

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre.

Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Ce chapitre a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères, et en particulier le polystyrène.

I- Définition d'un polymère:

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères. La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl). [1]

Figure (I- 1): polymère vinylique.

II- Différentes classes de polymères:

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

II-1-Classification selon l'origine:

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. [2]

II-2- Classification selon l'architecture: [3]

Selon Tomalia [4], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

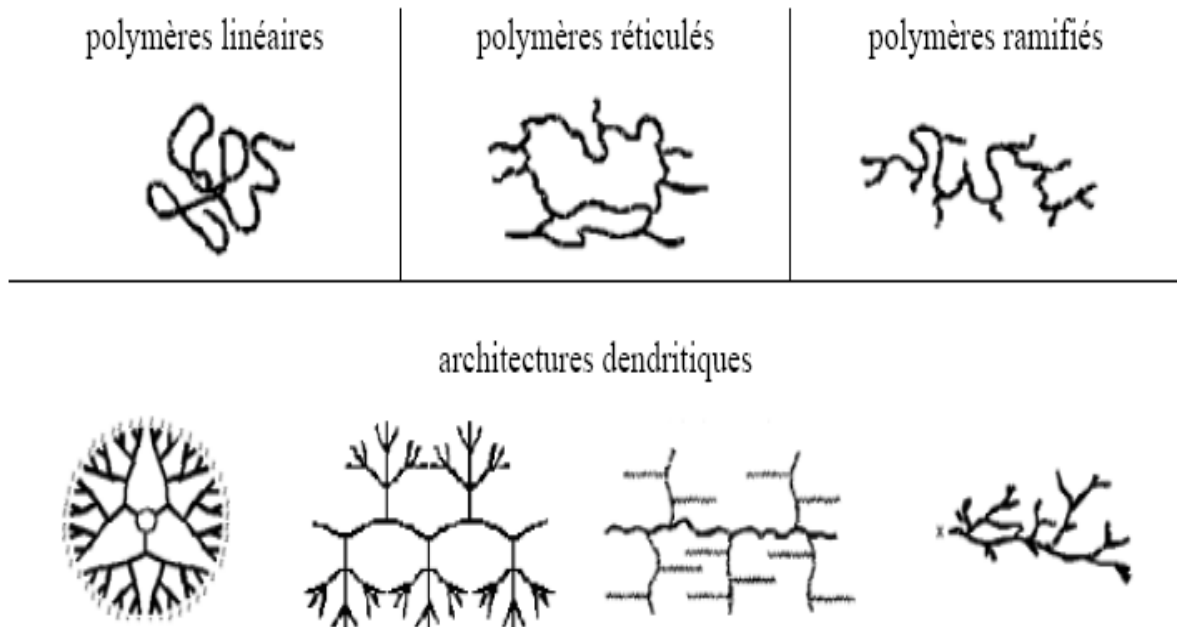


Figure (I- 2): Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

-Les **polymères d'architecture linéaire** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

-Les **architectures ramifiées** découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

-L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les **polymères réticulés** ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des

thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

-Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire.

C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [5]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [6] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [7] et Newkome [8].

II-3-Classification selon la structure chimique:

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

-a-Les homopolymères: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.[9]

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

-b-Les copolymères: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

II-4-Classification selon le comportement thermique:

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

-a-Les thermoplastiques: ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand

la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes. [10]

-b-Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.[11]

-c-Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [12]

III- Applications des polymères:

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisés comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites ;
- les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

IV- Réactions de polymérisation:

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique. [13]

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés [14-17].

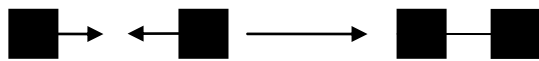
IV-1- Réaction de polycondensation:(Step Growth Polymerization)

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats. [15].

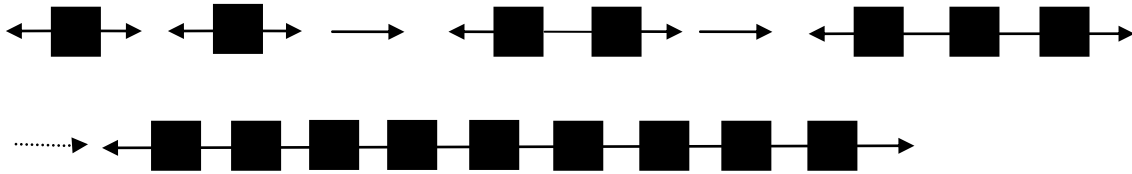
Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

Dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée.

