67.
- [7] **Annecy – Philippe Galez.** Mesures Physiques, Polymères et composites 2011.
- [8] **I.H. Hall.** Structure of Crystalline Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, Barking (1984).
- [9] **H.G. Elias.** An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim (1997).
- [8] **Jean-Paul Bilon et Jean-Marie Dorlot.** Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechniques de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [9] **S.Degallai et B.Ilschner.** Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques 2007, première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [10] **S, degallaix et B, Ilschner.** Caractérisation expérimentale des matériaux, presspoly technique et universitaire remande.
- [11] **Michel Fontanille.** chimie et physico-chimie des polymeres (dunod)
- [12] **A.E. Woodward.** Atlas of Polymer Morphology, Hanser Publishers, Munich (1989).
- [13] **B, Lotz.** Structure cristalline des polymères, de la maille aux structures sur orientées, Kluwer Académique Publisher, Dordrecht (2000), 351-385.
- [14] **J, Rault.** Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins , Cépaduès-Editions, Toulouse (2002).
- [15] **J, M. Haudin.** Structures et morphologies des polymères semi-cristallins », in C. G'Sell et J.M. Haudin (éditeurs), Introduction à la mécanique des polymères, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1995) pp 97-115.

Chapitre II :**Comment caractérise-on un polymère ?**

I. Introduction	14
I.1 Les masses caractéristiques des polymères.....	15
I.1.1 La masse molaire moyenne en nombre.....	15
I.1.2 La masse moléculaire moyenne en poids.....	16
II. Chromatographie d'exclusion stérique(SEC)	16
II.1 Principe de la Chromatographie d'exclusion stérique.....	17
II.2 Exploitation des données de SEC.....	18
III. Techniques d'analyses spectroscopiques	20
III.1 Généralités sur la spectroscopie RMN	21
III.1.1 Un noyau dans un champ magnétique statique	21
III.1.2 Population et niveaux d'énergie.....	21
III.1.3 Quelques noyaux importants en RMN.....	22
III.2 Une expérience FT-RMN typique	22
III.2.1 Un spectre ¹ H RMN 90 MHz de l'acétate d'éthyle	22
III.3 Propriétés RMN importantes	23
III.3.1 Déplacement chimique.....	24
III.3.2 Les temps de relaxation (T1, T1p, T2)	25
III.4 Études RMN des polymères	27
III.4.1 Application de la RMN pour déterminer des structures configurationnelles.....	28
III.4.2 Etude de Tacticité du poly (méthacrylate de méthyle).....	29
III.4.3 Spectre du poly (méthacrylate de méthyle) Spectre RMN	29
La spectrométrie infrarouge (IRTF).....	33
La spectrométrie d'absorption UV-visible.....	33
La spectrométrie Raman.....	33
Références bibliographique.....	34

I. Introduction

Les substances macromoléculaires présentent, à de rares exceptions près, une hétérogénéité considérable de taille et de masse. On n'est plus en présence d'espèces moléculaires bien définies comme en chimie classique, mais de macromolécules qui se distinguent par leur degré de polymérisation, nombre de motifs élémentaires enchaînés entre eux. La grande variété de masse et de morphologie des polymères, ainsi que de nature des monomères dont ils sont constitués, permet d'obtenir des matériaux très divers ayant de larges domaines d'applications. La caractérisation de ces matériaux est essentielle pour prédire et élucider les propriétés et la morphologie des polymères.

Il n'existe pas une méthode unique donnant une réponse à toutes les questions structurales qu'on peut se poser concernant les polymères. Prenant un cas de polymères de type semicristallin ; ils possèdent une composition chimique, une structure particulière de la chaîne moléculaire, une masse molaire moyenne, une distribution des masses molaires, des zones amorphes et des zones cristallines avec des distributions propres, une orientation des molécules et une structure cristalline. C'est l'ensemble de ces facteurs qui déterminent les caractéristiques des polymères. et lorsqu'on en change un, on modifie les propriétés finales de manière imprévisible [16].

Dans ce chapitre nous traiterons de quelques techniques courantes, représentatives et complémentaire pour l'analyse des structures et les propriétés dynamiques des polymères.

I.1 Les masses caractéristiques des polymères

Généralement, dans les chaînes macromoléculaires on n'a pas le même degré de répétition ou de polymérisation dans chaque chaîne. C'est pour cela que la masse des polymères ne peut pas être définie strictement puisque un polymère est composé de chaînes de tailles différentes. Ainsi, la masse molaire des polymères est représentée par des masses moyennes caractéristiques.

La caractérisation d'un échantillon polymère nécessite donc, outre la connaissance des valeurs moyennes du degré de polymérisation et de la masse molaire, l'évaluation de l'homogénéité de la substance considérée, c'est-à-dire la détermination de la courbe de distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives. L'obtention de cette courbe nécessite [17]:

- la séparation de l'échantillon en fractions successives de masses molaires voisines (fractionnement)
- la détermination de la masse molaire de chaque fraction

La théorie statistique permet de définir plusieurs masses caractéristiques dont les plus importantes :

I.1.1 la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n)

Définie les caractéristiques des matériaux à l'état solide de même que son domaine d'utilisation (cires, huile..). Les mesures qui conduisent au nombre de molécules dans un échantillon permettent le calcul de la masse moyenne en nombre, \overline{M}_n .

La masse molaire moyenne en nombre est calculée en divisant la somme des valeurs des masses molaires individuelles par le nombre de molécules, mathématiquement elle est définie par [18]:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \overline{M}_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

I.1.2 la masse moléculaire moyenne en poids ($\overline{M_w}$)

Définie les caractéristiques des matériaux à l'état fondue, Contrairement à la masse moyenne en nombre, celle-ci identifie les longues chaînes macromoléculaires. C'est pour cela que la valeur de la masse moyenne en poids est supérieure à la masse moyenne en nombre [18].

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

La valeur $I = \frac{\overline{M_n}}{\overline{M_w}}$ donne une indication sur la largeur de la distribution, il est utilisé comme mesure de la polydispersion.

I : appelé indice de la poly dispersion, Ou (indice de la polymolécularité).

Une technique plus récente et beaucoup plus efficace permet, en plus du calcul de toutes les masses molaires moyennes, la détermination de la courbe de distribution des masses molaires. C'est la technique de chromatographie par perméation de gel (GPC) ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette technique a subi d'énormes améliorations et un développement très important dans les dernières années, tant au niveau de la précision qu'à celui de l'automatisation et de la rapidité des mesures.

II. Chromatographie d'exclusion stérique(SEC)

Appelée aussi chromatographie « par perméation de gel ».la méthode fondée sur l'utilisation d'une phase stationnaire qui être constituée soit d'un réseau tridimensionnel organique (qui, pénétré par un solvant, correspond à un gel), soit support inorganique (silice) [19].

II.1 Principe de la Chromatographie d'exclusion stérique

Une phase mobile liquide est injectée en tête de colonne en même temps que l'échantillon polymère en solution. Par l'action d'une pompe, le solvant passe à travers la colonne à une vitesse d'écoulement constante, engendrant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constitutives de l'échantillon

passent également à travers la colonne qui est, elle, remplie d'un matériau caractérisé par une distribution de pores et se présentant sous la forme de billes de polymère réticulé. Le principe de fonctionnement de SEC se comprend aisément à l'examen des figures suivantes :

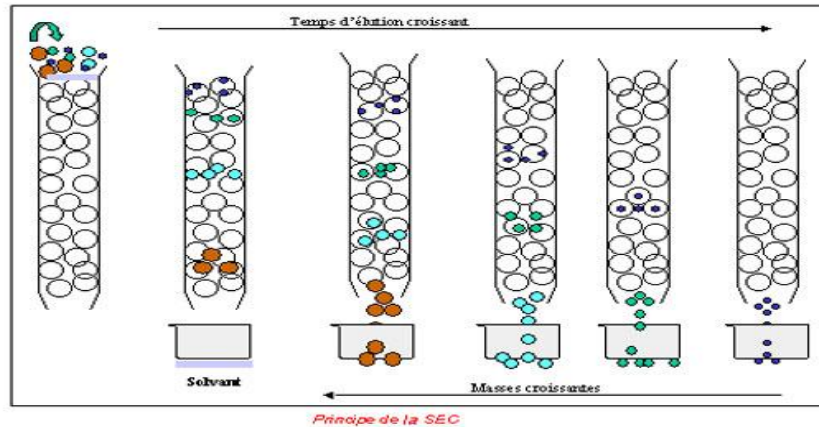


Figure II-1 : Représentation schématique des colonnes de SEC

En traversant la phase stationnaire, les macromolécules parcourent un chemin plus ou moins long selon leur aptitude à pénétrer les pores pendant leur parcours ; la distribution de taille des pores sert ainsi à révéler celle des macromolécules, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Quant aux macromolécules les plus grosses, leur volume peut les empêcher de pénétrer tel ou tel pore, voire les maintenir dans le volume interstitiel d'exclusion (V_0) de la colonne. La séparation des macromolécules a ainsi lieu entre V_i et V_p qui correspond à la somme du volume d'exclusion et de celui des pores. Les molécules les plus petites sont donc éluées à V_p . Le volume d'élution d'une macromolécule donnée est donc égal à [20] :

$$v_e = v_i + K_d * v_p$$

K_D : représentant la fraction des pores qui leur sont accessibles.

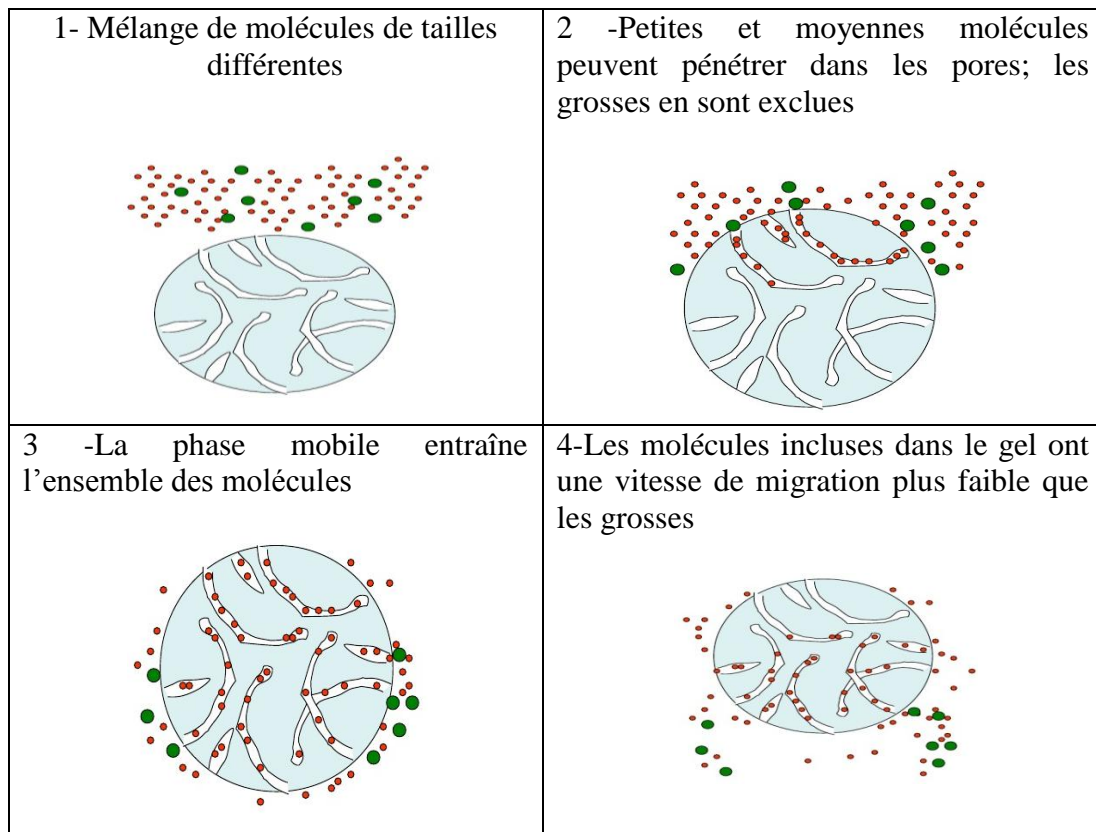


Figure II-2 : schéma explique les séparations des molécules selon leurs tailles

Volume d'élution

Les molécules éluées dans l'ordre inverse de leurs tailles (donc de leurs masses moléculaires).

➤ volume d'élution = V_e (ou volume de rétention V_r) = D (débit) x t (temps)

$$V_e = V_i + K_D \cdot V_p \quad \text{soit} \quad K_D = \frac{V_e - V_i}{V_p} = \frac{V_e - V_i}{V_m - V_i}$$

- V_i (ou V_0) = volume interstitiel = volume d'exclusion totale = volume de phase mobile à l'extérieur des grains de phase stationnaire
- V_p = volume de la phase stationnaire = volume des pores = volume de phase mobile à l'intérieur des grains de phase stationnaire
- V_m = volume mort = volume de phase mobile dans la colonne = $V_p + V_i$

II.2 Exploitation des données de SEC

Le premier niveau d'interprétation des données SEC est l'analyse de l'enregistrement des chromatogrammes sur un enregistreur potentiométrique. De nombreuses informations

peuvent être obtenues en regardant juste les pics de polymère qui sont l'image de la distribution des volumes hydrodynamiques.

À savoir la variation de la concentration en polymère dans l'éluant en fonction du volume d'élution, peut ensuite être utilisée pour construire la courbe de distribution des masses molaires de l'échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire d'établir, au préalable, la correspondance entre le volume ou le temps d'élution des chaînes polymères et leur masse molaire. Cette opération requiert l'établissement d'une courbe d'étalonnage qui tracée en reportant **le volume d'élution** d'échantillons étalon en fonction de leur **masse molaire** [21].

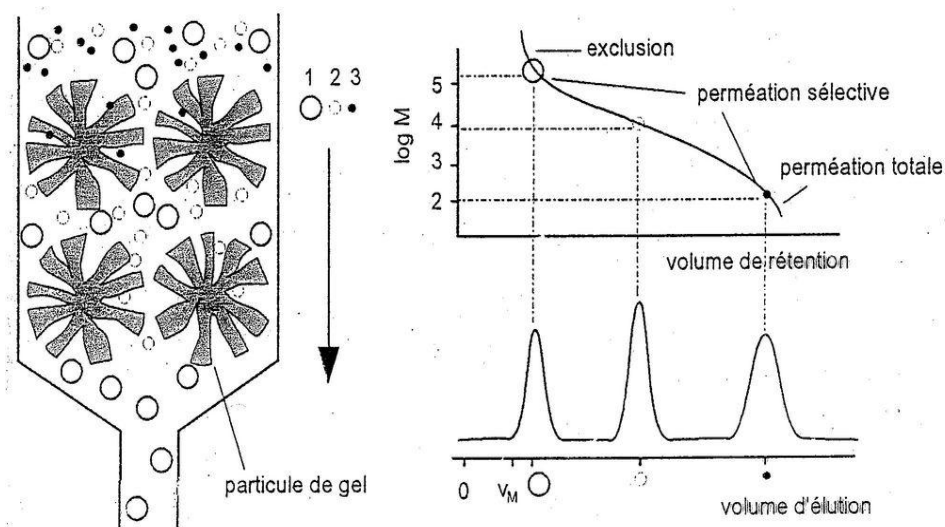


Figure II-3 : Schéma simplifié du principe de la chromatographie d'exclusion stérique [22]

Le chromatogramme représente la séparation de 3 polymères de tailles différentes en solution. Les molécules ayant le plus grand volume hydrodynamique (1) arrivent en tête, suivies des plus petites (2) puis (3).

