

Rappels sur l'historique et les propriétés particulières des polymères

Marc Carrega

Historique

L'histoire des polymères commence autour de 1830, mais celle des « matières plastiques » industrielles attendra 1900. Les chimistes qui ont préparé le chlorure de vinyle (1838), l'isoprène (1879) ou le méthacrylate de méthyle (1880), se sont rendu compte que la lumière (et des traces d'oxygène) solidifiaient ces substances, sans évidemment en comprendre le mécanisme puisqu'il faudra attendre Staudinger vers 1920 pour décrire les macromolécules.

Les matières premières accessibles au XIX^e siècle sont naturelles : la cellulose, le latex d'hévéa, la caséine du lait. La vulcanisation du caoutchouc d'hévéa est réalisée par Goodyear en 1839. La nitration de la cellulose (1833) permet sa mise en solution et, plus tard, l'addition de camphre, la plastification en celluloid ; les premiers films de nitrocellulose sont utilisés en photographie. Le traitement par l'anhydride acétique (1865) permet à Chardonnet de filer en 1884 la première soie artificielle. La Galalit (formol et caséine) apparaît en Angleterre en 1897. Il faut attendre 1909 pour que Baekeland prépare les premières matières polymères de synthèse à partir de phénol et de formol. L'industrialisation de la Galalit et des phénoliques date de 1914. La première guerre mondiale aide au développement de ces matières plastiques dont on ne connaît pas la vraie structure ; elles utilisent comme matières premières des végétaux, des résines naturelles ou des distillats de houille.

Les soixante années qui suivent la guerre constituent la phase de croissance des polymères. Les matières premières vont être le pétrole, découvert abondant aux États-Unis, et le charbon en Allemagne. Durant la seconde guerre mondiale, la situation économique et politique va dominer les développements des plastiques les plus anciens : PVC et polystyrène avant 1939, polyacétate de vinyle, polyméthacrylate de méthyle et les grands élastomères de synthèse – Buna en Allemagne, GRS aux États-Unis – qui utilisent le butadiène, le styrène, puis l'acrylonitrile. Le polychloroprène est inventé à la même époque ainsi que les polyamides 6 et 66, le polytétrafluoréthylène (Teflon[®]). La synthèse directe du chlorure du silicium ouvre la voie des silicones industrielles. C'est dès le début de la guerre que le polyéthylène de basse densité (procédé haute pression de ICI) va jouer un rôle déterminant dans la réalisation du RADAR.

Les années 50 sont celles de la reconstruction en Europe et au Japon, du développement universel de la pétrochimie et des plastiques classiques (PVC, PEBD, PEHD, PP, ABS, PA, PC, PBT, PET, PPO, etc.).

Les années 60 sont dominées par la guerre froide et la course à l'espace qui voient l'arrivée d'une multitude de polymères de haute performance : polysulfones, polyéthercétone, polymères cristaux liquides thermotropes

et lyotropes (Kevlar[®]), et une multitude de polymères à la frontière des thermoplastiques et des thermodurcissables comme les polyimides (Kapton[®]). Cette période est riche en monomères nouveaux dont le prix au départ semble peu importer car on escompte des tonnages importants... qui ne viendront jamais.

La crise pétrolière de 1973 marque un tournant. L'idée vient que le pétrole pourrait manquer, ce qui est exact pour la fourniture d'énergie, mais absurde pour la pétrochimie qui n'utilise guère que 6 % de la production. Le mouvement des idées de 1968 joue cependant un rôle non négligeable. L'idée d'économiser les dérivés du pétrole, de réutiliser les plastiques et de chercher des matières premières naturelles renouvelables fait son chemin. De façon concomitante, le désir de baisser les coûts alors que le prix du pétrole a augmenté fait rechercher les économies d'échelles. La marque des années 70 et 80 est l'abandon des monomères exotiques et la création d'alliages à partir de polymères de fort tonnage. L'industrie automobile, grosse consommatrice de plastique, s'organise pour recycler ses propres pièces, ce qui conduit à restreindre le nombre de qualités. Cette démarche est facilitée par les concentrations industrielles dans le secteur.