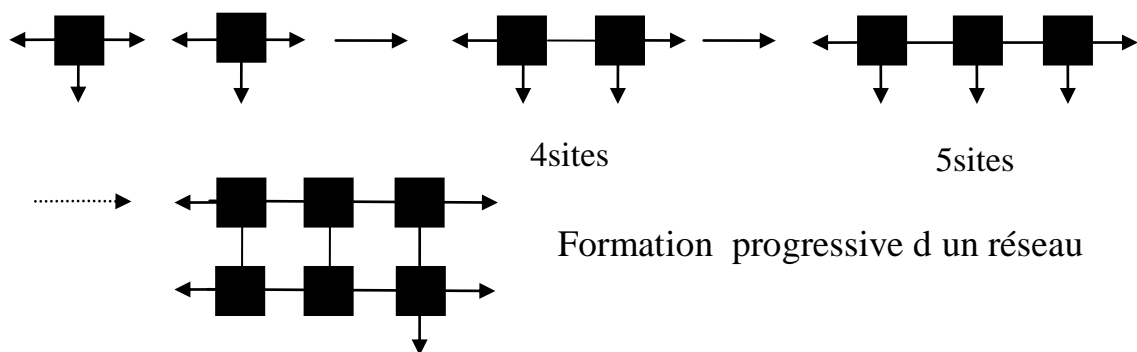
-Structure des macromolécules obtenues: la polymérisation des monomères de fonctionnalité égale à 1 c'est à dire le nombre des sites réactifs et par conséquent le nombre de liaison de covalence que l'on peut créer est 1, ce qui donne un composé de faible masse moléculaire :



Les monomères de fonctionnalité 2 donnent une longue chaîne:



Et les monomères de fonctionnalité égale à trois forment progressivement un réseau tridimensionnel:



IV-2-La polymérisation en chaîne (Chain polymerization): [13]

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes:

- L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- La propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

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

IV-2-1- Polymérisation radicalaire:

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et

terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

▪ **La première phase est la phase d'Amorçage:**

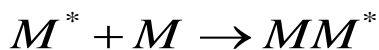
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme:



Où M^* : est le monomère activé ou centre actif.

▪ **La deuxième phase est la phase de propagation :**

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère est activé à d'autre monomères.

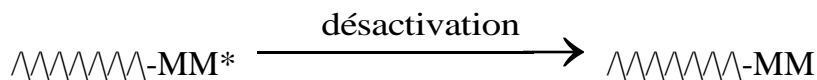


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation:



▪ **La troisième phase est la phase de terminaison:**

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



IV-2-2-Polymérisation anionique:

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\dots$

+

IV-2-3-Polymérisation cationique:

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN, COOR,...

-

IV-2-4- Polymérisation par transfert de groupe:

Introduite en 1983 par Dupont [18], cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [poly (méthacrylate de méthyle) en particulier] isomoléculaires et de masses molaires prédéterminées.

Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. [2]

V- Propriétés de cohésion et paramètre de solubilité:

Le concept de paramètre de solubilité est développé par Hildebrand et Scott qui fournissent une mesure des énergies d'interactions entre les molécules de la solution.

En 1916, Hildebrand disait que l'ordre de la solubilité d'un polymère donné dans des séries de solvants est déterminé par la pression interne des solvants [19].

En 1931 Scatchard [19] introduit le concept de "densité d'énergie cohésive" dans la théorie de Hildebrand identifiant cette quantité avec l'énergie cohésive par unité de volume. En 1936[20], Hildebrand donne un traitement compréhensif de cet concept et propose la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme paramètre, finalement, en 1940 il proposera le terme paramètre de solubilité et le symbole δ .

V-1-Energie de cohésion:

L'énergie cohésive E_{coh} molaire d'un solide ou d'un liquide est l'énergie nécessaire pour séparer totalement toutes les molécules, pour un liquide de faible masse molaire elle est égale à l'énergie de vaporisation ΔE_{vap} [21]:

$$E_{coh} = \Delta U_{VAP} = \Delta H_{VAP} - P\Delta V = \Delta H_{VAP} - RT \quad (I-1)$$

Avec:

ΔU_{VAP} : représente l'énergie de vaporisation,

ΔH_{VAP} : : représente l'enthalpie molaire de vaporisation

R: est le constante des gaz parfaits,

T: est la température absolue.