III. Techniques d'analyses spectroscopiques

Les méthodes courantes de caractérisation des polymères solides sont basées sur les spectroscopies Infrarouge, UV-Visible, Raman, et RMN [23].

	Polymères linéaires ou ramifiés	Polymères réticulés
Information recherchée	Identification et quantification structure des polymères	Identification des groupements chimiques, cinétique, et mécanismes de polymérisation
Techniques spectroscopiques	<ul style="list-style-type: none"> ➤ RAMAN ➤ Infrarouge (IRTF) ➤ RMN liquide ou solide (1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}Si) 	<p><i>Avant le point de gel</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ RAMAN ➤ Infrarouge (IRTF) ➤ RMN liquide <p><i>Après le point de gel</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ RAMAN ➤ Infrarouge (IRTF) ➤ RMN solide (1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}Si)

Tableau II-1 : Les méthodes courantes de caractérisation des polymétries solides.

III.1 Généralités sur la spectroscopie RMN

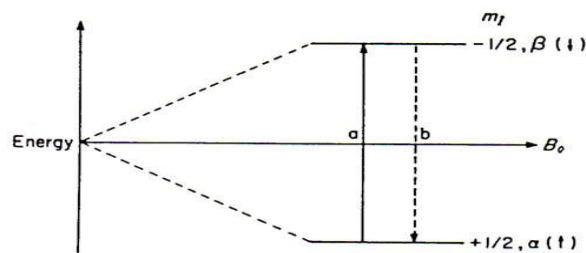
La résonance magnétique nucléaire (RMN) désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple 1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , $^{129}Xe...$), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance [24].

III.1.1 Un noyau dans un champ magnétique statique 25

Pour un noyau donné avec un spin I non nul, il existe 2I+1 orientations différentes du moment angulaire ou du dipôle magnétique dans un champ magnétique statique.

Nombre de niveaux Zeeman = 2I+1

Séparation entre les niveaux Zeeman ; $\Delta E = h\vartheta_0 = \frac{\mu\beta_0}{I}$, $\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi}$



III .1.2 Population et niveaux d'énergie

Une transition a lieu lorsque la fréquence d'irradiation correspond à la fréquence ω_0 (Fréquence de Larmor), caractéristique pour un noyau et un champ donné 26:

$$\omega_0 = \gamma\beta_0 \text{ (Fréquence de Larmor)} \quad , \quad \gamma \text{ constante gyromagnétique}$$

La distribution des orientations des dipôles nucléaires se fait selon deux directions, avec le champ (α) et contre le champ (β).

$$\text{Nombre total } N = N_\alpha + N_\beta \quad (N_\alpha > N_\beta)$$

III.1.3 Quelques noyaux importants en RMN [27]

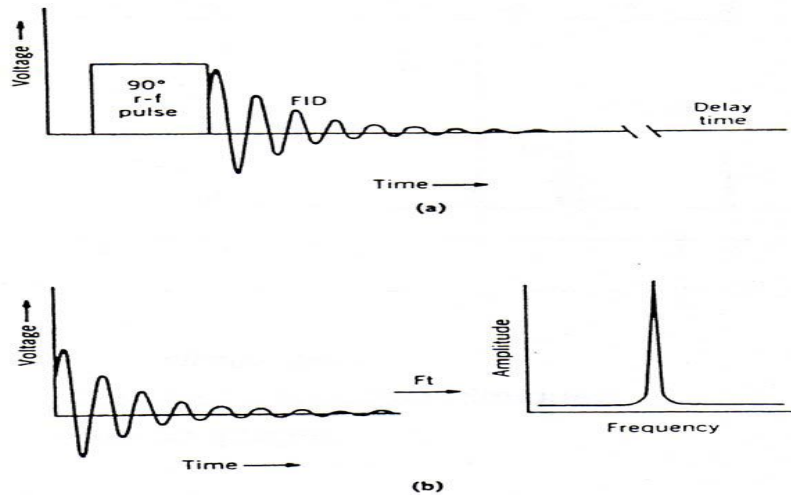
Nuclide	Spin I	Electric quadrupole moment [eQ] [10^{-28} m^2]	Natural abundance [%]	Relative sensitivity	Gyromagnetic ratio γ [$10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	NMR frequency [MHz] ($B_0 = 2.3488 \text{ T}$)
^1H	1/2	—	99.985	1.00	26.7519	100.00
^2H	1	2.87×10^{-3}	0.015	9.65×10^{-3}	4.1066	15.351
^3H	1/2	—	—	1.21	28.5350	106.664
^6Li	1	-6.4×10^{-4}	7.42	8.5×10^{-3}	3.9371	14.716
^{10}B	3	8.5×10^{-2}	19.58	1.99×10^{-2}	2.8747	10.746
^{11}B	3/2	4.1×10^{-2}	80.42	0.17	8.5847	32.084
^{12}C	0	—	98.9	—	—	—
^{13}C	1/2	—	1.108	1.59×10^{-2}	6.7283	25.144
^{14}N	1	1.67×10^{-2}	99.63	1.01×10^{-3}	1.9338	7.224
^{15}N	1/2	—	0.37	1.04×10^{-3}	-2.7126	10.133
^{16}O	0	—	99.96	—	—	—
^{17}O	5/2	-2.6×10^{-2}	0.037	2.91×10^{-2}	-3.6280	13.557
^{19}F	1/2	—	100	0.83	25.1815	94.077
^{23}Na	3/2	0.1	100	9.25×10^{-2}	7.0704	26.451
^{25}Mg	5/2	0.22	10.13	2.67×10^{-3}	-1.6389	6.1195
^{29}Si	1/2	—	4.70	7.84×10^{-3}	-5.3190	19.865
^{31}P	1/2	—	100	6.63×10^{-2}	10.8394	40.481
^{39}K	3/2	5.5×10^{-2}	93.1	5.08×10^{-4}	1.2499	4.667
^{43}Ca	7/2	-5.0×10^{-2}	0.145	6.40×10^{-3}	-1.8028	6.728
^{57}Fe	1/2	—	2.19	3.37×10^{-5}	0.8687	3.231
^{59}Co	7/2	0.42	100	0.28	6.3015	23.614
^{119}Sn	1/2	—	8.58	5.18×10^{-2}	-10.0318	37.272
^{133}Cs	7/2	-3.0×10^{-3}	100	4.74×10^{-2}	3.5339	13.117
^{195}Pt	1/2	—	33.8	9.94×10^{-3}	5.8383	21.499

Tableau I-2, le tableau offre quelques noyaux important en RMN

III.2 Une expérience FT-RMN typique [27]

Pour observer les transitions RMN dans un échantillon analytique, la façon la plus simple pour atteindre les conditions de résonance revient à varier la fréquence d'irradiation (ν) en maintenant la densité du flux magnétique constante (frequency sweep method) ou vice-versa (field sweep method). Ces deux méthodes s'avèrent adéquates pour mesurer les spectres de noyaux sensibles tels que ^1H , ^{19}F , ^{31}P qui ont tous des spins de $1/2$ et des grands moments magnétiques.

Cette méthode fut remplacée par la méthode dite pulsée qui comprend une Impulsion, une Acquisition suivie d'une Transformée de Fourier :



III.2.2 Un spectre ^1H RMN 90 MHz de l'acétate d'éthyle

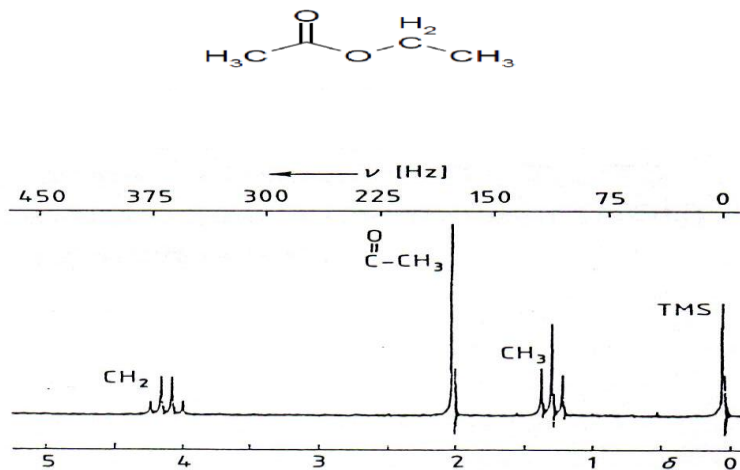


Figure II-: Spectre ^1H RMN de l'acétate d'éthyle

Sur ce spectre, il est important de noter les déplacements chimiques ainsi que les couplages dipolaires.

III.3 Propriétés RMN importantes [27]

- Le déplacement chimique (δ)
- La constante de couplage dipolaire (J)
- Les temps de relaxation (T_1 , T_{1p} , T_2)

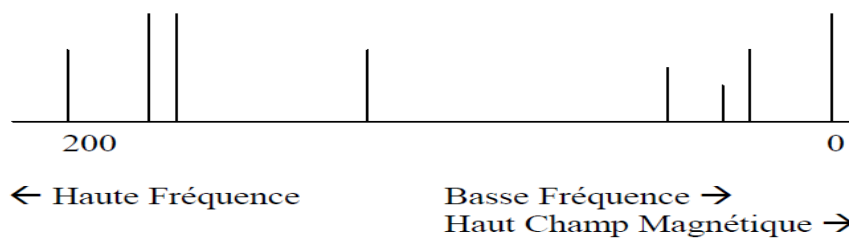
III.3.1 Déplacement chimique

On exprime les fréquences de résonances en se servant d'une grandeur empirique appelée déplacement chimique δ , qui exprime la différence relative entre la fréquence de résonance de l'atome étudié ν , et celle d'un noyau de référence.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Échantillon}} - \nu_{\text{Référence}}}{\nu_{\text{Oscillateur}}} \times 10^6 \quad (\text{ppm})$$

Le déplacement chimique (en ppm) dépend du choix de référence tétraméthylsilane (habituellement le TMS), de la concentration de l'échantillon, du choix de solvant et de la température.

Échelle de déplacement chimique en RMN ^{13}C



Déplacements chimiques pour divers noyaux

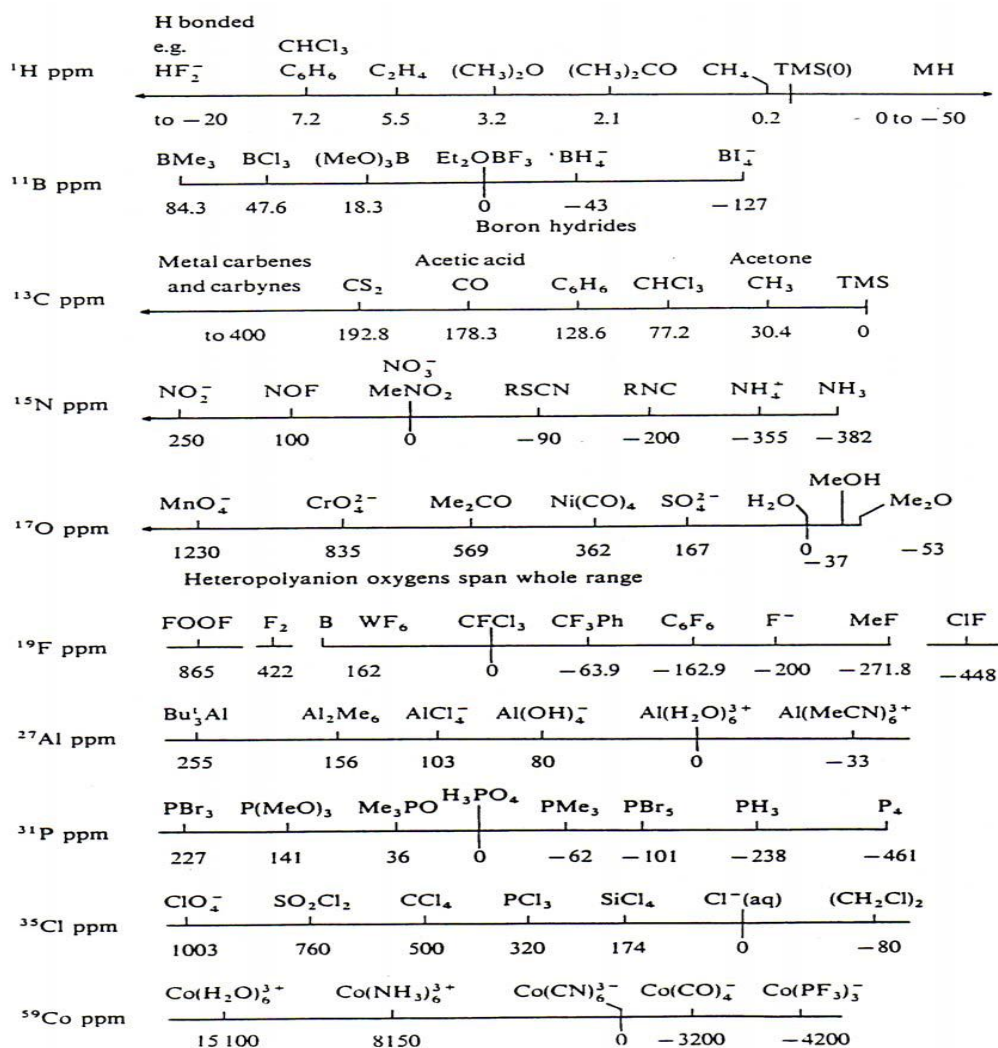
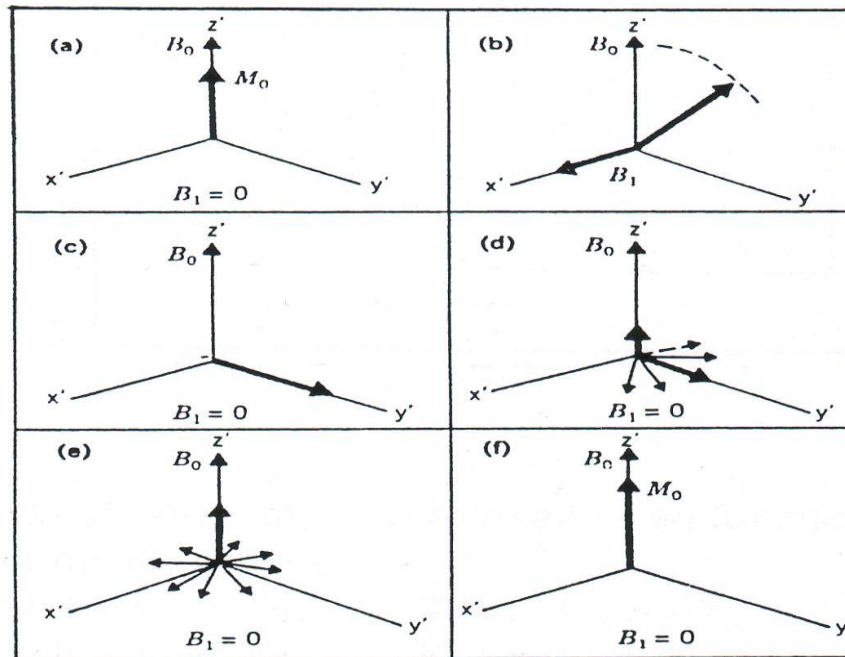


Tableau II-3 : les déplacements chimiques pour divers noyaux

III.3.2 Relaxation

➤ Les spins avant et après une impulsion de 90°

- T1 : Temps de relaxation longitudinale (spin-réseau)
- T2 : Temps de relaxation transversale (spin-spin)



La composante du vecteur aimantation dans le plan xy diminue pour deux raisons. Celles-ci reflètent le fait que les spins nucléaires ne sont pas en équilibre thermique avec leur environnement (car dans ce cas, M serait parallèle à z). Le retour à l'équilibre est le phénomène que l'on appelle **relaxation de spin**.

