

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université A. Mira -Bejaia
Faculté des Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences alimentaires

Polycopié de cours

Chimie des polymères et les biopolymères



Niveau : 2^{ème} Année Licence professionnelle
Option : Emballage et Qualité

Auteur : Dr. IHAMOUCHE Chadia née BENMERAD

2018/2019

Avant propos

Ce cours s'adresse principalement aux étudiants de la deuxième année licence professionnelle du département des sciences alimentaires, faculté des sciences de la nature et de la vie. Son usage est évidemment possible pour les étudiants de master du département génie des procédés option génie des polymères et Matériaux,...

Le cours est divisé en deux parties couvrant spécifiquement deux aspects, le premier est la chimie des polymères. Après le rappel des notions sur les macromolécules, les liaisons chimiques. Les différentes réactions de synthèse des polymères, polycondensation et polymérisation (radicalaire anionique, cationique et coordinative) seront étudiées systématiquement. Les avantages et limitations de chaque méthode seront discutés. Les aspects mécanistiques et cinétiques seront abordés. Le deuxième aspect porte sur les biopolymères, quelques définitions, classification, propriétés et applications de ces matériaux seront abordées, en mettant l'accent sur les principaux biopolymères existants.

L'objectifs du cours et de maîtriser la terminologie et le vocabulaire technique associés à la chimie des polymères. Connaître les structures chimiques des principaux polymères en usage dans les emballages. Comprendre les réactions de synthèse des polymères. Connaître les principaux agencements de chaînes à l'échelle moléculaire et leur "conséquences" éventuelles à l'échelle macroscopique

Le présent travail est divisé en deux parties, chacune d'elle traite les chapitres suivant :

Partie I : Chimie des polymères

Chapitre I : Notions de macromolécule

Chapitre II : Liaisons chimiques et Cohésion des polymères

Chapitre III : Polymérisation en chaîne ou polyaddition

Chapitre IV. Polymérisation par étape ou polycondensation

Partie II : Les biopolymères

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

Chapitre II : Les polysaccharides (cellulose, amidon, chitine et chitosane)

Chapitre III : Le poly(acide lactique) (PLA)

Table de matière

Partie I : Chimie des polymères

Chapitre I : Notions de macromolécule	1
I.1. Introduction	1
I.2. Définitions	1
I.2.1. Plastique :	1
I.2.1. Polymère :	1
I.3. Quelques polymères d'usage courant	2
I.4. Classification des polymères	2
I.4.1. Selon la structure chimique et la microstructure	2
I.4.2. Selon la cristallinité :	4
I.4.3. Selon les propriétés thermiques:	4
I.4.4. Selon le mode de synthèse :	5
I.4.5. Selon l'origine,	5
I.4.6. Selon l'importance économique:	6
I.4.7. Selon le cycle de vie	6
I.5. Nomenclatures	6
I.5.1 Règles	6
I.5.2. Noms courants	7
I.5.3. Sigles	7
I.6. Cycle de vie des polymères	7
I.6.1. Synthèse:	7
I.6.2. Formulations :	7
I.6.3. Mise en œuvre :	8
I.6.4. Utilisation :	8
I.6.5. Devenir après usage :	8
I.7. Applications	9
Chapitre II: Liaisons chimiques et Cohésion des polymères	10
II.1. Définitions	10
II.1.1. Liaison chimique :	10
II.1.2. Cohésion des polymères :	10
II.2. Types de liaisons	10
II.2.1. Les liaisons fortes intramoléculaires	10
a). Liaison ionique	10

b). Liaison covalente _____	11
II. 2.2. Les liaisons faibles interchaînes _____	11
a). Liaison de Ven Der Wals _____	11
b). Liaison hydrogène _____	13
II.3. Énergie de cohésion des polymères _____	14
II.3.1. Energie cohésive molaire de quelques grands polymères _____	15
Chapitre III: Polymérisation en chaîne _____	16
III.1. Polymérisation radicalaire _____	16
III.1.1. Aspects mécanistiques _____	16
a). Etape d'amorçage _____	16
b). Etape de propagation : _____	18
c). Etape de terminaison : _____	18
III.1.2. Aspects cinétiques _____	19
III.1.3. Longueur des chaînes _____	21
III.2. Polymérisation anionique _____	21
III.2.1. Aspects mécanistiques _____	21
a) Etape d'amorçage : _____	21
b). Etape de propagation _____	22
III.2.2. Aspects Cinétiques _____	23
III.3. Polymérisation cationique _____	25
III.3.1. Aspects mécanistiques _____	25
a). Etape d'amorçage : _____	25
b). Etape de propagation : _____	26
c). Etape de terminaison : _____	27
III.2.2. Aspects Cinétiques _____	28
III.4. Polymérisation coordinative _____	29
III.4.1. Introduction _____	29
III.4.2. Définition _____	29
III.4.3. Caractéristiques de la polymérisation coordinative _____	30
III.4.4. Aspects mécanistiques _____	30
III.4.5. Exemples, Cas de la polymérisation Ziegler – Natta _____	30
Chapitre IV: Polymérisation par étape (Polycondensation) _____	33
IV.1. Introduction _____	33
IV.2. Aspects mécanistiques de la Polycondensation _____	33
IV.2.1. Polycondensation des monomères bivalents _____	33
IV.2.2. Polymérisation des monomères de valence moyenne supérieure à deux _____	34
IV.3. Fonctionnalité moyenne : _____	35