L'énergie cohésive figure aussi dans la définition de paramètre de solubilité de Hildebrand δ :

$$\delta = (e_{coh})^{1/2} = \left(\frac{E_{coh}}{V_0} \right)^{1/2} \quad (I-2)$$

Avec:

V_0 :est le volume molaire de l'équilibre de la molécule.

e_{coh} : est la densité d'énergie de cohésion.

V-2- Détermination du paramètre de solubilité:

Plusieurs méthodes et approches ont été utilisées dans la littérature pour déterminer le paramètre de solubilité dans des systèmes soluté /solvant, parmi ces méthodes :

V-2-1- Méthode de Hildebrand :

Le paramètre de solubilité Hildebrand du constituant i est défini comme la racine carrée de la variation d'énergie interne par unité de volume de l'espèce i, lors de sa vaporisation[22]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_{vapi}}{V_i}} \quad (I-3)$$

La quantité $\frac{\Delta E_{vapi}}{V_i}$ représente la densité d'énergie de cohésion i, qui est une mesure des forces intermoléculaires responsables de la cohésion des molécules de l'espèce i à l'état liquide.

Dans le cas des liquides de faibles masses moléculaires, on peut facilement mesurer cette grandeur par l'intermédiaire de l'enthalpie molaire de vaporisation:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{vapi} - RT}{V_i}} \quad (I-4)$$

Avec:

ΔH_{vapi} : Enthalpie molaire de vaporisation du constituant ;

R: constante des gaz parfaits;

T: température absolue.

Dans le cas des polymères, la mesure de l'enthalpie de vaporisation n'est pas possible car les interactions moléculaires correspondent, pour chaque macromolécule, à des énergies supérieures à celle des liaisons.

Le tableau suivant donne le paramètre de solubilité de quelques solvants:

Solvants	δ	δ (SI)
Cyclohexane	8.18	16.8
Toluène	8.91	18.3
Chloroforme	9.21	18.7
Acétone	9.77	19.7

Tableau (I-1): Exemples de paramètre de solubilité d'Hildebrand.

(- Valeurs standards de δ à partir de [23])

-Valeurs SI à partir de [24])

La dégradation par rupture de ces liaisons se produit donc avant la vaporisation, seules les méthodes dérivées de la thermodynamique des solutions macromoléculaires permettent une mesure précise de l'énergie cohésive. [25]

V-2-2- Paramètre de solubilité de Hansen:

Le paramètre de solubilité de Hansen est un prolongement du paramètre de solubilité de Hildebrand.

Charles M Hansen profitant le développement de l'informatique dans les années 1960, a eu l'idée de scinder ce paramètre en trois composantes principales [26]:

-Les forces de dispersion: δ_d

-Les forces de polarité: δ_p

-Les forces de liaison d'hydrogène: δ_H

D'après la relation:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (\text{I-5})$$

L'approche de paramètre de solubilité de Hansen a l'inconvénient qu'elle exige une représentation tridimensionnelle de l'interaction entre les polymères et les solvants. Pour des applications pratiques une méthode bidimensionnelle est préférée. [25]
Le tableau donne le paramètre de solubilité de quelques polymères:

Polymères	δ_d	δ_p	δ_H	δ_t (J/cm ³) ^{1/2}
Polystyrène	18.6	10.5	7.5	22.7
Polyacrylonitrile	18.2	16.2	6.8	25.3
Polyoxyethylene	16.5	9.9	9.8	21.6
Cellulose Acetate	18.6	12.7	11.0	25.1
Polyvinyl acetate	15.2	11.5	7.6	21.3

Tableau (I-2): Exemples de paramètre de solubilité de Hansen.

V-3-3- paramètre de solubilité de Fédors: [27]

Le modèle de Fédors est le modèle plus utilisé car il ne nécessite que la connaissance de la structure de la molécule, car les contributions de l'énergie de cohésion et le volume molaire de chaque atome ou groupes d'atomes sont des valeurs tabulées, d'où la relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta e_i}{\Delta V_i}} \quad (\text{I-6})$$

Donc il est possible de calculer le paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fédors.

Le tableau suivant donne les valeurs des contributions Δe_i et ΔV_i de quelques atomes et groupes d'atomes d'après la méthode de Fédors :

Atome ou groupe	Δe_i (cal/mole)	ΔV_i (cm ³ /mole)
CH ₃	1125	33.5
CH ₂	1180	16.1

-CH=	820	-1.0
HC≡	920	27.4
C≡	1690	6.5
Phenyl*	7630	71.4

Tableau (I-3): contributions d'atome et groupe de l'énergie de vaporisation et le volume molaire à $T=25^{\circ}\text{C}$.