- **Temps de relaxation longitudinale T1 (spin-réseau)**

L'effet d'une impulsion à 180° , que l'on peut représenter comme un basculement du vecteur aimantation de la direction de l'axe z vers la direction opposée. C'est –à-dire que l'impulsion à 180° produit une inversion de population de système de spin, qui possède maintenant davantage de spins β que de spins α . Après l'impulsion, les populations reviennent à leurs d'équilibre thermique suivant une loi exponentielle. En même temps la composante z de l'aimantation revient à sa valeur d'équilibre M_0 avec une constante de temps, dite **Temps de relaxation longitudinale T1**.

$$M_z(t) - M_0 \propto e^{-t/T_1}$$

- **Temps de relaxation transversale (spin-spin) T2**

Un second aspect de la relaxation de spin est le déploiement en éventail des spins dans le plan xy quand leurs vitesses de précession sont différentes. Le vecteur aimantation est grand lorsque tous les spins sont regroupés immédiatement après une impulsion à 90° . Ce regroupement ordonné des spins n'est toutefois pas en équilibre et, même s'il n'y avait pas de relaxation spin réseau, on pourrait penser que les spins individuels vont s'établir jusqu'à être

uniformément répartis selon tous les angles possibles autour de l'axe z. A ce stade, la composante dans le plan du vecteur aimantation serait nulle. La réorientation aléatoire des directions de spins suit une loi exponentielle avec une constante de temps appelée, Temps de relaxation transversale T2 :

$$M_y(t) \propto M_0 e^{-t/T_2}$$

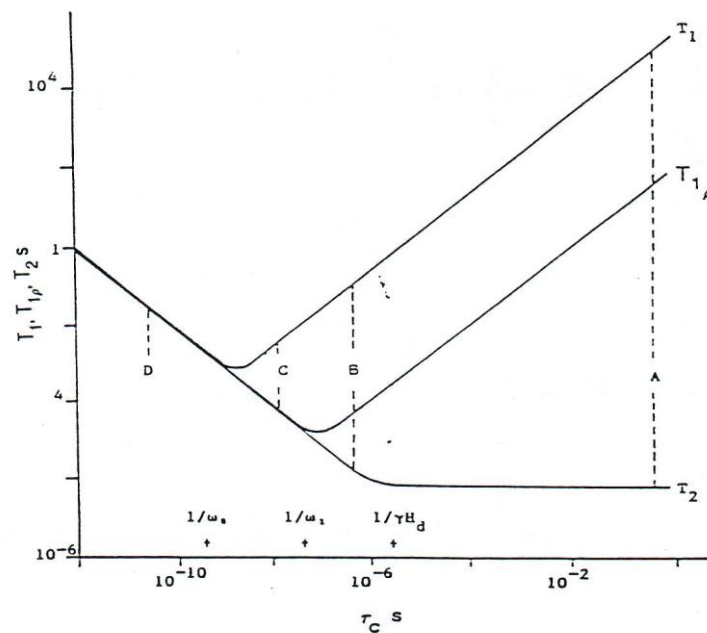


Figure II-4 : La dépendance du temps de relaxation en fonction du temps de corrélation Moléculaire τ_c

- A : Solides raides : $T_1 \gg T_{1\rho} \gg T_2$
- B : Solides mous : $T_1 \gg T_{1\rho} > T_2$
- C : Liquides visqueux : $T_1 > T_{1\rho} = T_2$
- D : Liquides fluides : $T_1 = T_{1\rho} = T_2$

III.4 Études RMN des polymères

La RMN des solides permet d'étudier des substances amorphes ou faiblement cristallines telles que les polymères naturels ou synthétiques insolubles. C'est une technique destinée à l'étude d'échantillons hétérogènes très variés tels que les supports solides pour la synthèse organiques ou les sols pour une caractérisation environnementale.

La principale difficulté pour appliquer la RMN aux solides réside dans la faible résolution inhérente aux échantillons solides. Il y a néanmoins de bonnes raisons pour chercher à surmonter ces difficultés. Par ailleurs, de nombreuses espèces sont intrinsèquement intéressantes sous forme solide, et il est important de connaître leur dynamique.

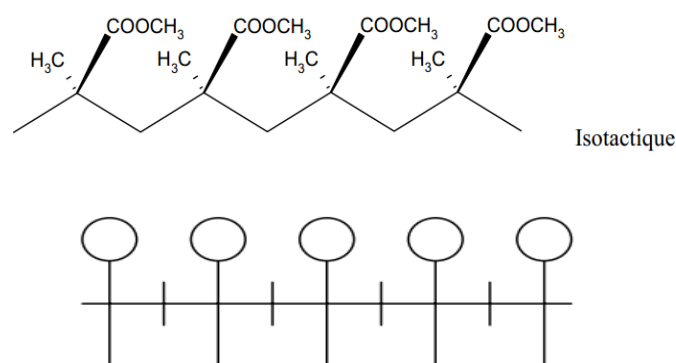
A cet égard, Les polymères synthétiques sont particulièrement intéressants ; on peut tirer un grand nombre d'information relative à l'organisation des molécules, à leurs conformations et aux mouvements des différentes parties de la chaîne macromoléculaire, étudier la structure à l'état solide, composition chimique, Masse Molaire moyenne (oligomères), l'étude de mouvement dynamique des chaînes (*Mouvement local, Mobilité, Transition thermique*), Interaction avec d'autres molécules (*Association, Miscibilité, Séparation de phases*), diffusion (*Propriétés de, transport, Déplacement moléculaire*), microscopie (*Distribution moléculaire, Structure des matériaux*).

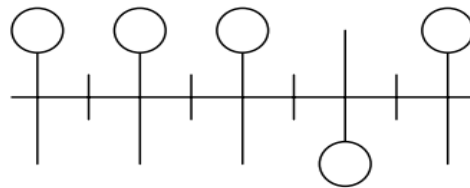
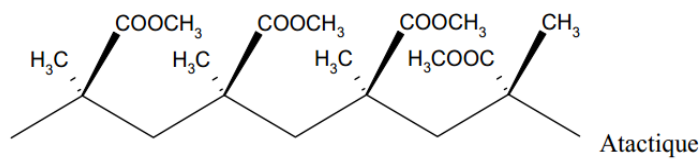
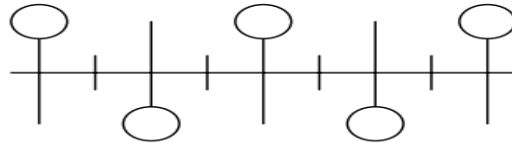
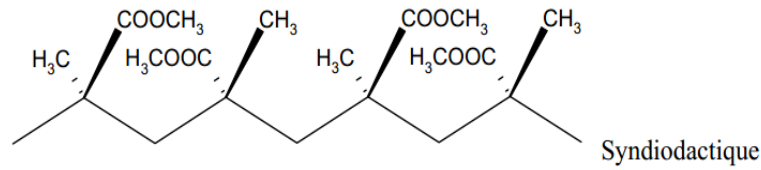
Ce genre d'information est d'une importance cruciale pour l'interprétation des propriétés globales d'un polymère en fonction de ses caractéristiques moléculaires, La technique de RMN de l'état solide permet de résoudre certains problèmes structuraux impossibles à aborder en diffraction par rayons X [27].

III.4.1 Application de la RMN pour déterminer des structures configurationnelles

La caractérisation de l'activité optique et celle de l'isomérisie géométrique mettent en œuvre les méthodes conventionnelles utilisées par la chimie organique. La caractérisation de la tacticité fait appel, presque exclusivement, à la spectrométrie de RMN

Etude de tacticité du poly (méthacrylate de méthyle)





III.4.2 Spectroscopie RMN dans l'étude de la tacticité des polymères [28]

La spectroscopie RMN de ^1H et du ^{13}C (pour tétrades et pentades) est beaucoup utilisée dans l'étude de la stéréo-régularité des polymères. Les déplacements chimiques observés sur des spectres permettent de déterminer la configuration des monomères consécutifs dans une séquence allant jusqu'à 7 unités de répétition.

Les résultats sont utilisés pour déterminer la probabilité Bernouilliene d'avoir un monomère de la même configuration (m) que le dernier sur la chaîne (Pm).

Configuration	Probabilité
m, méso	P_m
r, racémique	$1 - P_m$
mm, isotactique	P_m^2
rr, syndiotactique	$(1 - P_m)^2$
mr, hétérotactique	$2P_m (1 - P_m)$

On peut vérifier si la probabilité (P_m) est indépendante de la configuration de la chaîne en propagation.

P_m est calculé par le rapport des aires sous les signaux RMN

Exemple :

$$S_m / S_{mm} = 2(1 - P_m) / P_m$$

Exemple ; PMMA est principalement syndiotactique $P_m = 0,24$

α -Substituent			β -CH ₂		
Designation	Projection	Bernoullian probability	Designation	Projection	Bernoullian probability
triad	isotactic, <i>mm</i> (<i>i</i>)	P_m^2	diad	meso, <i>m</i>	P_m
	heterotactic, <i>mr</i> (<i>h</i>)	$2P_m(1 - P_m)$		racemic, <i>r</i>	$(1 - P_m)$
	syndiotactic, <i>rr</i> (<i>s</i>)	$(1 - P_m)^2$	tetrad	<i>mmm</i>	P_m^3
pentad	<i>mmmm</i> (isotactic)	P_m^4		<i>mnr</i>	$2P_m^2(1 - P_m)$
	<i>mmmr</i>	$2P_m^3(1 - P_m)$		<i>rmr</i>	$P_m(1 - P_m)^2$
	<i>rmmr</i>	$P_m^2(1 - P_m)^2$	<i>mrn</i>	$P_m^2(1 - P_m)$	
	<i>mmrm</i>	$2P_m^3(1 - P_m)$	<i>rrm</i>	$2P_m(1 - P_m)^2$	
	<i>mmrr</i>	$2P_m^2(1 - P_m)^2$	<i>rrr</i>	$(1 - P_m)^3$	
	<i>rmrm</i> (heterotactic)	$2P_m^2(1 - P_m)^2$			
	<i>rmrr</i>	$2P_m(1 - P_m)^3$			
	<i>mrrm</i>	$P_m^2(1 - P_m)^2$			
	<i>rrrm</i>	$2P_m(1 - P_m)^3$			
	<i>rrrr</i> (syndiotactic)	$(1 - P_m)^4$			

Tableau II- : Diad, triad, tetrad, et pentad séquences

III.4.3 spectre du poly (méthacrylate de méthyle) Spectre RMN

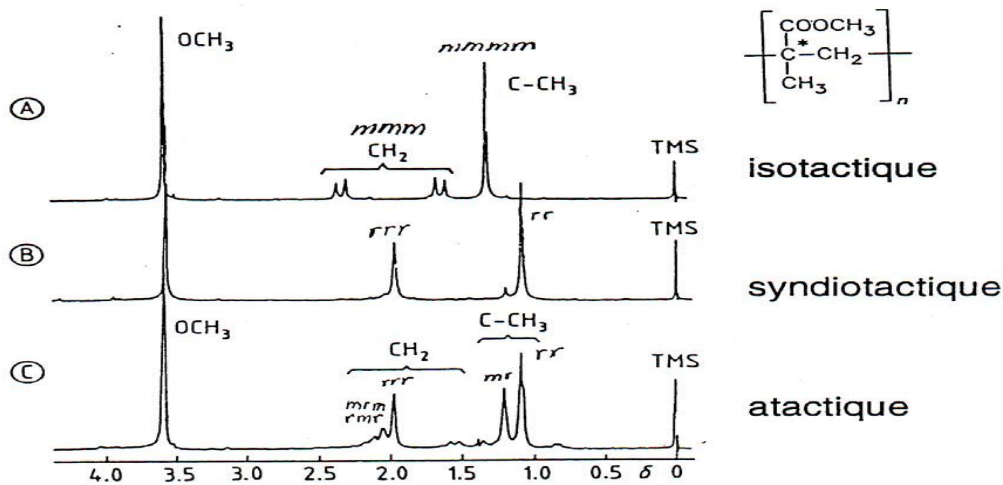


Figure II-5 : Spectre RMN représente la Tacticité du poly (méthacrylate de méthyle)

La spectrométrie infrarouge

Est devenue une technique d'analyse de routine dans de très nombreux laboratoires industriels. C'est une spectroscopie moléculaire de nature vibrationnelle. Elle permet, en détectant la présence ou l'absence de groupes d'atomes, d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures et microstructures; elle permet d'effectuer des études qualitatives (nature des molécules) et quantitatives (concentration en polymère dans un mélange ou un copolymère, concentration en additif ou impureté dans le matériau) [29].

La spectrométrie d'absorption UV-visible

Est couramment appliquée en analyse organique. C'est une technique d'utilisation relativement simple qui permet une analyse efficace de nombreux adjuvants dans les polymères. La méthode fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [29].

La spectrométrie Raman

Apparaît dans de nombreux cas, comme une technique très performante d'analyse qualitative ou quantitative complémentaire de la spectrométrie infrarouge. C'est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière

monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion [29].