IV.4. Degré d'avancement :	35
IV.5. Degré de polymérisation moyen :	36
IV.6. Notion de la masse molaire	36
IV.6.1. Masse moléculaire moyenne en nombre	36
IV.6.2. Masse moléculaire moyenne en poids	37
IV.6.3. Le degré de polymérisation :	37
IV.6.4. Indice de polydispersité (ou de polymolécularité)	37
IV.6.5. Distribution des masses moléculaires	37
IV.7. Aspects cinétiques de la polycondensation	37
a). Polymérisation sans catalyseur	38
b). Polymérisation avec catalyseur extérieur (catalyseur ajouté)	38
c). Polymérisation autocatalyse :	38
IV.8. Différence entre polycondensation et polymérisation en chaîne	39

Partie II: Les biopolymères

Chapitre I: Généralités sur les Biopolymères	40
I.1. Quelques définitions	40
I.1.1. Biopolymères :	40
I.1.2. Bioplastique :	40
I.2. Classification des biopolymères	40
I.3. Propriétés des biopolymères :	41
I.3.1. La biodégradabilité	41
I.3.2. Biocompatibilité	41
I.3.3. Biorésorbabilité	42
I.3.4. La perméabilité à la vapeur d'eau	42
I.3.5. Propriétés chimiques	42
I.3.6. Autres propriétés	43
Chapitre II: Les Polysaccharides	44
II.1. Définition	44
II.2. La cellulose	44
II.2.1. Introduction	44
II.2.2. Structure	44
II.2.3. Propriétés physico-chimiques	45
II.2.4. Applications	45
II.3. L'amidon	46
II.3.1. Introduction	46

II.3.2. Structure	46
II.3.3. Propriétés	47
II.3.4. Applications :	47
II.4. Chitine et chitosane	47
II.4.1. Introduction	47
II.4.2. Structures de la chitine	48
II.4.3. Extraction de la chitine par voie chimique:	50
II.4.4. Extraction chimique du chitosane à partir de la chitine	50
II.4.5. Propriétés de la chitine et du chitosane	50
II.4.6. Les applications	51
Chapitre III: Le poly (acide lactique)	52
IV.1. Introduction	52
IV.2. Synthèse	52
IV.3. Propriétés	54
IV.3.1. Stéréochimie du PLA	54
IV.3.2. Propriétés physico-chimique	54
IV.3.3. Propriétés mécaniques	54
IV.3.4. Propriétés thermiques	55
IV.3.5. Biodégradabilité, biocompatibilité et biorésorbable	55
IV.4. Applications du PLA	55
IV.4.1. En médicales et pharmacies	55
IV.4.2. En emballages	56
IV.4.3. En agriculture	57
IV.4.4. En automobile :	58
IV.4.5. En électronique :	58
IV.4.6. En construction :	58

Partie I

Chimie des polymères

Chapitre I

Notions de macromolécule

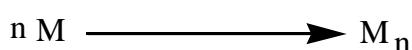
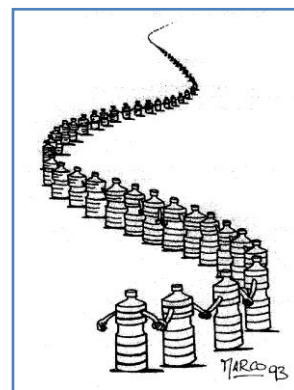
I.1. Introduction

Aujourd'hui, Sous la désignation « plastique » et sous la dénomination « polymères » de nombreux objets occupent une partie importante de notre quotidien. Voiture, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, accessoires, emballages ; aucun aspect de la société n'a été épargné par les plastiques. Ils sont aujourd'hui la troisième composante des sciences des matériaux avec les métaux et les céramiques.

I.2. Définitions

I.2.1. Plastique : Le terme « plastique » décrit une grande variété de composés organiques obtenus par synthèse chimique. Produites essentiellement à partir du pétrole. Il est susceptible d'être moulé, façonné, en général à chaud et sous pression, afin de conduire à un semi-produit ou à un objet.

I.2.1. Polymère : C'est une macromolécule organique formée de l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités répétitives qui dérivent d'un ou plusieurs monomères (unités ou motifs). Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé degré de polymérisation ; il est directement proportionnel à la masse molaire de polymère.

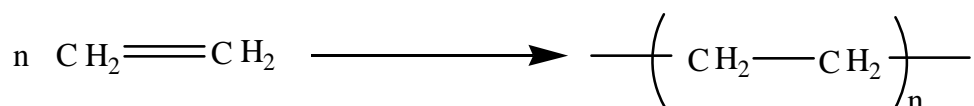


D'où **M** est la molécule de monomère,

M_n est la molécule de polymère.

n : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (ou le degré de polymérisation).

Exemple : A partir de l'éthylène C₂H₄, on peut produire le polyéthylène. La réaction de polymérisation s'écrit:



I.3. Quelques polymères d'usage courant

Monomères	Polymères	Noms	Symboles
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	Polyéthylène	PE
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Polypropylène	PP
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	Polychlorure de vinyl	PVC
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \right)_n$	Polystyrène	PS
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$	polytétrafluoroéthylène	PTFE

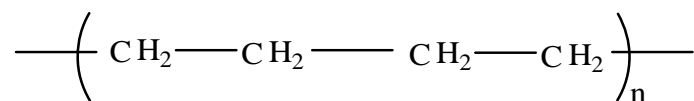
I.4. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres:

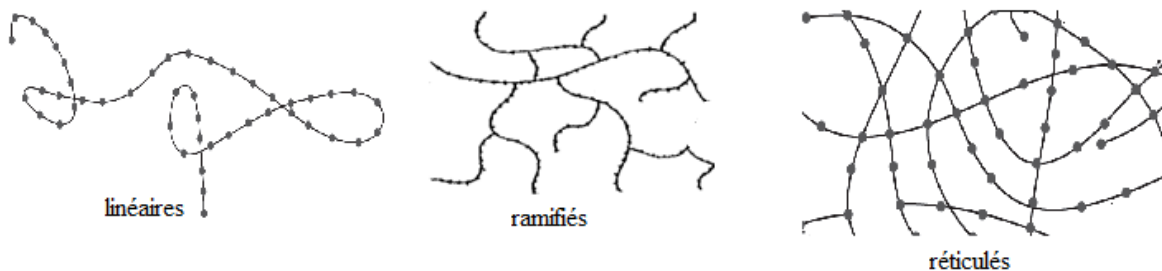
I.4.1. Selon la structure chimique et la microstructure

a). *Enchaînement des motifs constitutifs* : On distingue deux grandes catégories de polymères, selon qu'ils sont issus d'un ou plusieurs monomères.