Quelques découvertes dans le domaine de la catalyse permettent la diversification des structures moléculaires, pour les polyéthylènes en particulier, avec pour conséquence une adaptation très fine des produits à leur mise en œuvre, une baisse des prix, une plus grande facilité du recyclage. On est donc passé en 30 ans de produits chers, de faible tonnage mais indispensables, à des produits bon marché, très élaborés et en forte compétition entre eux.

Les années 80 ont vu la fin de la guerre froide. La mondialisation des années 90 conduit à des concentrations importantes de la production et à une standardisation accrue des qualités. Les grandes sociétés créent des filiales communes pour des plastiques courants (Hoechst et BASF, DuPont et Dow par exemple) ou même se désengagent en vendant leurs activités à des sociétés de capitaux qui exploitent les unités industrielles avec des coûts inférieurs. On ne fabrique plus, au plus près du client, que des compositions additivées, car les pré-polymères (sel nylon) et les polymères de base peuvent voyager à faible coût à travers le monde.

Seuls les polymères produits à l'échelle de 1 000 t/an et plus entrent ici en ligne de compte, et les principaux polymères dans le secteur des matériaux sont à l'échelle des millions de tonnes. Y a-t-il donc encore une recherche et un avenir pour les matériaux polymères en ce début du XXI^e siècle ? Les polymères de la biologie humaine en sont à leur début, mais on aurait tendance à les classer dans le secteur pharmaceutique et médical. L'électronique et l'optoélectronique sont des secteurs de demande, mais les

tonnages sont très faibles, sauf pour quelques revêtements et vernis par exemple où l'on parle de dizaines de milliers de tonnes. Les autres usages se chiffrent encore par dizaines de kilogrammes. Les molécules nouvelles ont des fonctions électriques, biologiques, magnétiques, optiques, portées par un matériau plastique qui se trouve posséder des propriétés de contact ou de mise en forme plus intéressantes que des céramiques ou des métaux. Les valeurs ajoutées au kilogramme ne sont plus celles des matériaux plastiques des années 50, mais celles de la pharmacie ou de l'électronique ; c'est pour cette raison que les industriels classiques des polymères ne sont plus impliqués dans les nouveaux développements.

Propriétés particulières

La véritable structure moléculaire des polymères a été connue à partir des travaux de Staudinger et de ses successeurs : il s'agit de longs enchaînements d'atomes ou de petits ensembles d'atomes de structure identique ; ces chaînes étant éventuellement ramifiées. La forme la plus simple est celle du collier de billes (les billes sont les ensembles identiques) ; la plus complexe, celle d'un filet à mailles irrégulières dont certaines ne seraient pas fermées. Les atomes de l'enchaînement sont pour une bonne part des atomes de carbone, mais on peut aussi trouver entre deux carbones un hétéroatome (O, N, S...). Cette structure « organique » confère aux polymères des propriétés physico-chimiques qui sont celles des substances organiques « micromoléculaires » habituelles : solubilité, combustibilité, sensibilité aux acides et aux bases. Cependant, tant que ces matériaux sont à l'état solide, la résistance reste meilleure que celle d'un liquide de même composition, à cause du ralentissement des phénomènes de diffusion.

Du point de vue des propriétés mécaniques qui sont les premières auxquelles on pense pour un matériau, c'est l'anisotropie de l'objet macromoléculaire qui les domine. Les forces de cohésion de cet objet sont plus grandes dans le sens des liaisons chimiques fortes de la chaîne que dans le sens transversal où ne se manifestent que des forces de Van der Waals. L'agitation thermique, proportionnelle à la température absolue, permet aux chaînes de se déplacer les unes par rapport aux autres comme le ferait un paquet de longs serpents entremêlés. Au-dessous d'une certaine zone étroite de température (transition vitreuse), la mobilité se restreint et les déplacements importants sont impossibles, même sous des contraintes externes ; la déformabilité rapide de l'objet est faible, il est « solide ». Au-dessus de cette zone de température, il est déformable avec une certaine viscosité, il est liquide. Les très grandes chaînes (poids moléculaires élevés) sont très enchevêtrées, et la viscosité peut être extrêmement élevée, ce qui fait la particularité de la mise en forme de ces matériaux. Les chaînes des produits de synthèse ont des longueurs variées, la distribution des tailles a une influence sur la mise en forme ; un mélange de très longues chaînes et de chaînes courtes est « plastifié » par ces dernières. Une des conséquences de la structure en longues chaînes inégales est que la viscosité décroît d'abord lentement au-dessus de la transition vitreuse, avant de décroître nettement plus vite. Ces phénomènes ne s'observent que si la température reste inférieure à celle qui conduit à