- [16] **B.Belaabed.** Caractérisation des mélanges PVC /PMMA. Mémoire de magister, EMP (2002)
- [17] **Cahier de Travaux Pratiques - Fascicule III** : Caractérisation des Polymères à l'état solide- GFP - Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire- Groupe Français d'études et d'applications des Polymères
- [18] **R DETERRE et G FROYER.** Introduction aux matériaux polymères- avoisier
- [19] **Michel Fontanille.** Chimie et physico-chimie des polymères .Dunod.
- [20] **C. Ladavière, C. Chaix et Ch Pichot** .Système macromoléculaire et Immuno-virologie Humaine UMR.
- [21] **S,degallaix et B.Ilschner.** Caractérisation expérimentale des matériaux, press polytechnique et universitaire. Remande
- [22] Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire - Groupe Français d'études et d'applications des Polymères
- [23] Magazine innovation de la science. free encyclopidia .
- [24] Techniques d'ingénieurs.
- [25] **H. Günther.** La spectroscopie de RMN, Masson .Paris . 1993.
- [26] **F.A. Bovey et L.W. Jelinski.** Nuclear Magnetic Resonance. in Encyclopedia.
- [27] Annual Reports on NMR Spectroscopy. Academic Press.
- [28] **K. Schmidt-Rohr et H.W. Spiess** . Multidimensional Solid State NMR and Polymers, Academic Press. Toronto .1994.
- [29] **.L. Koenig** . Spectroscopy of Polymers, American Chemical Society, Washington D.C,1992.

Chapitre III :**Les méthodes chimiques de polymérisation**

I. Introduction	36
II. Polymérisation en chaîne	37
II.1 La polymérisation radicalaire	38
II.1.2 Polymérisation du méthacrylate de méthyle en émulsion sans charge	39
II.2 La polymérisation anionique	42
II.3 La polymérisation cationique	42
III. Polycondensation	42
IV. Techniques de polymérisation	43
IV.1 La Polymérisation en émulsion	43
V. Conclusion.....	44
V.1 Le tableau rassemble quelques éléments de comparaison des diverses méthodes.....	45
V.2 tableau indique les diverses techniques utilisées pour la synthèse des polymères les plus courants	46
Références bibliographique.....	47

I. Introduction

La création de polymères peut résulter soit de la modification chimique de systèmes macromoléculaires existants, soit de la transformation de molécules simples (appelées « monomères » ou « molécules monomères ») en macromolécules. Cette dernière transformation est désignée par « polymérisation » et peut faire appel à des processus simples de la chimie organique ou bien à des réactions en chaîne dont les exigences et le traitement cinétique sont très différents. Bien qu'il existe de nombreuses variantes des réactions de synthèse des polymères, on peut les ramener à deux grandes catégories :

- les réactions de polymérisation en chaîne
- les réactions de polycondensation

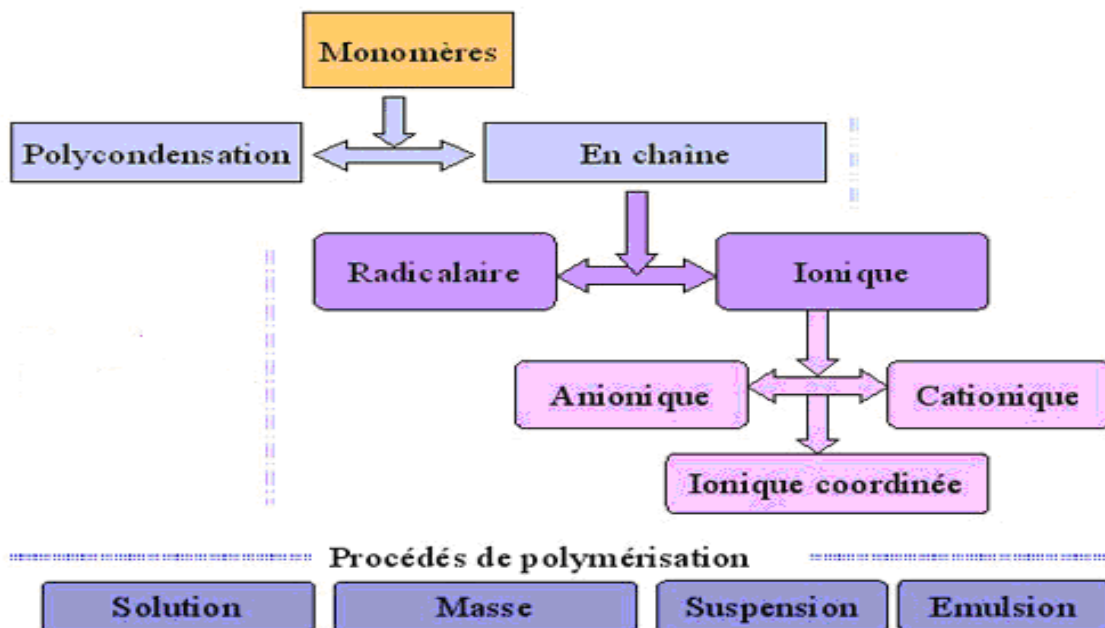


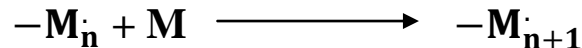
Figure III-1 : Voies, types et procédés de polymérisation [30]

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)).

II. Polymérisation en chaîne

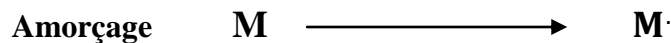
Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire [31].

On peut la schématiser par :

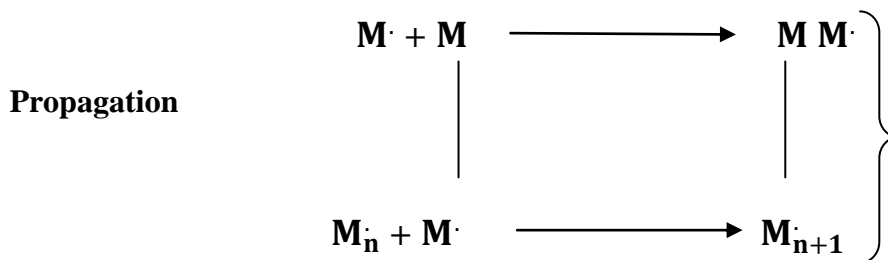


La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la *réaction d'amorçage* proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites *réactions de propagations*. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite *réaction de terminaison* [32].

- Création de centre actif sur une molécule de monomère

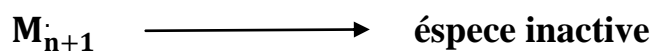


- Etape, au cours de laquelle une molécule de monomère réagit sur un centre actif, par addition, en régénérant un nouveau centre actif, permettant ainsi la croissance



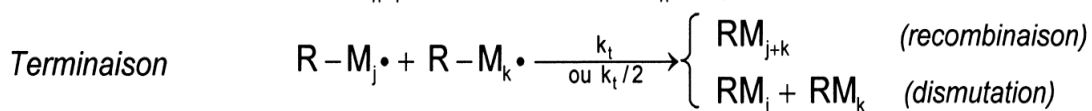
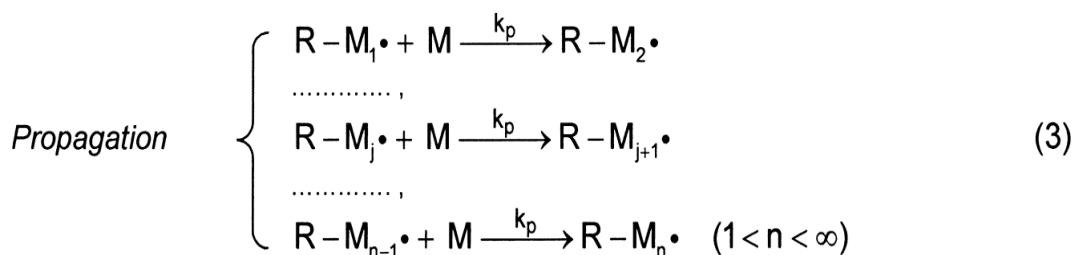
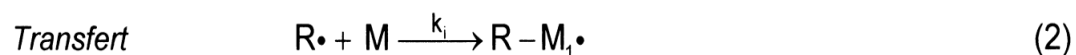
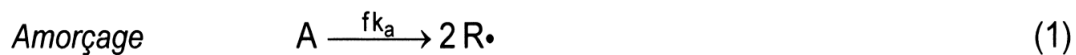
- Étape d'arrêt de la chaîne, détruisant les centres actifs.

Terminaison



II.1 La polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, fait intervenir comme espèce réactive $R\cdot$ appelée *radical libre*. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre [33], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.



A est l'amorceur, M le monomère, les $R\cdot$ sont les radicaux générés par la décomposition de l'amorceur et les $R-M_j\cdot$ ($J=1,2,\dots,n$) sont les intermédiaires réactionnels formés lors de la croissance des chaînes de polymère (ils sont supposé avoir la même réactivité). Le facteur d'efficacité f de l'amorceur représente la fraction des $R\cdot$ qui servent réellement à amorcer la polymérisation. La constante de vitesse K_a, K_i, K_p et K_t sont relative aux diverses réaction, toutes étant des actes élémentaires.

II.1.2 Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) résulte de la polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (MMA). Les formules du monomère et du polymère sont représentées sur le schéma suivant :

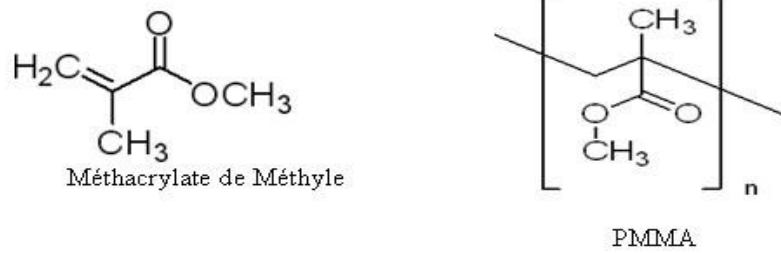


Figure III-2 : Méthacrylate de méthyle et polyméthacrylate de méthyle

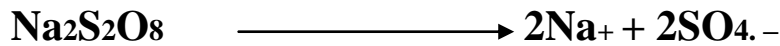
La polymérisation du MMA en émulsion, amorcée par le persulfate de sodium, se fait suite un mécanisme réactionnel radicalaire selon le schéma suivant :

Mécanisme réactionnel :

Amorceur : $[Na_2S_2O_8]$

Amorçage :

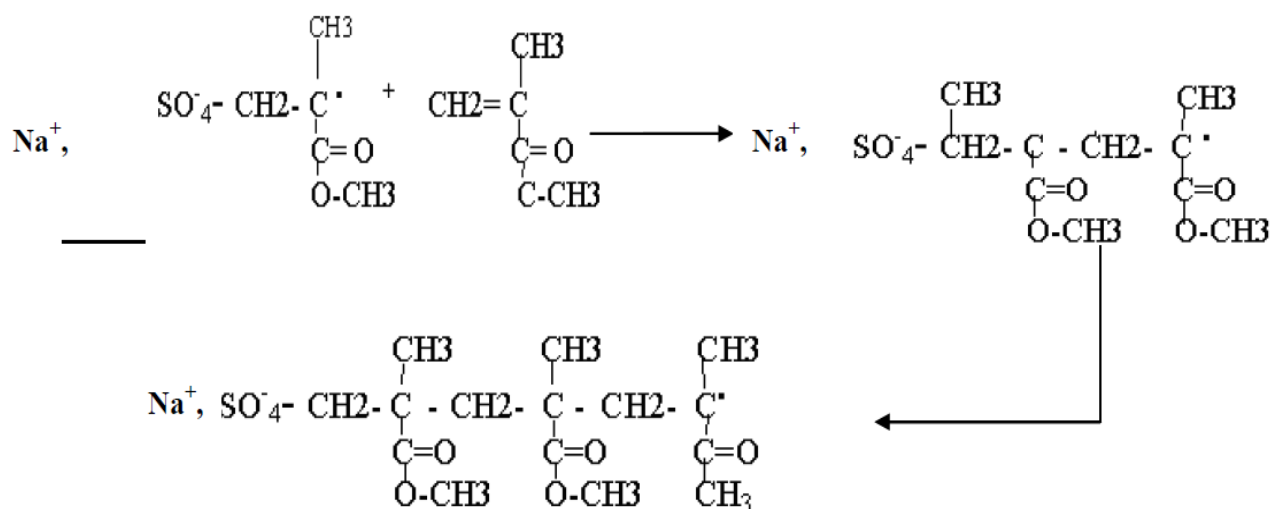
- formation du centre actif :



- Formation du monomère activé

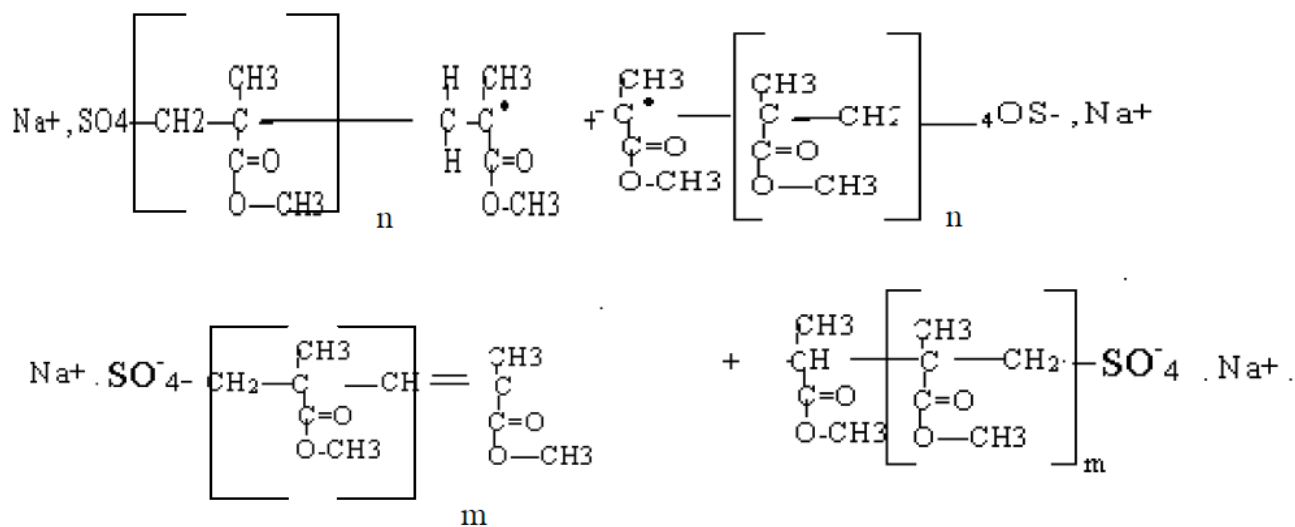


Propagation :