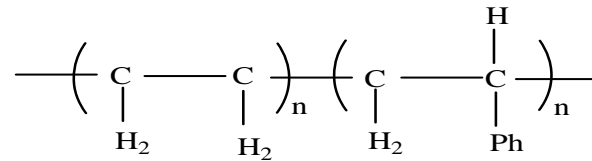
- *Homopolymères* : les motifs élémentaires sont tous identiques. Exemple : le polyéthylène



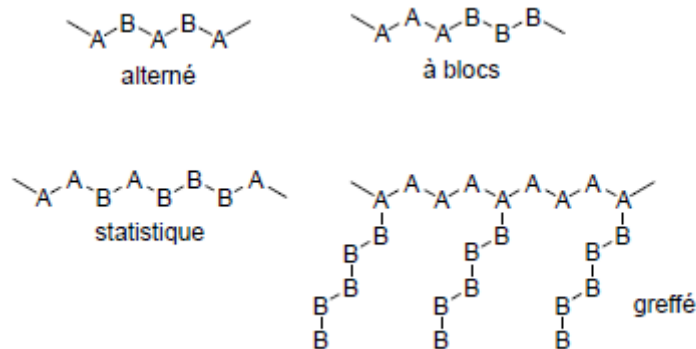
On distingue des homopolymères linéaires, ramifiés ou réticulés.



- Copolymères : les motifs élémentaires sont de natures différentes. Exemple : Copoly(éthylène-styrène)



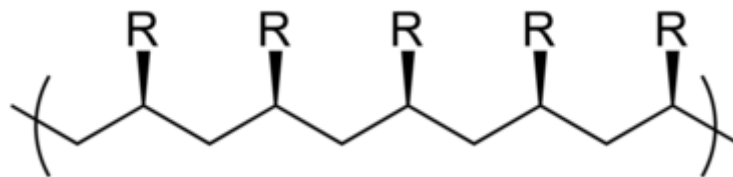
L'enchaînement des unités constitutives dans les copolymères peuvent être: statistiques, alternés, à blocs, greffés ;



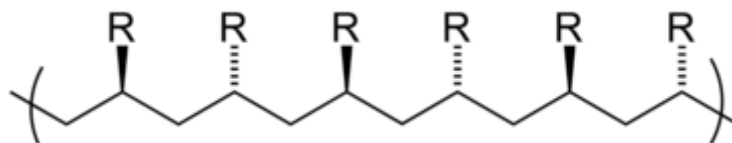
b). Régularités configurationnelles ou la Tacticité

Correspond à la régularité d'enchaînement (répartition) des groupements substituants par rapport à la chaîne macromoléculaire (cas des polymères vinyliques). On distingue alors trois cas :

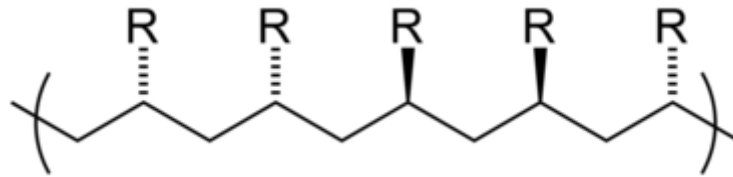
- Si tous les substituants identiques sont du même côté du plan, le polymère est dit **isotactique** :



- Si tous les substituants identiques sont alternativement d'un côté puis de l'autre du plan, le polymère est dit **syndiotactique** :



- Si les substituants sont distribués de façon quelconque, le polymère est dit **atactique**

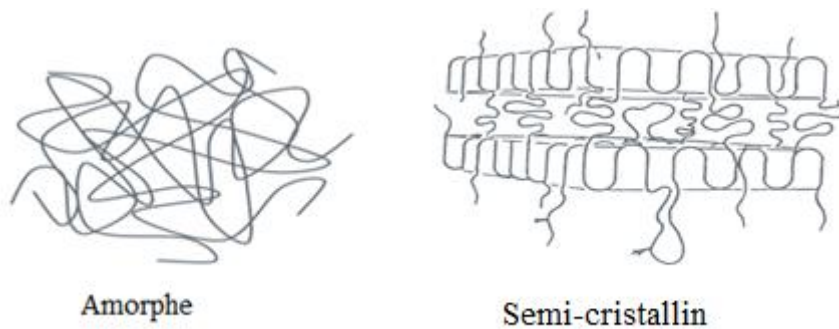


I.4.2. Selon la cristallinité : on distingue des polymères amorphes ou semi-cristallins.

a). Amorphes : Chaînes inorganisés, désordonnées et très ramifiées.

b). Cristallins : Chaînes organisées alignées, ordonnées et symétriques.

c). Semi-cristalin : Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



I.4.3. Selon les propriétés thermiques: Une des propriétés mise en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles :

a). Les thermoplastiques : Se sont des composées linéaires, ou ramifiés, amorphes ou semi-cristallins. Ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique et cette transformation est réversible. Ils sont recyclables. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, le PET

b). Les thermodurcissables: Sous l'effet de chauffage, ces polymères subissent des modifications de structure conduisant à des liaisons de pontage et de réticulation irréversible, forment ainsi des réseaux rigides tridimensionnels. *Exemple :* phénoplastes, aminoplastes.

c). Les élastomères: Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère. Ils ont les caractéristiques suivantes.