VI- Polystyrène:

Avec une production annuelle de 6.10^6 tonnes [28], le polystyrène occupe la quatrième place derrière le Polyéthylène, le Polychlorure de vinyle et le Polypropylène. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques.

La première fabrication du polystyrène a été faite par Simon en 1839, mais le mécanisme de formation n'a été découvert jusqu'au vingtième siècle. [29]

Le polystyrène est un polymère vinylique, il est constitué d'une longue chaîne d'hydrocarbures, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone.

La figure3 donne la représentation du polystyrène selon le modèle de pelote bâtonnet.

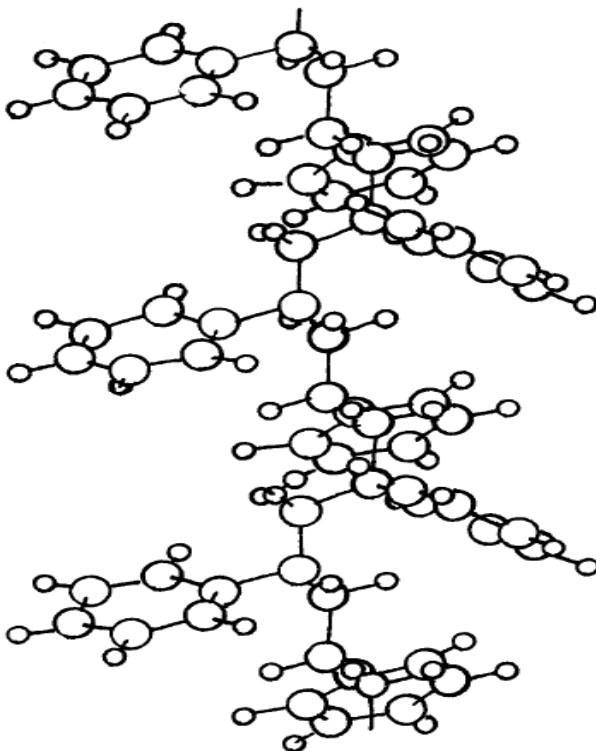


Figure (I-3) : Modèle pelote bâtonnet de Polystyrène.

VI- 1- Synthèse du polystyrène :

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne un homopolymère qui est le polystyrène standard.



Figure (I-4): Polymérisation du styrène.

Le polystyrène est un polymère amorphe, transparent, de configuration atactique: c'est-à-dire que les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale.

Le polystyrène est rigide et fragile en raison de la résistance du mouvement d'encombrement des groupes phényles.

La polymérisation métallocène conduit à un polystyrène syndiotactique (les groupes phényles de la chaîne du polymère sont attachés alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne principale).

La première formation du polystyrène syndiotactique était en 1997 sous le nom commercial de Questra; c'est un produit opaque à structure cristalline ayant de hautes performances techniques mais beaucoup plus chères que le Polystyrène standard. [30]

Le polystyrène syndiotactique est caractérisé par une bonne résistance chimique, contrairement au polystyrène régulier qui a généralement une faible résistance chimique aux produits chimiques à cause de la présence des ports dus à l'existence des groupes phényles. Il trouve des applications dans l'électronique, les équipements électriques et l'automobile. [28,31] La figure (I-5) donne les différentes configurations de polystyrène:



Figure (I-5): Les différentes configurations de polystyrène.

VI-2-Propriétés de polystyrène :

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés.

Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs, et le tableau suivant résume quelques propriétés de polystyrène les plus utilisées:[20,32-34]

Propriétés	Valeurs	
Masse molaire	104.15	g/mol
Energie cohésive	29.6-35.4	KJ/Mol
Enthalpie de fusion	8.37-10	KJ/Mol
Entropie de fusion	0.0153-0.0168	KJ/ K Mol
Température de transition vitreuse	373	K
Capacité thermique : T=100K	0.04737	KJ/K Mol
Conductivité thermique (Amorphe, T= 473)	0.13	J/s m K

Coefficients de diffusion D_0			
Solvant	T (K)	M.W (Kg/Mol)	
Acétone	293	1.200-2.450	1.18-0.80
Benzène	298	1.32-3.9	27.9-17.2
Cyclohexane	303	90	4.0
Toluène	293	140-2.850	4.30-0.74
Paramètre d'interaction			
Solvant	T (K)	M.w (Kg/Mol)	
Acétone	298	0.6-1	0.81-1.1
Cyclohexane	307	0-0.8	0.50-0.93
Toluène	298	1-0.2	0.16-0.37
Paramètre de solubilité			$15.6-21.1 \text{ (M Pa)}^{1/2}$
Propriétés optiques			transparent

Tableau (I- 4): Propriétés de polystyrène.