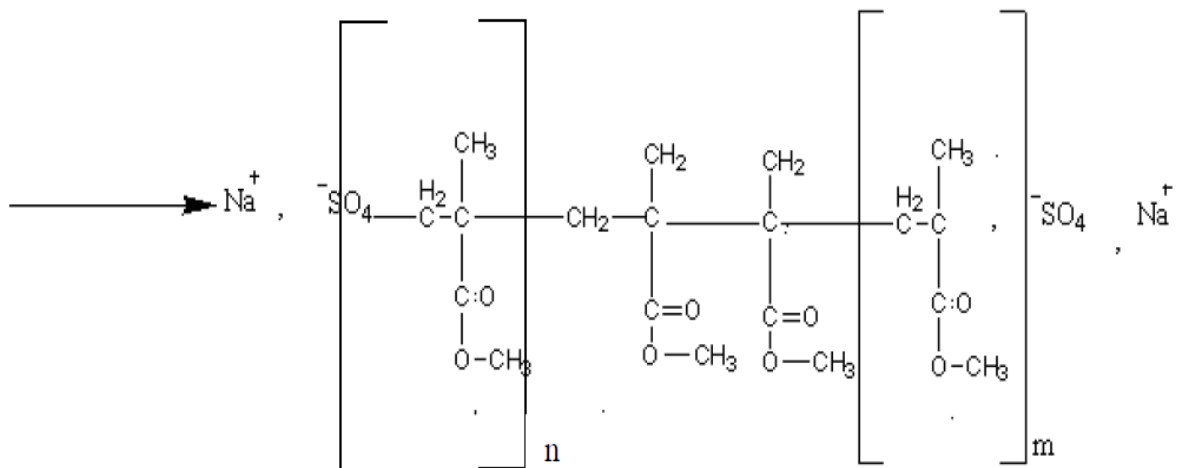
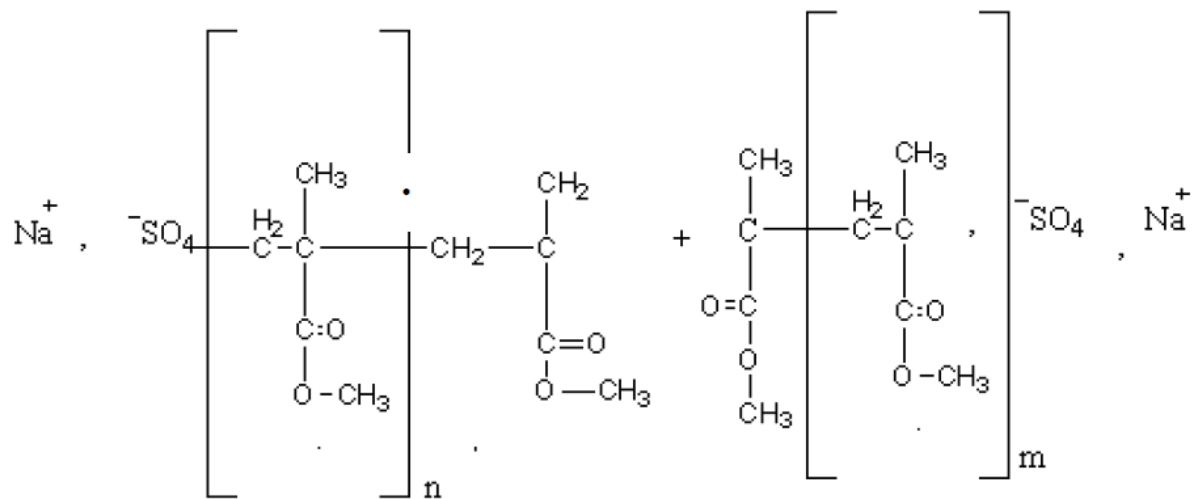


Terminaison :

a- Réaction de dismutation



b-Réaction de recombinaison



II.2 La polymérisation anionique [34] : La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique. La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame..).

II.3 polymérisation cationique [35] : La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement. Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques $CH_2 = CHOR$.
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

III. Polycondensation

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule[36].

03 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux

IV. Techniques de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion.

IV.1 La Polymérisation en émulsion [37] :

Dans un système de polymérisation en émulsion, un tensioactif est dispersé dans l'eau (phase continue) à une concentration inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC).

Il forme donc des micelles, petits agrégats de molécules de tensioactif, capables d'absorber les molécules hydrophobes présentes dans le milieu réactionnel. Lors de l'ajout du monomère (phase discontinue), une grande partie de celui-ci se trouve sous la forme de gouttelettes stabilisées par les molécules de tensioactif, une fraction moins importante est stabilisée au sein des micelles et une très faible partie est en solution dans l'eau du fait de sa solubilité non nulle. Ce monomère en solution peut réagir avec les radicaux libres issus de la décomposition thermique d'un amorceur hydrosoluble pour former des espèces réactives (oligoradicaux) qui diffusent vers les micelles et provoquent la polymérisation du monomère qu'elle contient (Figure III-2).

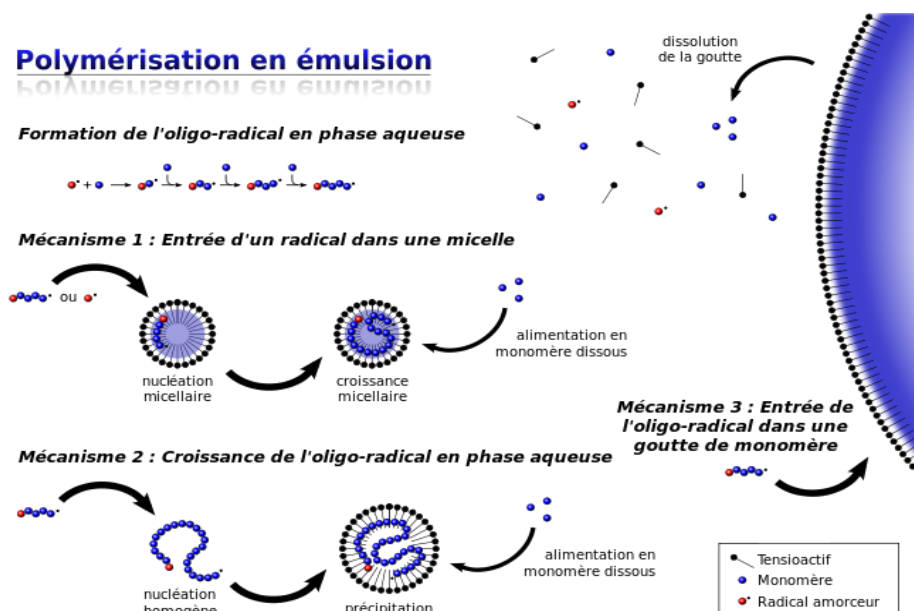


Figure III-2 : mécanisme de La Polymérisation en émulsion [38].

Deux processus de nucléation des particules co-existent en général : le premier décrit la pénétration dans une micelle soit d'un radical formé en solution soit d'un oligoradical (nucléation micellaire) ; le second fait intervenir la séparation de phase d'un oligoradical qui précipite sur lui-même et se stabilise en adsorbant des molécules de tensioactifs (nucléation homogène). Une fois le radical entré au sein d'une micelle, la propagation et la terminaison sont généralement similaires à celles rencontrées lors d'une polymérisation radicalaire classique.

V. Conclusion

Les polymérisations par étapes (polyaddition et polycondensation) ont plutôt lieu en masse ou en solution, la chaleur de réaction étant faible. En revanche, les réactions de polymérisation en chaînes par radicaux libres (polymérisations radicalaires) se déroulent plutôt en suspension ou en émulsion. Les polymérisations en chaîne ioniques (polymérisations ioniques) ont plutôt réalisées en solution organique puisque l'eau désamorce les initiateurs ioniques [39].

V.1 Le tableau Figure III-1 rassemble quelques éléments de comparaison des diverses méthodes [40] :

Méthode	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	Polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles.	Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. Difficulté de contrôle du degré de polymérisation et distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	Contrôle aisé du dégagement thermique. Pureté du polymère.	Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. Équipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. Réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	Contrôle aisé du dégagement thermique. Séparation aisée du polymère.	Contrôle critique de l'agitation. Réaction relativement lente. Contamination du polymère
Polymérisation en émulsion	Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé. Contrôle aisé du dégagement thermique. Souplesse du procédé en copolymérisation.	Contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'applications.

Tableau III-1 : Comparaison des diverses méthodes de polymérisation

V.2 Le tableau III-2 indique les diverses techniques utilisées pour la synthèse des polymères les plus courants [41] :

Polymérisation en...	Masse	solution	suspension	émulsion	
Polystyrène	++		++	+	Polymérisations en chaîne
Poly (chlorure de vinyle)	+		++	+	
Polyéthylène	++	+	++		
Polypropylène					
Poly(méthacrylate de méthyle)	++		+		
Polyamide 6-6	++	+			Polymérisations par étapes
Phénoplastes		++			
Aminoplastes		++			
Polyuréthanes	++				

Tableau III-2 : indique les diverses techniques utilisées pour la synthèse des polymères les plus courants

[30] **H. Ben romdhane.** les Méthodes De Synthèses Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie.

[31] **E. Maréchal.** Polycondensation et polyaddition. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites. A M 3 042.

[32] **G. Odian.** Principle of polymerization. Wiley Interscience. 1991.

[33] **N. Mohammedi.** Physique des Matériaux, département de physique . UABB Tlemcen. juin 2005.

[34] **C. Decker.** Polymérisation sous rayonnement UV. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites. A M 3 044.

[35] **A. Guyot.** Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés. 5 830.

[36] **J. Verdu.** Polymérisation sous rayonnement principes .Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 043.

[38] **G, Odian.** La polymérisation ; Principe et Application ; 3^{ème} éd. Polytechnica : Paris, (1994).

[39] http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_de_polym%C3%A9risation

[40] **A, Okada et A, Usuki.** The chemistry of polymer-clay hybrids. Materials Science and Engineering. vol C3 (1995) 109-115.

[41] Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A 3 040 .

Chapitre IV :

Etude des polymères sous rayonnement

I. Introduction	49
I.1 Pourquoi étudier l'irradiation du polymère ?	49
II. Interactions matière/radiations ionisantes	50
I.1 Généralités	50
I.2 Interactions photons/matière	51
I.3 Unités de mesure des rayonnements	52
I.3.1 La dose	53
I.3.2 Rendement radiochimique	53
III. Interactions polymère/rayonnements	53
III.1 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère anaérobie	56
III.1.1 Réticulation et coupure de chaîne	56
III.1.2 Destruction de cristallites	58
III.1.3 Dégagement de produits volatils	59
III.2 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère aérobie	60
III.2.1 Schéma standard d'oxydation	60
IV. Etude de Réticulation des matériaux plastiques sous rayonnements β et γ	61
IV.1 définition des Rayonnements β et γ	61
IV.2 Polymères radioréticulables	61
IV.3 Modification des propriétés des polymères réticulés sous rayonnements β et γ	62
IV.3.1 Stabilité chimique	62
IV.3.2 Tenue à l'hydrolyse	62
IV.3.3 Résistance mécanique	63
IV.3.4 Tenue thermique	64
V. Conclusion	67
Références bibliographique	68
Conclusion générale et perspectives	69

I. Introduction

La présence des polymères à différents niveaux dans l'industrie électronucléaire justifie que leur comportement sous rayonnements ionisants soit étudié depuis plusieurs décennies. Malgré le nombre important d'études effectuées sur le comportement des polymères sous rayonnements ionisants, plusieurs pans de l'évolution de ces matériaux restent à comprendre.

Le comportement d'un polymère face à l'irradiation est fonction du polymère (fonctions chimiques, cristallinité, additifs et stabilisants), du rayonnement (ions lourds, rayons gamma, faisceaux d'électrons..), des caractéristiques du rayonnement (débit de dose, dose, dépôt d'énergie) et de l'environnement d'irradiation (vide, oxygène, température).

I.1 Pourquoi étudier l'irradiation du polymère ?

De même que dans la vie courante, les polymères sont utilisés de manière non négligeable dans plusieurs secteurs de l'industrie électronucléaire. Il est donc important d'étudier leur comportement face aux irradiations.

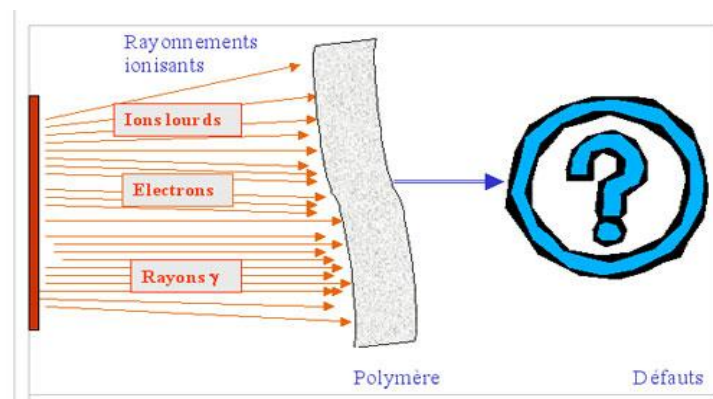


Figure IV-1: irradiation des polymères

À titre d'exemple, des élastomères (EPDM, hypalon) sont utilisés comme isolants constitutifs des gaines des câbles électriques dans les bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. Certains polymères (comme le PVC) sont utilisés comme gants dans les boîtes à gants dans lesquelles sont manipulés des matériaux contaminés ou actifs. Certaines résines thermodurcissables sont pressenties comme matrice d'enrobage de déchets nucléaires de faible activité. Elles constituent donc une première barrière entre ces déchets et le reste du conteneur

de stockage ou d'entreposage. Il est donc nécessaire de connaître l'évolution de tels matériaux pendant et après leur période de service.

Cette connaissance passe par l'étude de leurs transformations en deux points :

- sous rayonnements ionisants pendant la période de service, dans les conditions normales d'utilisation ou dans les situations d'accidents ;
- après service sous la forme de déchets. Ce dernier point concerne essentiellement l'émission gazeuse dans les colis de déchets.

II. Interactions matière/radiations ionisantes

II.1 Généralités

Les radiations ionisantes sont définies par leur aptitude à transformer un atome ou une molécule initialement neutre en une espèce ionisée. La valeur de 28 à 32 eV a été proposée comme limite inférieure en énergie de ces radiations. Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes. La première catégorie comprend les radiations de particules chargées : électrons, protons, particules alpha, ions lourds. La deuxième catégorie, électriquement neutre, est composée des radiations de photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements ultra-violet, X et gamma [42].