- Force intermoléculaires faibles.
- Températures de transition inférieure à la température ordinaire.
- Faible cristallinité (substances amorphes).
- Absence de rigidité des chaînes (grande flexibilité)

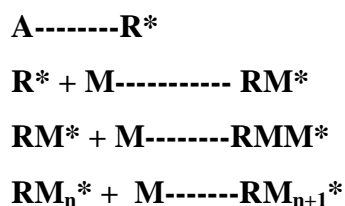
Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène, poly-isoprène.

I.4.4. Selon le mode de synthèse : Il y a deux types de réactions permettant de produire des polymères.

a). Les réactions de polymérisation (mécanisme en chaîne)

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère **M** est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Un centre actif primaire **R***, généré par un amorceur **A** active une molécule monomère **M** en transférant le centre actif sur l'unité monomère et ainsi de suite. Le processus se fait en trois étapes (Amorçage, propagation et terminaison)



Selon la nature du centre actif on distingue une polymérisation radicalaire, anionique, cationique et coordinative) [5].

b). Les réactions de condensation (mécanisme par étapes) : C'est une synthèse macromoléculaire au cours de laquelle l'addition de chaque nouveau motif est accompagnée d'une élimination d'une petite molécule (eau, HCl...). Les polyamides, les polyester et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

I.4.5. Selon l'origine, on peut classer les polymères en trois groupes

a). Les polymères naturels : ils sont issus des règnes végétal ou animal, dont l'utilisation est ancienne. On peut citer, la famille des polysaccharides (amidon, cellulose...etc.) celle des protéines (laine, soie...) et le caoutchouc naturel.

b). Les polymères artificiels : Dérivés des polymères naturels. Ce sont essentiellement les dérivés cellulosiques (acétate de cellulose, ester cellulosiques), ainsi que certains dérivés des protéines et les dérivés de caoutchouc naturel exemple l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

c). **Les polymères synthétiques** : Issus du génie de l'homme, sont obtenus par voie de synthèse, produits à partir des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

I.4.6. Selon l'importance économique: Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

a). **Les polymères de grande diffusion:** dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : PE, PP, PS, PVC ;

b). **Les polymères à hautes performances:** dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés. Exemple : PLA, PHA

c). **Les polymères techniques:** dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Exemples : polyamides, PET.

I.4.7. Selon le cycle de vie

a). **Polymères non biodégradables:** Se sont pour la plupart dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir.

b). **Polymères biodégradables:** Se sont des polymères provenant de ressource renouvelables, donc biodégradables. Ce qui apporte une alternative intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles.

I.5. Nomenclatures

Le comité de nomenclature IUPAC (Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquées) a établie des règles sur la nomenclature macromoléculaire qui permettent de nommer la plupart des polymères.

I.5.1 Règles

1. Les noms des polymères préparés à partir d'un seul monomère sont élaborés en ajoutant le préfixe « poly » au nom du monomère.

Exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène.

2. Lorsque le monomère est composé de plusieurs mots, comporte un substituant, ou est particulièrement compliqué, il est mis entre parenthèses après le préfixe « poly »

Exemple : poly (chlorure de vinyle).

3. Pour les polycondensats préparés à partir de deux monomères différents, le nom du polymère est obtenu en faisant suivre le préfixe « poly » des composés résultant de la polycondensation.

Exemple : le poly (téréphtalate d'éthylène) préparé à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol

I.5.2. Noms courants

Le poly (hexaméthylène adipamide) est universellement connu sous le nom de polyamide 6-6. Certains noms courants sont en fait des noms commerciaux. Par exemple, le polyamide 6-6 est également appelé Nylon 6-6.

I.5.3. Sigles

Les polymères peuvent être désignés de façon abrégée, à l'aide de sigles anglo-saxons. Ainsi, dans le langage courant, on parle beaucoup plus de PVC pour le Poly(Vinyl Chloride) , du PE pour le polyéthylène, du PP pour le polypropylène,.....etc.

I.6. Cycle de vie des polymères

I.6.1. Synthèse: Les polymères sont synthétisés soit par polymérisation soit par polycondensation.

I.6.2. Formulations : Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances (additifs ou adjuvants) qui modifient leur comportement. Ces additifs sont des composés qui sont introduits dans les polymères afin d'améliorer certaines propriétés (physiques, mécaniques, thermiques, chimique ou carrément leurs mise en œuvre).

Tableau 1 : Différents additifs et adjuvants entrant dans la composition des plastiques

Les adjuvants et les additifs.	Rôles
Colorants et pigments	Donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur.
Charges	Diminuer le coût et améliorer certaines propriétés tel que : Minérales (verre, carbone, talc, ...), métalliques (aluminium, ...) ou organiques (farine de bois).
Plastifiants	Abaisser la rigidité des matières plastiques (donner de la souplesse au polymère)
Lubrifiants	Réduisent l'adhérence aux parois des machines de transformation ou pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques. tels que les cires et paraffines.
Stabilisants	Empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation (contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV). Comme les antioxydants
Agents antistatiques	Réduire ou éliminer l'accumulation d'électricité statique sur des matériaux ou de leurs surfaces.
Ignifugeants	Meilleurs résistance au feu.