la décomposition de ces matières organiques. La stabilité chimique est une borne supérieure à la mise en forme des polymères (400 °C est le maximum observé).

L'agitation thermique qui anime le « serpent » fait qu'une traction s'exerce entre deux points où la chaîne glisse difficilement, on constatera donc une élasticité de la portion de chaîne entre les points de glissement. Si les temps moyens de déplacement de l'ensemble sont plus longs que ceux des éléments entre les points de glissement, on observera un comportement à la fois visqueux (déplacements macroscopiques) et élastique (petits mouvements). La viscoélasticité, phénomène dynamique, est l'une des caractéristiques spécifiques des polymères.

Pour des polymères à structure de filet quasi-infini, la température de transition vitreuse demeure, l'élasticité également. L'écoulement macroscopique n'est plus possible, on dit avoir affaire à un thermodurcissable. Dans le cas des chaînes individualisées, on avait des thermoplastiques. Quand les mailles du filet sont très grandes, les portions de chaîne entre les points de « réticulation » sont longues avec les propriétés des chaînes thermoplastiques, mais sans écoulement macroscopique important, on a affaire à un « élastomère ».

On peut ajouter que lorsque les chaînes longues présentent une régularité structurale parfaite (géométrie le long de la chaîne), les chaînons voisins, tous identiques, peuvent former, grâce aux forces de Van der Waals, des arrangements macroscopiques réguliers en trois dimensions qui leur confèrent les propriétés thermiques et mécaniques de cristaux. Les domaines cristallins sont en général occupés par des chaînons appartenant à des chaînes différentes, ce qui donne une cohésion particulière à ces matériaux. Les domaines de régularité ne peuvent occuper tout l'espace de l'échantillon, ne serait-ce qu'à cause de la difficulté pour l'ensemble des serpents de se désengager les uns des autres pour un arrangement parfait : on a affaire à des polymères semi-cristallins. Une des conséquences est que les propriétés mécaniques entre la transition vitreuse et la zone de fusion, plus élevée, sont celles de solides résilients. On notera que le fluage à long terme sous contrainte est observé entre les deux zones de températures.

On modifie les propriétés des polymères en leur mélangeant des charges minérales thermiquement stables et pratiquement insensibles à la température. On cherche par exemple à augmenter le module de rigidité et, pour les semi-cristallins, à retarder aussi la chute du module en approchant la zone de fusion.

L'étréage macroscopique rapide d'un polymère fondu entraîne une orientation partielle des chaînes individuelles qui, bien qu'encore enchevêtrées, présentent une anisotropie macroscopique de leurs propriétés. Cette anisotropie peut être figée par le refroidissement au-dessous de la transition vitreuse ou, si elle existe, de la fusion. C'est la base du filage des fibres thermoplastiques. Le réchauffage des fibres au-dessus de la transition vitreuse libère les chaînes aux points d'enchevêtrement et les forces thermiques de rétraction provoquent la rétraction de la fibre, comme on l'observe sur un tissu synthétique repassé trop chaud.

Telles sont quelques-unes des propriétés particulières qui ont leur origine dans la structure caténaire des polymères. Cette structure est l'élément essentiel pour comprendre les comportements des « plastiques » quand ceux-là sont différents de ceux des matériaux « habituels ».



Marc Carrega*

est membre de la SFC et du Groupe Français des Polymères.

* 21, rue de Villeneuve, 92380 Garches.
E-mail : mcarrega@worldnet.fr