Pour les deux catégories, lorsque l'énergie des radiations est inférieure à 10 MeV et que le matériau irradié est formé d'atomes légers (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre.), seules les interactions des radiations avec les électrons des atomes du matériau ciblé sont prises en compte. Les interactions avec les noyaux sont négligées. Les deux principaux effets des radiations sont alors l'excitation des électrons orbitaux et l'ionisation des atomes ou molécules.

Dans le cas des radiations de particules chargées, elles peuvent induire une ionisation directe des atomes de la cible par collision inélastique et interaction coulombienne. Les photons et neutrons quant à eux procèdent à une ionisation indirecte par la création préliminaire d'espèces secondaires excitées qui vont générer l'ionisation [43].

Dans les deux cas, les réactions chimiques consécutives à ces interactions font appel à des espèces excitées, ioniques et radicalaires. Cependant, les modifications radiochimiques sont essentiellement attribuées aux radicaux.

II.2 Interactions photons/matière

L'interaction des photons avec la matière est le fruit de trois effets : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires électron-positron(44).

L'effet photoélectrique est obtenu lorsqu'un photon délivre toute son énergie à un seul électron lié. Celui-ci est alors éjecté avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente du photon et l'énergie d'ionisation de l'électron. L'électron arraché possède une énergie suffisante pour à nouveau produire plusieurs ionisations dans le milieu.

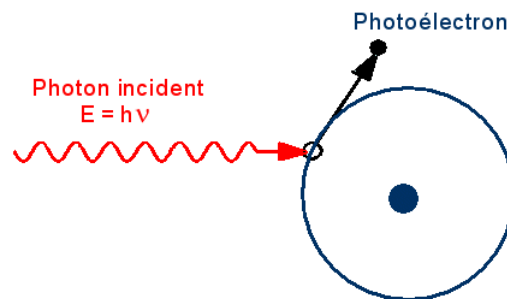


Figure IV-2 : l'énergie du photon incident est totalement transférée à un électron d'une couche interne (photoélectron).

La diffusion Compton : correspond à un choc entre un photon $h\nu$ et un électron de valence faiblement lié. Le photon est alors diffusé avec une énergie inférieure à son énergie incidente $h\nu'$ (avec $\nu' < \nu$). L'électron dit de recul (électron de recul) est éjecté avec une énergie cinétique E_{cin} complémentaire de l'énergie du photon diffusé ($h\nu = h\nu' + E_{cin}$) et un angle Φ .

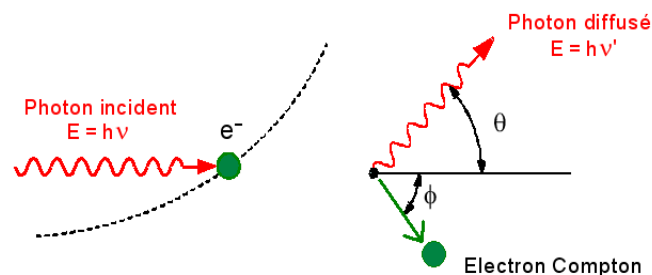


Figure IV-3 : Diffusion Compton.

L'angle de diffusion de l'électron de recul peut être calculé à l'aide de la formule (45) :

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e \times c} \times (1 - \cos \Phi)$$

Où $\Delta\lambda$ est la différence de longueur d'onde entre le photon incident et le photon diffusé, m_e est la masse de l'électron.

La création d'une paire électron positron peut se produire dans le champ d'un noyau par annihilation d'un photon. Ce processus nécessite des photons ayant une énergie supérieure à 1,022 MeV. Les entités créées perdent leur énergie cinétique en émettant des photons de freinage. En fin de parcours, un positron et un électron s'annihilent en émettant deux photons d'énergie 0,511 MeV. La probabilité de créer une paire électron positron augmente avec l'énergie des photons et le carré du numéro atomique du matériau cible.

L'importance relative de ces trois effets dans le graphite est représentée sur la Figure IV-4 en fonction de l'énergie incidente des photons (46).

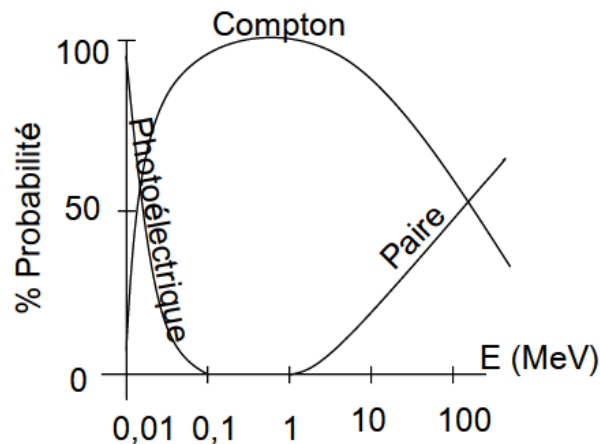


Figure IV-4 : Probabilité relative des trois effets dans le graphite

II.2 Unités de mesure des rayonnements

II.2.1 La dose

L'énergie déposée au sein du matériau par les radiations est appelée la dose (que nous noterons D). Son unité SI est le Gray (Gy). Elle correspond à un Joule absorbé par kilogramme de matière.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

Le débit d'énergie(I) : est exprimé en Gray par seconde (Gy/s). Cependant, on utilise encore parfois les anciennes unités : le Rad pour la dose qui correspond à 10^{-2} Gy et le Rad/h pour le débit de dose [47].

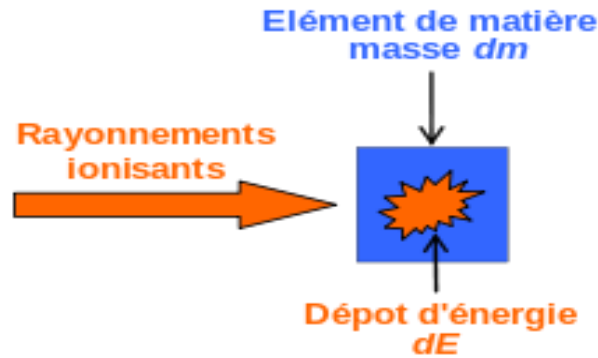


Figure IV-5 : dépôt d'énergie au sein du matériau par les radiations

II.2.2 Rendement radiochimique

On définit le rendement radiochimique (G) comme le nombre d'événements pour une énergie absorbée de $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ ou 100 eV . Ces événements peuvent être de diverses natures : nombre de coupures de chaîne noté $G(S)$, de réticulation $G(X)$, dégagement gazeux [47].

III. Interactions polymère/rayonnements

Quel que soit le type de rayonnements ionisants utilisé (γ , α , e^- , ions lourds), les principaux défauts induits dans le polymère sont des scissions de chaîne, des réticulations et des insaturations. Ces mécanismes de formation des défauts sont concurrents et peuvent coexister.

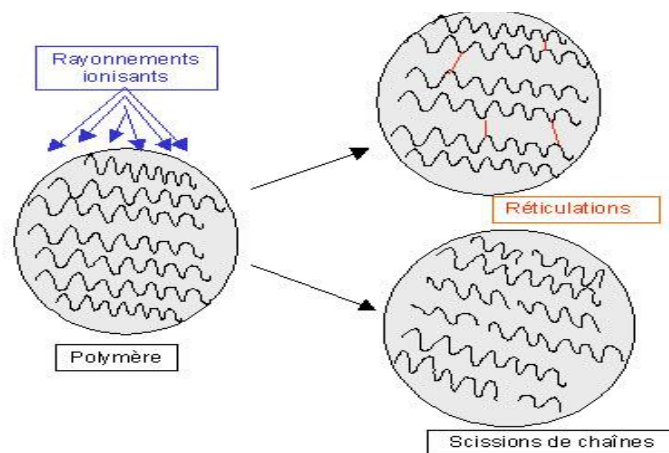


Figure IV-6, les principaux défauts induits dans le polymère.

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant à un macroradical du type :

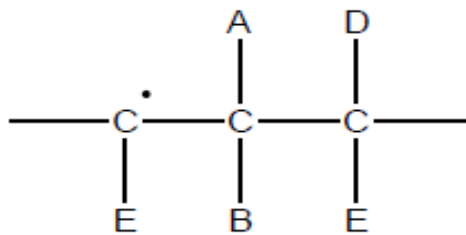


Figure IV-7 : Macroradical primaire

L'évolution de ce macroradical qui conditionne l'évolution des propriétés du polymère dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations. En atmosphère anaérobie, deux réactions antagonistes sont en compétition, à savoir la réticulation et la coupure de chaîne. Sous atmosphère oxydante (atmosphère aérobie), une troisième réaction entre en jeu, l'oxydation par voie radicalaire. Cette oxydation modifie profondément la résistance des polymères non seulement durant l'irradiation mais aussi après leur exposition aux rayonnements. D'un point de vue pratique, la résistance des polymères sous irradiation est donc très variable selon le type d'atmosphère comme le montre la figure suivante [48] ;

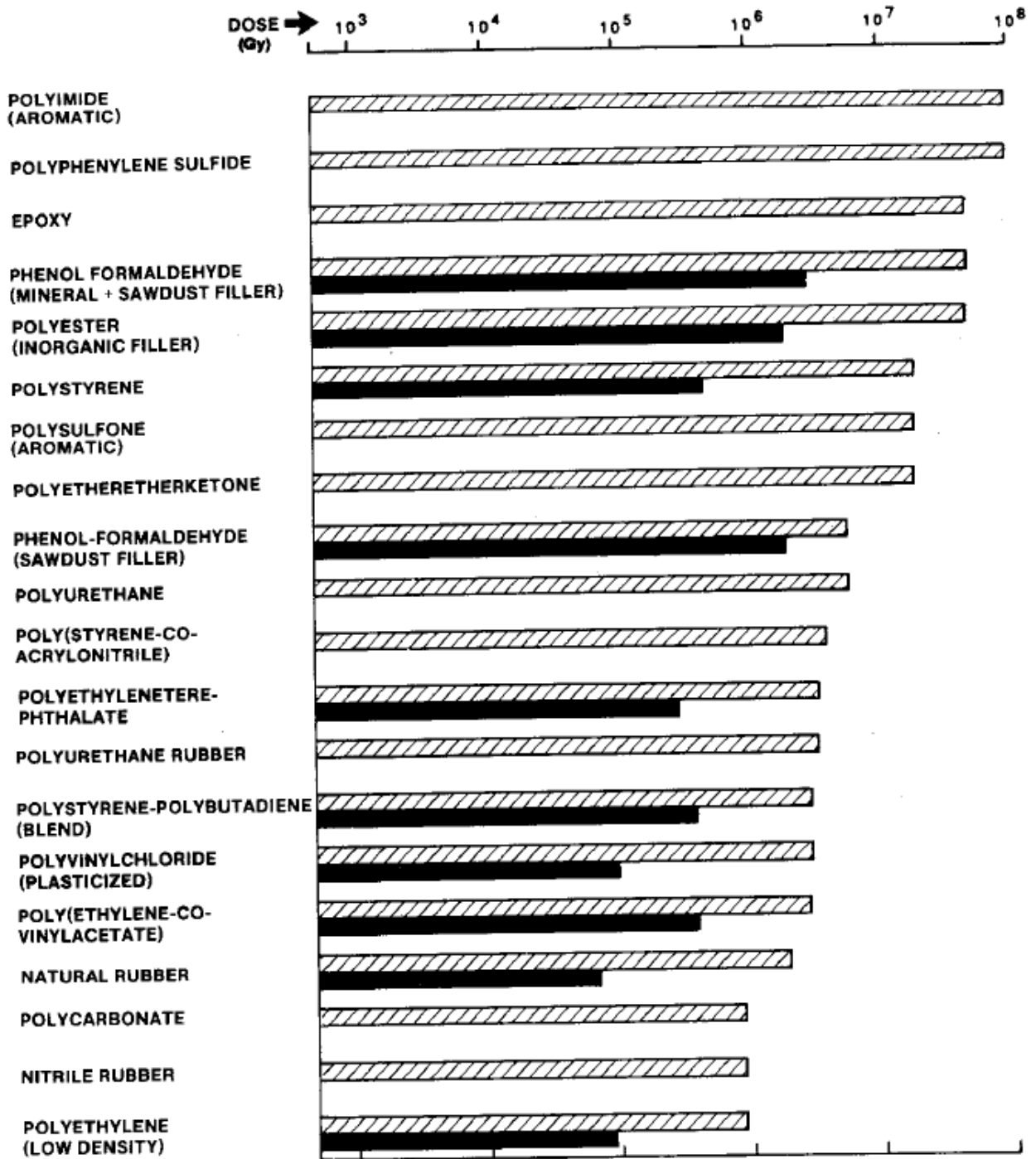


Figure IV-8 : Dose requise pour une diminution de 50% des propriétés mécaniques initiales sous deux types d'atmosphère [49]:

- Barre hachurée atmosphère peu ou non oxydante (atmosphère anaérobie)
- Barre noire atmosphère très oxydante (atmosphère aérobie)

III.1 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère anaérobie

III.1.1 Réticulation et coupure de chaîne

Les deux types de réactions antagonistes (réticulation et coupure de chaîne) sont schématisées ci-après :

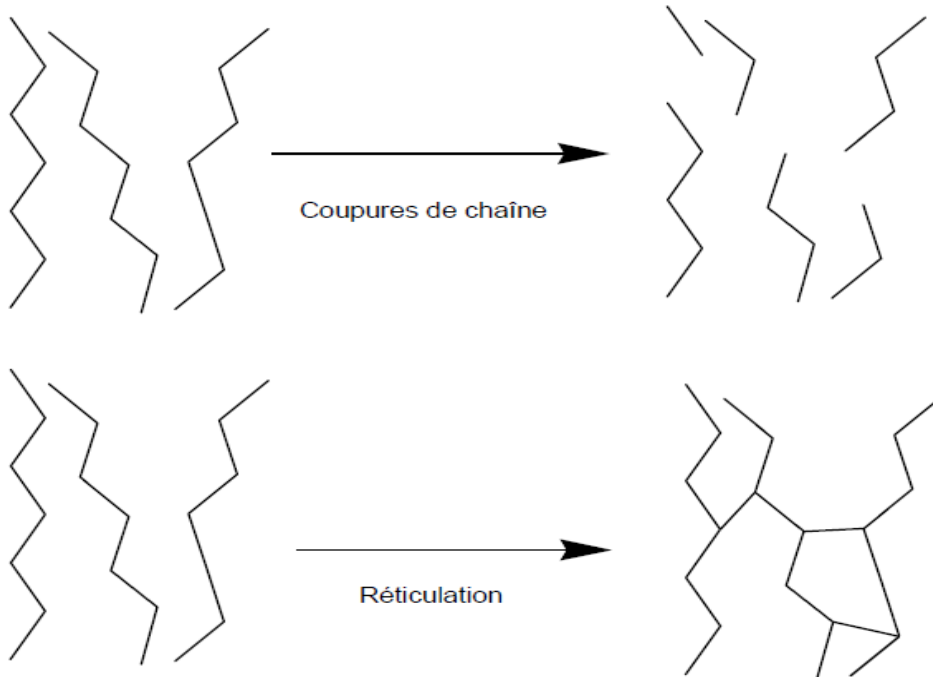


Figure IV-9 : Schéma coupure de chaîne, réticulation

Sous rayonnements, il est maintenant établi que la tendance des chaînes à réticuler ou à se couper dépend fortement de l'énergie de liaison entre unités monomères. L'intensité de cette liaison peut être appréciée par la chaleur de polymérisation ou par le rendement en monomères sous pyrolyse. Un rendement important en monomères sous pyrolyse est le signe d'une liaison entre unités monomères faible.