I.6.3. Mise en œuvre : Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs), de l'état fondu (cas le plus fréquent), ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques). Les procédés de mise en forme permettant de réaliser des séries importantes ou de produit en continue utilisés principalement pour les matières plastiques sont divers et variés selon la matière et la forme désirées. On peut citer : l'extrusion, l'injection, moulage par compression, calandrage, rotomoulage, thermoformage,....etc.

I.6.4. Utilisation : Dans divers domaines (voir section suivante)

I.6.5. Devenir après usage : élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage).

I.7. Applications

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne, on les retrouve :

- *Emballage* : bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs, flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles
- *Vêtement et textiles* : fibres textiles naturelles et synthétiques, skaï, simili cuir
- *Ameublement* : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses
- *Articles ménagères* : poubelles, seaux, vaisselle:
- *Sports et loisir* : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines,
- *Agricultures* : serres, bâches
- *Médicales* : prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion)
- *Transport automobile* : carrosserie, tableau de bord, habillage intérieur,
- *Électriques et électroniques* : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs
- *Hygiènes* : verres de lunettes, lentilles de contact, couches.

Chapitre II

Liaisons chimiques et Cohésion des polymères

II.1. Définitions

II.1.1. Liaison chimique : Toute interaction attractive qui maintient les atomes ensemble formant ainsi des molécules stables. La liaison chimique est constituée par les électrons de valence de chacun des atomes formant la liaison en question.

II.1.2. Cohésion des polymères : La plupart des propriétés des polymères, sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires et les forces qu'ils engendrent correspondent à des énergies cohésives considérables, responsables des propriétés mécaniques particulières des matériaux qui en sont issus. Ces interactions s'établissent entre motifs ou groupements d'une même chaîne et surtout de chaînes voisines.

II.2. Types de liaisons

On distingue les liaisons fortes intramoléculaires et les liaisons faibles interchaînes.

II.2.1. Les liaisons fortes intramoléculaires

a). *Liaison ionique*

La liaison ionique est une interaction électrostatique entre des éléments ayant des électronégativités très différentes, autrement dit entre des ions ou des groupements ionisés de signes opposés. La densité électronique est exclusivement localisée autour de l'atome le plus électronégatif. Ce sont celles dont l'énergie de liaison est la plus élevée (580 - 1050 KJ/mol). Elles sont très importantes dans les réseaux de polymères. Lorsque les anions (carboxylates, sulfonates...) sont associés à des cations monovalents, ils génèrent des paires d'ions qui s'assemblent en agrégats, conduisant ainsi à une réticulation physique des systèmes macromoléculaires. Lorsque ces anions sont associés à des cations bivalents (Ca^{++} , Zn^{++} ...), ces derniers forment, en plus des agrégats, des ponts entre les chaînes.

Exemple : l'acide acrylique peut être copolymérisé avec un ester méthacrylique pour donner, après traitement par un sel de zinc, un pontage ionique entre les chaînes (figure 1).

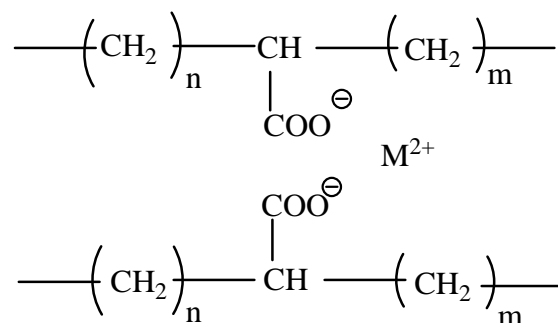
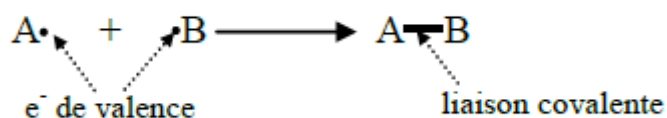


Figure 1 : Liaisons ioniques dans le copolymère éthylène/acide méthacryliques

b). *Liaison covalente*

Une liaison covalente est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron (e^- de valence), afin de former un doublet d'électrons liant les atomes. Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes et dirigées. Ces liaisons peuvent être :



➤ **Non polarisées** (purement covalente), si les atomes sont identiques ou la distribution des charges est symétrique (même électronégativité). Exemple: Cl-Cl, H-H, C=C.,

➤ **Polarisées** quand deux atomes liés se comportent l'un comme un accepteur et l'autre comme un donneur d'électrons. exemple : le poly (fluorure de vinylidène) est un polymère polaire. Ce type de liaison se manifeste notamment dans les groupements azotés, mais aussi dans les groupements sulfones ($-\text{SO}_2-$), nitrile ($-\text{C}\equiv\text{N}$),.....

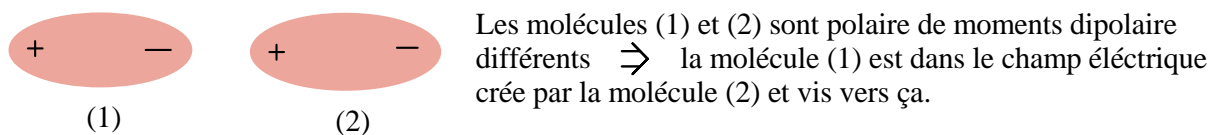
II. 2.2. Les liaisons faibles interchaînes

a). *Liaison de Van Der Wals*

Défini comme une force électrostatique résiduelle faible s'établissant entre les dipôles des molécules, du nom Hollandais Johannes Diderik Van der Wals, prix Nobel de physique 1910. On distingue 3 types d'interactions.