VI-3- Polystyrène Copolymères de styrène :

Du fait de la compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères, on peut le modifier par copolymérisation pour apporter des propriétés particulières, comme la résistance aux chocs, une meilleure tenue thermique, etc.

La famille des plastiques à base de polymères dérivés du styrène comprend: le polystyrène (PS), les copolymères de styrène avec des monomères de vinyle, ainsi que des alliages de polystyrène et de copolymères à base de styrène, avec des élastomères; cette famille de plastiques comprend le polystyrène, le polystyrène choc, le polystyrène expansé et les résines [25] (ABS) Acrylonitrile -Butadiène Styrène.

❖ Le polystyrène "cristal" n'a pas une structure cristalline mais porte ce nom en raison de son aspect transparent. Il polymérise sous forme de perles à haute température en présence d'un adjuvant plastifiant.

C'est un plastique dur et cassant utilisé pour de nombreux types de boîtes, les boîtiers CD notamment; c'est aussi un matériau très apprécié pour l'emballage alimentaire, les pots thermoformés pour les produits laitiers sont aujourd'hui très répandus et ont presque complètement remplacé les récipients en verre.

Les plastiques à base de PS sont relativement peu coûteux, faciles à mouler et à colorer; ils présentent une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques. [31]

❖ Le polystyrène "choc" ou HIPS (High-impact polystyrène) ou acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est un copolymère formé par du styrène et du polybutadiène; il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel de 2% à 10% de polybutadiène. C'est le plus commun de la famille des plastiques styréniques car il est résistant, capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal; très bonne résistance aux chocs mais non transparent. Cet ABS est employé par l'industrie pour des produits rigides, légers et moulés. Le polybutadiène a été un des premiers élastomères synthétiques à être inventé car il est très similaire au caoutchouc naturel. Ce copolymère est utilisé dans la peinture au latex. [31]

❖ Le matériau le plus connu de la gamme est le polystyrène expansé (PSE.); le polystyrène expansé a été inventé en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996), ce polystyrène est solide à 20°C, pâteux à 120°C et fondant à 160°C. C'est sorte de mousse blanche compacte inflammable et combustible. Il existe deux types de PS :

- le polystyrène expansé moulé (PSE-M) obtenu à partir d'un polystyrène "expansible" qui n'est rien d'autre qu'un polystyrène cristal auquel on a ajouté, en cours de polymérisation, un agent d'expansion (pentane, $T_{\text{ébullition}}=35^{\circ}\text{C}$)
- le polystyrène expansé extrudé (PSE-E) Une première expansion est opérée à la vapeur d'eau puis une période de repos permet aux perles de PS pré expansées de perdre leur excédent d'eau. Enfin, on les expande et on les moule à la vapeur dans la forme voulue. C'est un matériau qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs et qui est un très bon isolant thermique pour les plaques de doublage des murs. [31]

❖ Les résines ABS: sont des systèmes à deux phases: une phase formée par un caoutchouc à base de copolymère styrène-butadiène et en une matrice vitreuse continue de copolymère de styrène-acrylonitrile. Les plastiques à base de ABS ont une plus grande stabilité aux températures élevées et une meilleure résistance aux solvants que les PS qualité choc et conviennent particulièrement bien à la fabrication des pièces robustes. Les ABS servent à fabriquer des tuyaux de drainage, d'évacuation et de

ventilation, des portes coulissantes, des glissières de fenêtres, des coupe-bises, des coffrages du béton et des appareils ménagers.

VI-4-Procédé de polymérisation:

Le polystyrène est fabriqué à l'échelle industrielle selon trois procédés [35].

➤ **Polymérisation radicalaire en suspension:**

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau. C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau. Il n'est utilisé que pour le polystyrène expansé, l'ABS et certains polystyrènes spéciaux (à très haute masse moléculaire, ou bien polystyrène choc utilisant du caoutchouc EPDM).

➤ **Polymérisation anionique en solution:**

La polymérisation a lieu en solution dans un solvant hydrocarbure ; la réaction est initiée par des composés organiques du lithium. C'est le procédé de fabrication des copolymères à bloc styrène / butadiène de type « CLIPS » (Clear Impact Polystyrene). La réaction est menée de façon discontinue dans des réacteurs agités.