BOVEY [50] propose le tableau récapitulatif II-1:

Polymère	Effet dominant des radiations	Chaleur de polymérisation du monomère (kcal/mol)	Rendement en monomère sous pyrolyse (% massique)
Polyéthylène	Réticulation	22	0,025
Polypropylène	Réticulation	>16,5	2
Poly(Méthyl acrylate)	Réticulation	19	2
Poly(Acrylique acide)	Réticulation	18,5	/
Polystyrène	Réticulation	17	40
Poly(Méthacrylique acide)	Coupure de chaîne	15,8	/
Poly(Isobutylène)	Coupure de chaîne	10-13	20
Poly(Méthyl méthacrylate)	Coupure de chaîne	13	100
Poly(α Méthyl styrène)	Coupure de chaîne	9	100

Tableau IV -1: Corrélation entre comportement radiochimique, chaleur de polymérisation et rendement en monomère lors de la pyrolyse.

Lorsque la liaison monomère-monomère est faible, le macroradical initial se stabilise par coupure β .

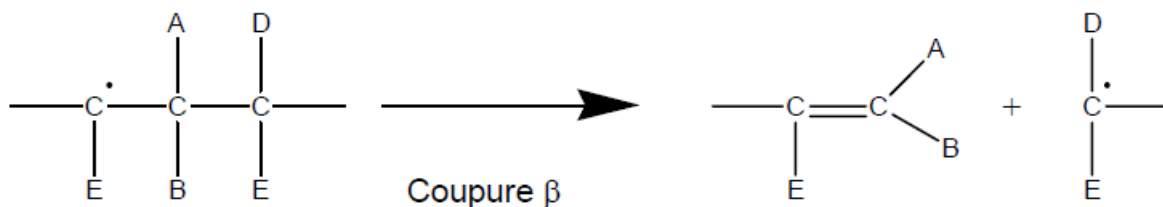
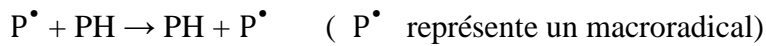
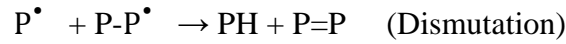


Figure IV-10: Schéma de la coupure β .

Lorsque la liaison monomère-monomère est forte, cette réaction est défavorisée. Le macroradical réagit alors par arrachement d'hydrogène à la chaîne :



Le site radicalaire se déplace ainsi plus ou moins rapidement au sein du polymère jusqu'à ce qu'il rencontre un autre site radicalaire. Il y aura alors terminaison. Deux voies sont possibles, la dismutation ou la recombinaison [51].



Le couplage conduit à une réticulation alors que la dismutation conduit à l'apparition d'une insaturation.

III.1.2 Destruction de cristallites

Quand une rupture de liaison coupe le squelette carboné au sein d'une cristallite dans un polymère semi-cristallin, le radical formé peut soit rester sur place ou migrer vers la surface du cristal par un processus diffusionnel. Mais dans un cas comme dans l'autre, le taux de cristallinité diminue ce qui a été observé expérimentalement [52].

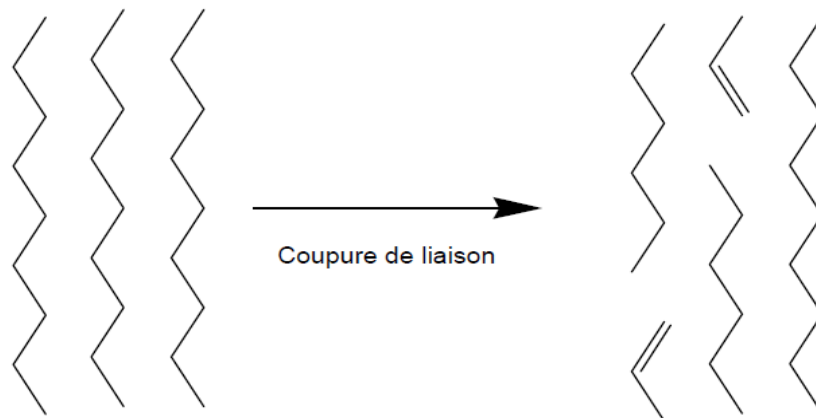


Figure IV-11: Endommagement d'un cristal.

Il est à noter que l'exposition d'un polymère semi-cristallin à des radiations est un des rares cas où on peut constater une dégradation de la phase cristalline au cours du temps.

III.1.3 Dégagement de produits volatils

Quand une rupture de liaison libère un substituant latéral de petite taille, celui-ci va tendre à diffuser hors du polymère. Les dégagements gazeux les plus fréquemment observés concernent: **H₂, CO, CO₂, CH₄**.

Le tableau suivant donne des valeurs des rendements gazeux pour plusieurs types de polymères aromatiques. Les irradiations sont effectuées sous vide, à 30 °C.

Le débit de dose est 10 kGy/h, la dose totale intégrée variant de 4 à 25 MGy. Les rendements gazeux sont donnés en. $\text{Mol. g}^{-1} \cdot \text{MGy}^{-1} \cdot 10^{-7}$.

Gaz détectés	Kapton	Upilex-R	PEEK semicrist.	PEEK amorphe	PES	Upilex -S	U-PS	U-Polymer
Total	1,8	1,8	2,2	3,5	5,0	7,0	15	45
H ₂	0,21	0,05	0,71	1,3	0,84	2,1	3,8	6,4
CH ₄	0,09	0,01	0,02	0,03	0,01	0,05	0,84	1,1
CO	0,39	0,29	1,2	1,3	0,62	1,0	2,8	20
CO ₂	0,81	0,50	0,2	0,81	2,1	1,8	2,5	15
N ₂	0,32	0,90	-	-	-	1,0	-	-
SO ₂	-	-	-	-	1,3	-	2,6	

Tableau IV-2 : valeurs des rendements gazeux pour quelques types de polymères aromatiques.

- *Kapton Upilex-R, Upilex-S : polyimides*
- *PEEK : poly (aryl ether ether ketone)*
- *PES : poly (aryl ether sulfone)*
- *U-PS : bisphenol A type Udel poly(aryl sulphone)*
- *UPolymer : poly(aryl ester)*

Il est à noter que les rendements gazeux sont de bons indices de résistance aux radiations. De plus, l'analyse des gaz est une technique très sensible à la dégradation des polymères par rapport à des caractérisations mécaniques. Elle peut en plus renseigner sur la nature des

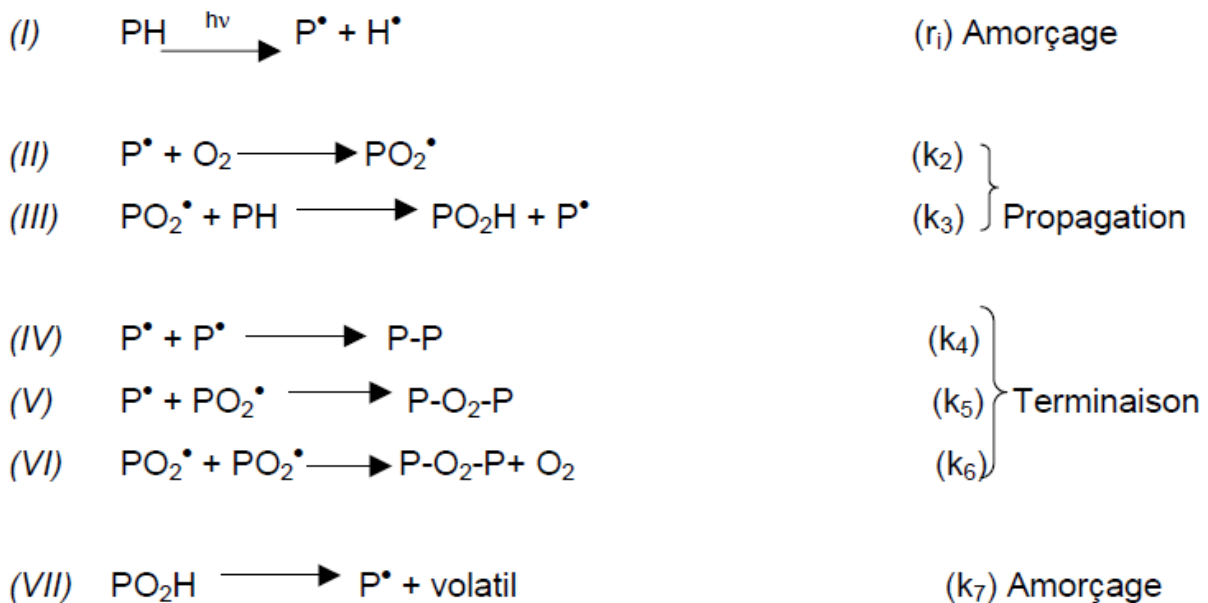
processus de dégradation. En effet, les polymères ayant un fort rendement radiochimique en hydrogène ont une tendance marquée à réticuler sous l'action des radiations [53].

II.2 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère aérobie :

En présence d'oxygène lors des irradiations, la dégradation du polymère est décrite par un schéma d'oxydation radicalaire.

III.2.1 Schéma standard d'oxydation

L'oxydation d'un polymère PH est un processus radicalaire dont le schéma réactionnel type est le suivant :



- PH : la chaîne macromoléculaire
- P· : macroradical
- PO₂· : un radical peroxy
- PO₂H : un hydroperoxyde

En premier lieu, on peut noter qu'en réagissant très rapidement avec les radicaux P·, l'oxygène prévient partiellement ou totalement les réactions auxquelles les radicaux sont susceptibles de participer sous atmosphère anaérobie. Ainsi pour certains polymères, on peut observer une inhibition de la coupure β ou du couplage. Dans le premier cas, l'oxygène joue le rôle de stabilisant pour le polymère vis à vis de la coupure β comme dans le cas du PMMA. Dans le second cas, l'oxygène inhibe la réticulation, ce qui est le cas le plus général.

L'oxygène joue donc un rôle prépondérant dans la mesure où il oriente la dégradation vers la coupure de chaîne et donc vers une fragilisation brutale [54].

IV. Etude de Réticulation des polymères sous rayonnements β et γ

IV.1 Rayonnements β et γ :

Rayonnement β , est constitué d'électrons. Leur pouvoir de pénétration dépend de leur énergie. Les rayons β provenant d'une source isotopique ont un faible pouvoir pénétrant. Par contre, dans un accélérateur (générateur d'électrons), l'énergie conférée aux électrons peut être de plusieurs mégaélectronvolts (MeV).

Rayonnement γ , est un rayonnement électromagnétique constitué de photons qui n'ont ni masse, ni charge et qui possèdent donc un pouvoir de pénétration plus important que les électrons (rayonnement β).

IV.2 Polymères radioréticulables

La réticulation des polymères sous rayonnements ionisants concerne des thermoplastiques comme des élastomères et également des élastomères thermoplastiques (TPE). Les polymères donnés dans le tableau suivant peuvent être réticulés sous rayonnements ionisants. Parmi les thermoplastiques pouvant être réticulés sous rayonnements ionisants, une grande partie sont semi-cristallins. Dans ce cas, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres.

Thermoplastiques	Élastomères thermoplastiques	Élastomères
Polyéthylènes (PE-HD, PE-BD...)	TPO (PP/EPDM/EVA,	EPDM
Copolymères de l'éthylène (EVA...)	PP/PE/EPDM)	EPR
PVC	TPE-S (ex. : SBR)	Polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon®)
Polyamides (PA 6, 6-6, 6-10...)	TPU (éther / ester)	NBR [5], HNBR
PBT	TPE-chlorés (PVC/NBR)	Silicones (PDMS)
Polymères fluorés (PVDF, ETFE, ECTFE)	TPE-E (copolymère éther-ester)	

Tableau IV-2: Polymères pouvant donner lieu à une réticulation sous rayonnements ionisants

La réticulation conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein du polymère, ses propriétés tant chimiques que mécaniques et thermiques vont s'en trouver modifiées. Selon la nature chimique du polymère, certaines modifications vont être plus significatives que d'autres.

IV.3 Modification des propriétés des polymères sous rayonnement β et γ

IV.3.1 Stabilité chimique

Tous les polymères réticulés voient leur **stabilité chimique** s'améliorer dans leurs **solvants** usuels. Le taux d'insolubles d'un polymère réticulé dans ses solvants usuels permet de caractériser le niveau de réticulation d'un polymère. Il est encore appelé **taux de gel** et, d'une manière générale, il croît selon une courbe exponentielle avec la dose (figure 1).

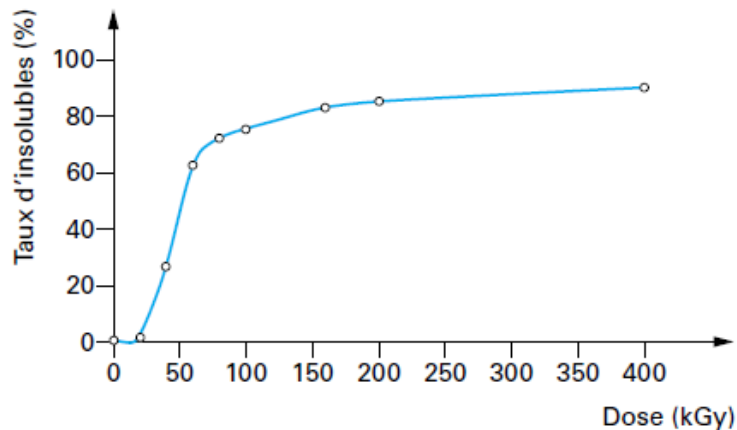


Figure IV-12 : Évolution du taux de gel du polyéthylène, dans le xylène, en fonction de la dose [55]

III.3.2 Tenue à l'hydrolyse

La tenue à l'hydrolyse des polymères réticulés peut également être sensiblement améliorée après irradiation (figure 2). Après réticulation, les polymères présentent également une tenue significativement améliorée à des **agents chimiques agressifs**, comme le chlorure de zinc et le brouillard salin dans le cas des polyamides 6 et 6-6 par exemple.