➤ *Interaction entre deux dipôles permanents « Force de Keesom »*

C'est une interaction mutuelle entre des molécules présentant des dipôles permanents. Ces dipôles vont interagir les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires [(δ^-) et (δ^+)].



On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels les poly (acrylates d'alkyle), les esters cellulosiques, etc. L'énergie de cohésion correspondante varie de 8 à 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La figure 2 schématise une telle interaction dans un polyester :

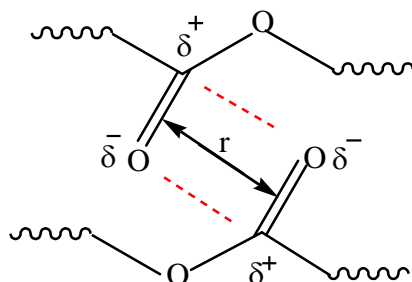


Figure 2 : Interaction de Keesom dans un polyester linéaire.

➤ *b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit « Force de Debye ou d'induction »*

Des molécules polarisées créent autour d'elles un champ électrique qui polarise des molécules initialement neutres à leur contact. Le champ électrique créé par la molécule polaire déforme le nuage électronique de la molécule apolaire. L'énergie de cohésion correspondante varie de 4 à 8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

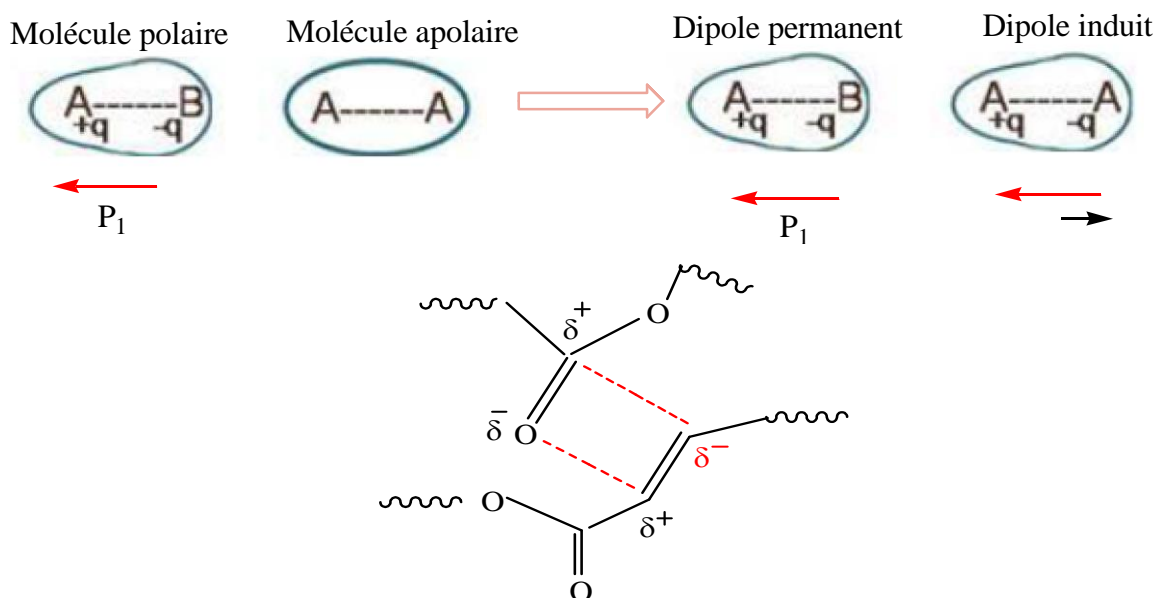
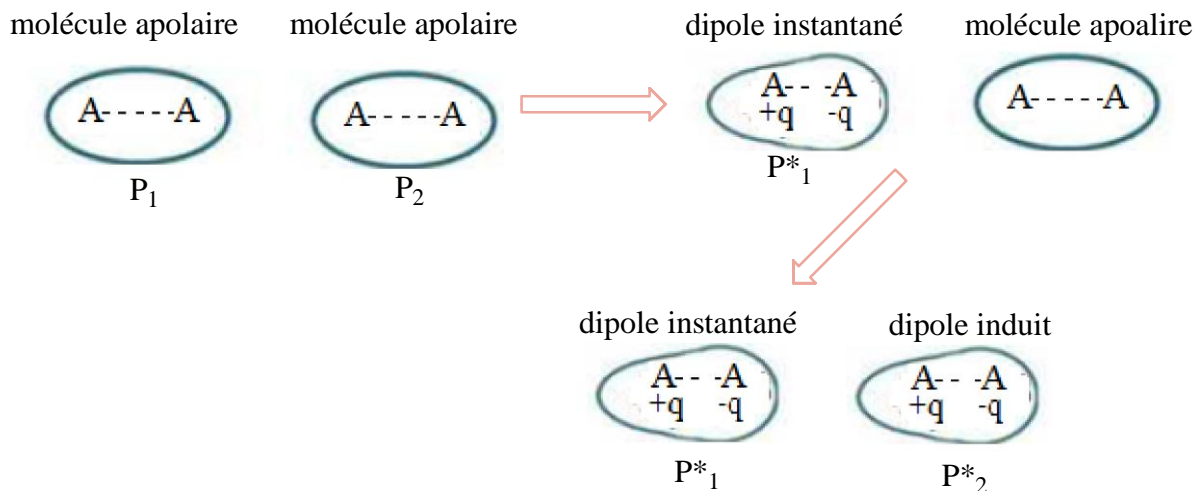


Figure 3: Induction d'un dipôle sur une liaison polarisable par un dipôle permanent

➤ **Interaction dipôle instantané « Force de London ou de dispersion »**

Ce type d'interaction existe entre les molécules non polaires. En effet bien que les molécules non polaires soient pratiquement électriquement neutres, à un instant donné elles ont un petit moment dipolaire dû au mouvement fluctuant rapide de leurs électrons. Le dipôle instantané crée un champ électrique qui crée un dipôle induit dans une molécule voisine d'où interaction et attraction.