➤ **Polymérisation en masse (radicalaire):**

C'est le procédé de fabrication du PS cristal (standard) et du PS choc [ou HIPS (High Impact Polystyrene)]. Il a été développé dès les années 1940 par les compagnies BASF et Dow.

Le procédé « masse » permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé « suspension », avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène.

VI-5-Inconvénients du polystyrène:

Les principaux inconvénients des plastiques à base de polystyrène sont :

La fragilité, basse température de fléchissement et faible résistance aux solvants organiques y compris les produits de nettoyage à sec.

En outre, de par leur nature, les résines de polystyrène offrent une faible résistance aux intempéries; lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur, elles jaunissent et se fendillent. Cependant, plusieurs des défauts mentionnés précédemment peuvent être surmontés par une formulation adéquate, par copolymérisation du styrène avec des monomères de vinyle ou en utilisant un mélange de polystyrène avec d'autres polymères. [31]

REFERENCES:

- [1]: I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [2]: "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [3]: F. Moingeon ; *Thèse de Doctorat* ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [4]: D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, (2001).
- [5]: P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [6]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., *Synthesis* (1978), 155.
- [7]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., *Polym. J.* (1985), 17, 117.
- [8]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50,(2003) .
- [9]: S. Jouenne, *Thèse de Doctorat* ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [10]: "Différents types de matières plastiques"
[http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [11]: " Aucun titre de diapositive "
[http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6).
- [12]: M. Fontanille, P. Vairon ; *Polymérisation*; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [13]: M. Medkour, *Polymères: synthèse macromoléculaire*; offices des publications universitaires (année).
- [14]: D.J. Lougnot, *Techniques d'utilisation des photons*, chap.5, collection Electra. Dopee, 85, Paris, 245, (1992).
- [15]: C. Decker , *Progr. Polym. Sci.*, 21, 593,(1996).
- [16]: C. Decker , *Dans Materials Science and Technology*. Vol. 18, Meiser (H.E.H., éd), VCH Verlag Weinheim , (1997).
- [17]: C. Roffey, *Photodegradation of reactive species for UV-curing*, John Wileng, Chichester 1, 997.

- [18]:O.W. Webster, D.Y. Sogah, *Comprehensive polymer science*, vol 4, chapitre10, p. 163-169, G. ALLEN. Editor, Pergamon Press (1989).
- [19]:J. H. Hildebrand; *the Solubility of Non-Electrolytes*. New York: Reinhold, (1936)
- [20]:D. W .Van Krevelen, *Properties of polymers*, Ed. Elsevier New York, (1990).
- [21]:H.H Kausch, N .H .mand, Christopher, Plummer, P .Decroly. *Traite des matériaux, 14 matériaux polymères, propriétés mécanique et physique, principe de mise en œuvre*, (19).
- [22]:O.Billard, *Thèse de Doctorat*; option chimie organique et Macromoléculaire; Université Des sciences et Technologies de LILLE, (1998).
- [23]: *Standard Hildebrand values from Hansen. Journal of Paint Technology* Vol. 39, No. 505, (Feb 1967).
- [24]: Barton, *Hand book of Solubility Parameters*, CRC Press, (1983).
- [25]:M. Fontanille, Y.Gnadu; *Structure moléculaire et morphologie des polymères* ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 042).
- [26]:C.M .Hansen. *The three dimensional solubility parameter: II dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility and pigments .JPT* (1967); 39-511.
- [27]:R.F. Fedors, *Polymer Engineering and Science*, 14 2,147-154 (1974).
- [28]:B. Frédéric; *Travail de diplôme*; Département de chimie; École d'ingénieur et d'Architecture de Fribour Hochschule Fui Technik and Architektur Freitur ,2001.
- [29]:E. Charles, Carraher.Jr, *Giant molecules, Essential Materials for Everyday living and problem solving*; Second Edition, A John Wiley & Sons, INC., Publication, (2003).
- [30]:J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, University Cincinnati, (1999).
- [31]:*Guide to Plastics*, by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGraw Hill, Inc.New York, (1970).
- [32]:J. Brandrup, E. H. Immergut. *Polymer Handbook*, 3d ed. Wiley Interscience, New York, (1989).
- [33]:J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*. Ed AIP Press, Woodbury, New York, (1996).
- [34]:R.F. Boyer, *In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, (1970), vol. 13.

[36]:P. Heim, L. Hym; *polystyrène et copolymères de styrène* ; Technique de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (AM.3.340).