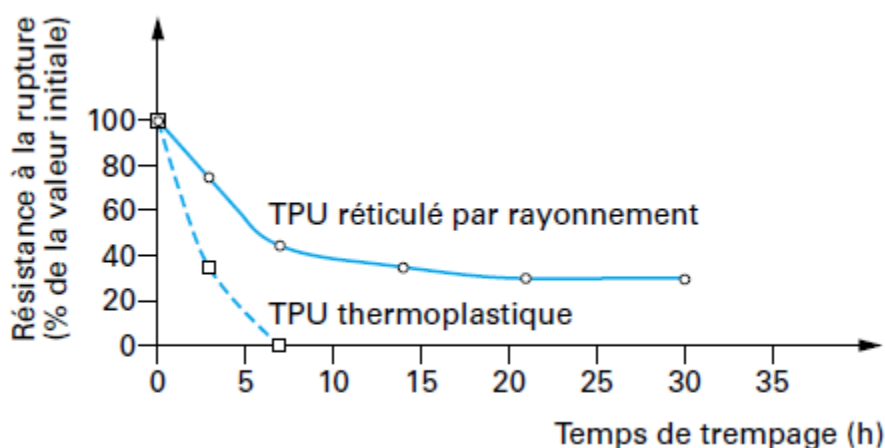


Figure IV-13: Tenue à l'hydrolyse d'un TPU trempé dans l'eau bouillante

(TPU : élastomère thermoplastique de type uréthane) [55]

Pour certaines matières (polyéthylène, notamment) et dans certaines conditions (principalement à température élevée), la **perméabilité** des polymères aux gaz et aux vapeurs peut être relativement améliorée après réticulation par les rayonnements ionisants [55].

III.3.3 Résistance mécanique

En premier lieu, il faut noter que la réticulation sous rayonnement, bien qu'elle implique un rapprochement des chaînes polymères les unes des autres, n'entraîne pas de variation dimensionnelle en retrait des pièces traitées qui soit notable ou significative. En second lieu, la réticulation peut, dans certains cas de polymères, améliorer leurs caractéristiques mécaniques, dont principalement :

A) la dureté :

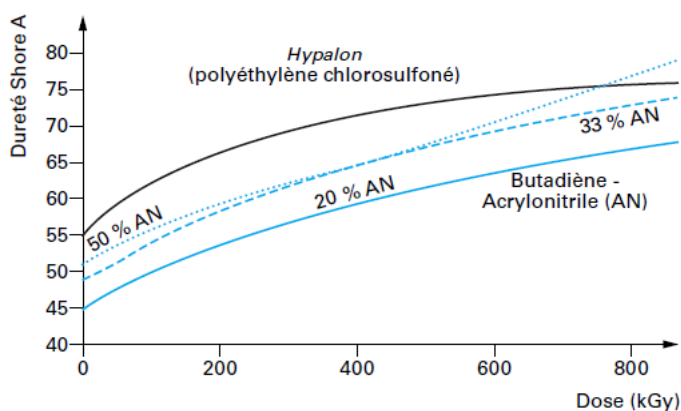


Figure IV-14, Évolution de la dureté d'élastomères réticulés avec la dose [55]

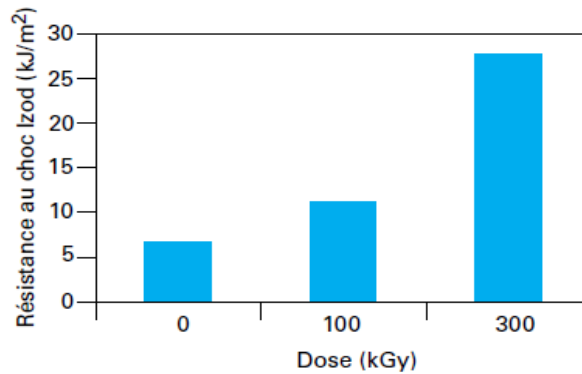
B) La tenue aux chocs :

Figure IV-15 : Évolution de la résistance au choc du polyéthylène réticulé en fonction de la dose [55].

III.3.4 Tenue thermique

Ce sont les propriétés thermiques des polymères qui sont les plus modifiées par la réticulation sous rayonnements β et γ . Celle-ci confère aux plastiques des propriétés d'infusibilité et améliore très nettement leur stabilité dimensionnelle en température.

D'une manière générale, elle repousse leur température limite d'utilisation vers les températures plus élevées [56].

a) Cas des thermoplastiques

L'amélioration de la stabilité thermique des thermoplastiques après radioréticulation s'observe principalement pour les caractéristiques suivantes :

- ❖ température de fléchissement sous charge : elle peut être repoussée aisément de 10 °C à 20 °C :

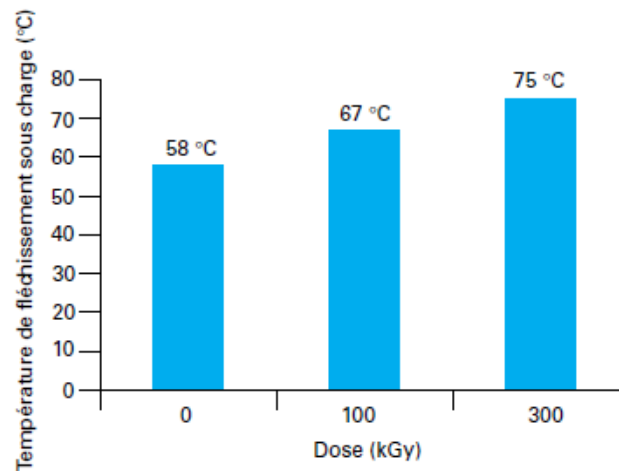


Figure IV-16 : Température de fléchissement sous charge (0,45 MPa) du PE-HD (polyéthylène haute densité) en fonction de la dose [56].

- ❖ température d'utilisation : elle peut, dans des conditions d'utilisation en pointe, être repoussée au-dessus du point de fusion du polymère :

Sur la figure suivante nous avons un test d'une Bille de 5 mm de diamètre, appliquée avec une force de 20 N pendant 1 h sur la surface de l'échantillon à la température de mesure d'un polyamide réticulé et non réticulé .

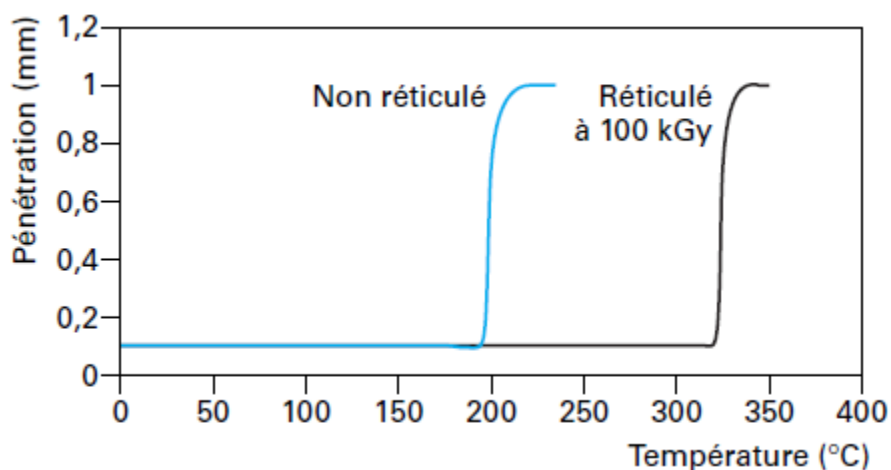


Figure IV-18 : Test de pénétration d'une bille dans le polyamide 6 (chargé 30 % fibres de verre) [56].

b) Cas des élastomères

Les élastomères présentent, après radioréticulation, un meilleur comportement mécanique en température : leur déformation en compression, instantanée comme rémanente [charge pendant une certaine durée (tableau 4)] est plus faible lorsqu'ils sont réticulés [57].

Conditions d'essai		Nature du TPE		
DRC	Dose (kGy)	PVC/NBR	Base PA	TPO
24 h à 100 °C	0	65 %	90 %	100 %
	150	43 %	40 %	40 %
24 h à 125 °C	0	80 %	93 %	
	150	60 %	43 %	

Tableau IV-2 : Déformation rémanente en compression (DRC) de trois TPE soumis à une déformation de 25 % pendant 24 h, à 100 °C et à 125 °C.

- TPE: élastomère thermoplastique
- NBR: élastomère nitrile-butadiène
- PA: polyamide
- TPO: élastomère thermoplastique de type oléfinique

V. Conclusion

La réticulation des polymères conduit à des matériaux présentant des propriétés chimiques, mécaniques et thermiques améliorées, sans subir de variation dimensionnelle. De plus, ces caractéristiques s'accroissent avec la dose .

Les plastiques radioréticulés constituent une solution matériau innovante, qui présente de nombreux avantages, tant du point de vue des performances techniques de la matière que d'un point de vue économique.

Les aspects pratiques du radiotraitement permettent d'appliquer la technologie de radioréticulation à des pièces volumiques, injectées, alors qu'elle restait limitée, jusqu'au début des années 1990, à des produits présentés en longueur dans les secteurs du câble, du tube et de la gaine extrudés.

Cette évolution, associée au développement de nouveaux polymères radioréticulables adaptés, explique l'essor considérable que connaît aujourd'hui cette technologie dans des secteurs industriels importants tels que l'emballage, l'automobile, l'électrotechnique et l'électronique.

- [42] **D.W. CLEGG et A. COLLYER.** Irradiation effects on polymers. chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York. 1991.
- [43] **F.A. BOVEY.** The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers., Interscience Publisher, New York, p 17. 1958.
- [44] **F.A. BOVEY.** The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers., Interscience Publisher, New York, p 18. 1958.
- [45] **C. BOURGEOIS.** Interaction particule matière .Techniques de l'Ingénieur, vol AF-3530.
- [46] **D.W. CLEGG et .A. COLLYER.** Irradiation effects on polymers, chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York.1991
- [47] **O.DONNEL.** Effects of radiation on high technology polymers., chapitre 1, American Chemical Society Symposium Series, New York, 1989
- [48] Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte - free encyclopedia
- [49] **F.A. MAKHLIS.** Radiation physics and chemistry of polymers., John Wiley and Sons, New York, chapitre 3, 1975
- [50] **D.W. CLEGG et .A. COLLYER.** Irradiation effects on polymers , page 110. Elsevier Applied Science, New York, 1991
- [51] **F.A BOVE.** Effect of ionizing radiation on synthetic and natural polymers », Interscience Publisher, New York, p 52, 1958.
- [52] **E.J. HENLEY et E.R. JOHNSON.** The chemistry and physics of high energy reactions. University Press, Washington D.C,p 159-160, 1969.
- [53] **R.P KUSKY.** Journal of Polymer Science,vol A1,n° 10,p 1745,1972.
- [54] **C. GIORI, T. YAMAUCHI.** Journal of Applied Polymer Science, vol 29, p 237-249, 1984.
- [55] **Y. KAMIYA, E. NIKI.** Aspect of degradation and stabilization of polymers. Elsevier Science, Amsterdam, 1978.
- [56] Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites.
- [57] **S.ROUIF.** projet Polymères au sein du service Recherche et Développement de Ionisos-École nationale supérieure de chimie de Montpellier (ENSCM).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

On peut facilement imaginer l'impact futur de la recherche sur les nouveaux polymères dans la société actuelle. Les nanomatériaux, un domaine qui couvre la connaissance, l'innovation et l'industrialisation de matériaux contrôlés à une échelle très fine. Et sans la recherche et la connaissance des nouveaux polymères, ces technologies n'auraient pas pu se développer, ni même être imaginées.

Le vraisemblable développement que les polymères peuvent atteindre en 2020 repose sur deux éléments fondamentaux. Le premier est la profonde connaissance que nous avons acquise en la matière. Bien que leur découverte et étude soient relativement récentes, par rapport à d'autres matériaux, la science relative aux polymères a connu d'importants succès : synthèse de nouveaux monomères et polymères, description de la cinétique et de la thermodynamique de la polymérisation, détermination de la microstructure et de la cristallinité, prédiction de la composition chimique des polymères et des copolymères, étude de la relaxation moléculaire et des transitions thermiques, des propriétés mécaniques, de la conductivité électrique, des interactions polymère-polymère et polymère-charge et de la viscoélasticité et des processus de transformation des polymères. Cette connaissance acquise dans le domaine des polymères s'est vue reconnue par l'octroi de 5 Prix Nobel.

Le deuxième élément qui favorise le développement des polymères découle des propriétés intrinsèques de ces derniers : leur grande disponibilité et l'infinité de structures polymériques possibles ; leur faible intensité, qui les rend bien plus légers que d'autres matériaux ; leur facilité de traitement et leur faible consommation d'énergie ; leur coût réduit et, le plus important, leur ample spectre de propriétés spécifiques : conducteurs et isolants, transparents et opaques, souples et rigides, imperméables et perméables, avec dans certains cas une résistance similaire à celle des métaux.

La science des polymères devra, en 2020, relever d'importants défis, tels que le phénomène d'adhésion et la maîtrise de la chimie des surfaces et interfaces ; l'obtention de polymères à architecture « ordonnée » à l'échelle nanométrique (nanomatériaux) et la détermination de l'effet du confinement sur les propriétés finales des polymères ; l'origine de la dynamique moléculaire et sa possible généralisation ; la mise au point de logiciels permettant la prédiction de la structure de tous les polymères et leurs propriétés. L'objectif est donc

d'obtenir un polymère « sur mesure », pour chaque besoin concret. Par ailleurs, pour que les polymères soient en mesure de répondre à « l'engagement de durabilité » que réclame la société actuelle, il nous faudra relever un autre important enjeu : trouver de nouvelles sources d'obtention des polymères, autres que le pétrole.

À l'horizon 2020, il faut espérer de grandes opportunités technologiques pour les matériaux polymères dans divers domaines, comme l'énergie, la santé, le transport et l'environnement, dans la ligne des progrès déjà atteints, comme notamment, à titre d'exemple :

Les biomatériaux pour la régénération des tissus du corps humain à partir de cultures cellulaires « in vitro », à l'aide de supports (généralement un système polymérique poreux et biodégradable) et leur postérieure implantation dans l'organisme. Ainsi que des biomatériaux pour toutes sortes d'implants destinés au corps humain.

Les polymères pour la fabrication d'écrans enroulables (électronique souple). Les polymères nanostructurés qui, associés à d'autres matériaux, pourront être utilisés comme nanocapteurs et comme réponse à différents stimuli. Et la demande de matériaux à base de polymères augmentera pour leur utilisation massive dans le secteur des transports (aéronautique, trains, automobiles...) ainsi que pour leur inclusion dans les systèmes de production d'énergie (aérogénérateurs).

Fort heureusement, pour atteindre tous ces objectifs, la société compte de grands chercheurs spécialisés en polymères, ainsi qu'un important secteur industriel consacré à ces matériaux et des programmes de recherche spécifiques destinés à ce domaine de la science et de la technologie.