Ces forces sont plus faibles que les précédentes (2 à 4 kJ.mol^{-1}) et interviennent dans tous les polymères hydrocarbonés tels que le PE ou le PP, surtout lorsque la masse molaire augmente; elles deviennent alors un facteur important de cohésion.

b). Liaison hydrogène

Elles se développent entre un atome d'hydrogène porté par un atome d'un élément fortement électronégatif (F, O ou N) et un élément électronégatif d'une autre molécule (O, N, F...). L'énergie de la liaison hydrogène est grande, environ 5 à 40 kJ.mol^{-1} . Ces liaisons hydrogène ont une grande influence sur les propriétés du matériau obtenu, ainsi que sur ces propriétés physiques.

Elles sont présentes dans de nombreux polymères : les polyamides, les polyuréthanes, la cellulose et aussi dans des molécules biologiques comme les protéines et l'ADNetc.

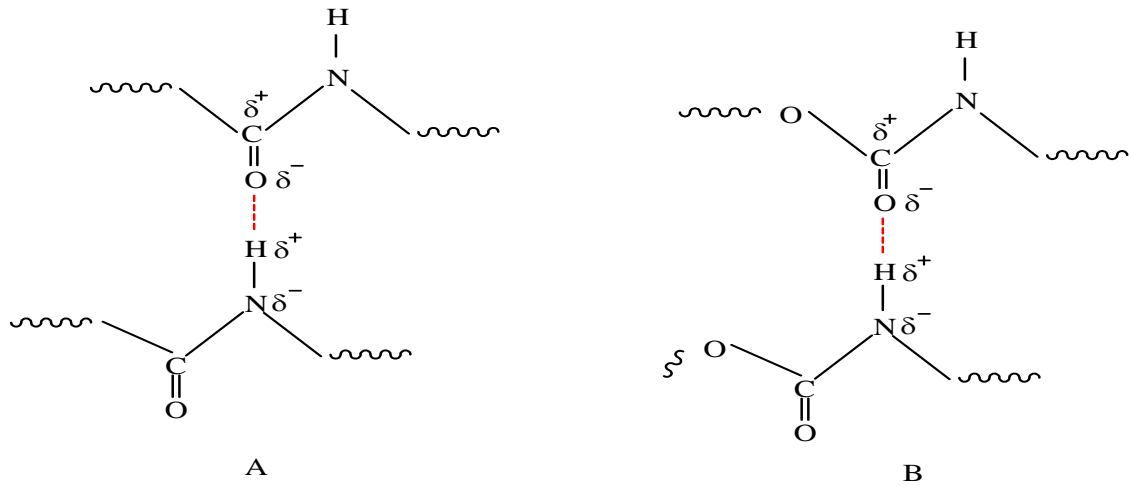


Figure 4 : Liaisons hydrogène dans le polyamide (A) et dans le polyuréthane (B)

Elles peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires.

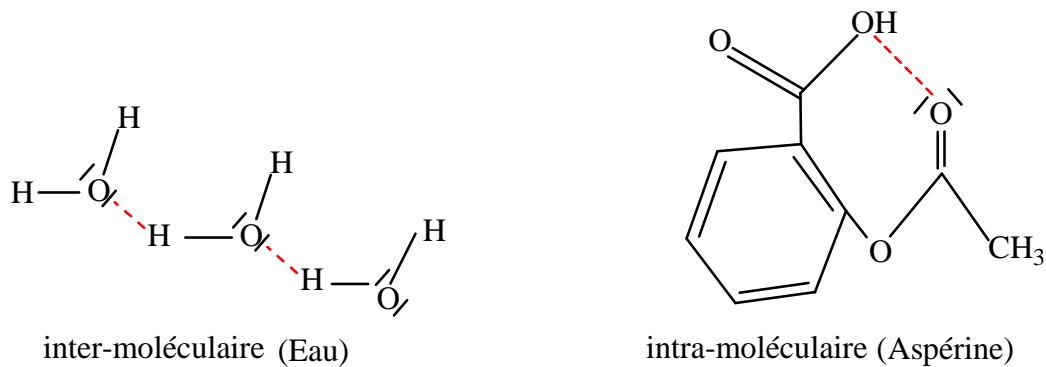


Figure 5 : Liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires

II.3. Énergie de cohésion des polymères

Elle correspond à la somme des forces intermoléculaires

- ❖ Pour un liquide, l'énergie cohésive (E_{co}) peut être définie comme l'énergie molaire nécessaire à la rupture de toutes les interactions moléculaires et il est possible de la relier à la chaleur d'évaporation ΔH_{vap} par :

$$E_{co} = \Delta H_{vap} - RT \dots \dots \dots (1)$$

RT correspondant au travail des forces de pression.

- ❖ Pour un solide organique, la qualité des interactions moléculaires est évaluée au moyen de la *cohésion spécifique* ou *densité d'énergie cohésive* (e_{co}). par unité de volume (V).

$$e_{co} = E_{co} / V_{mol} \quad V \text{ correspond au volume molaire en } \text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$e_{co} : \text{exprimé en } \text{Kcal} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}, \text{ en Pa}, \text{ ou en } \text{KJ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}$$

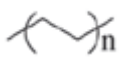
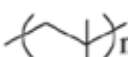
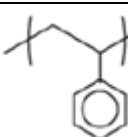
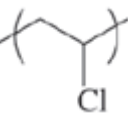
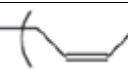
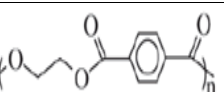
Ou bien encore par le paramètre de solubilité δ .

$$\delta = \sqrt{(E_{co}/v)} = \sqrt{e_{co}} \dots \dots \dots (2)$$

II.3.1. Energie cohésive molaire de quelques grands polymères

L'énergie cohésive molaire de quelques polymères usuels est représentée sur le tableau 2.

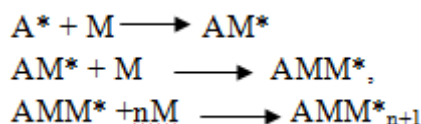
Tableau 2 : Energie cohésive molaire de quelques grands polymères

Polymères	formules	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	δ_{exp} ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{2/3}$)	E_{co} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) (éq 1)	E_{co} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) (éq 2)
Polyéthylène		33,0	16,5	9 000	8 500
Polyisobutène		66,8	16,3	17 800	18 200
Polystyrène		98,0	18,2	32 000	36 000
Poly(chlorure de vinyle)		45,2	21,3	19 300	17 800
1,4-cis-polybutadiène		60,7	17,1	17 500	17 600
Poly(téréphtalate d'éthylène)		143,2	20,5	62 000	60 500

Chapitre III

Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère (généralement composés vinyliques). Le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison $C=C$, ou l'ouverture d'un cycle.



On distingue deux types de polymérisation en chaîne :

a). Polymérisation radicalaire, amorcée par des radicaux libres généralement sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

b). Polymérisation ionique, amorcée soit par des réactifs cationiques, du type Friedel Craft par exemple ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4, \dots$), soit par des réactifs dit anioniques (organométalliques, les bases, les métaux alcalins)

Mais dans les deux cas, les mécanismes comportent trois étapes classiques, amorçage, propagation et terminaison.

III.1. Polymérisation radicalaire

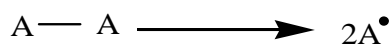
C'est une polymérisation en chaîne très rapide qui se fait par voie radicalaire, selon les trois étapes classiques (initiation (amorçage), propagation et terminaison). On distingue

- Amorçage thermique : Effet de la température
- Amorçage photochimique : Effet des rayonnements UV
- Amorçage radiochimique : effet de rayonnements ionisants divers (α , β , γ et rayons X)

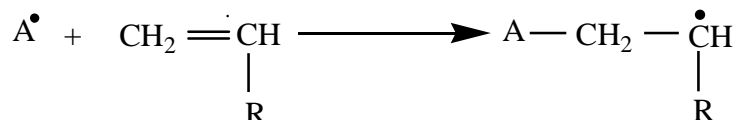
III.1.1. Aspects mécanistiques

a). Etape d'amorçage

- Création d'un centre actif (radical) par une rupture homolytique d'une liaison covalente d'un amorceur (initiateur) noté « A-A ».

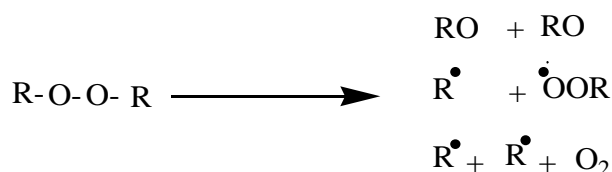


- Le radical A^\bullet ainsi formé peut se fixer sur la double liaison du monomère, en formant une liaison covalente avec l'un des électrons π de la double liaison, et le second électron π formera le nouveau radical libre sur le deuxième carbone du monomère

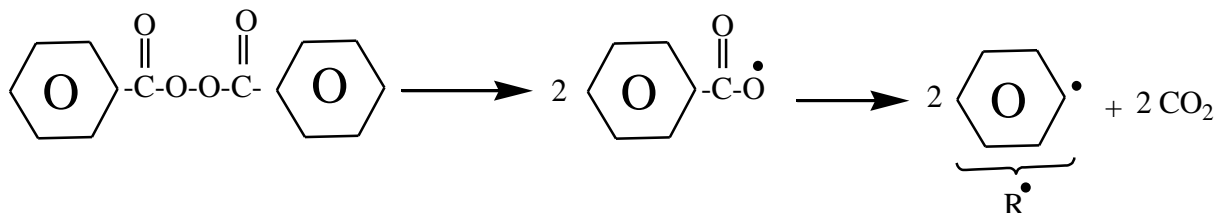


Types d'amorceurs : Des centaines d'amorceurs radicalaire ont été étudiés, mais dans la pratique que quelques dizaines sont utilisés, nous citerons trois principales familles à savoir, les peroxydes, les azoïques et les systèmes redox.

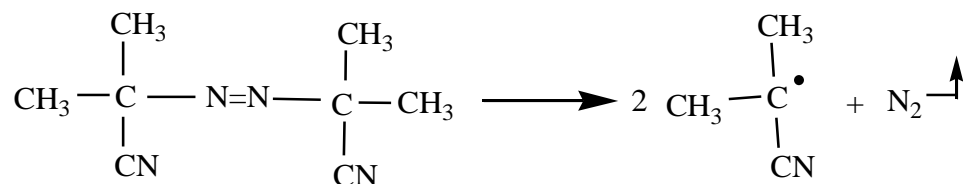
- **Les Peroxydes : (R-O-O-R) :**



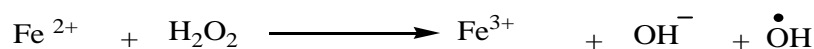
Parmi les peroxydes les plus utilisés : Le peroxyde de benzoyle par décomposition thermique à des températures entre 60 à 100°C.



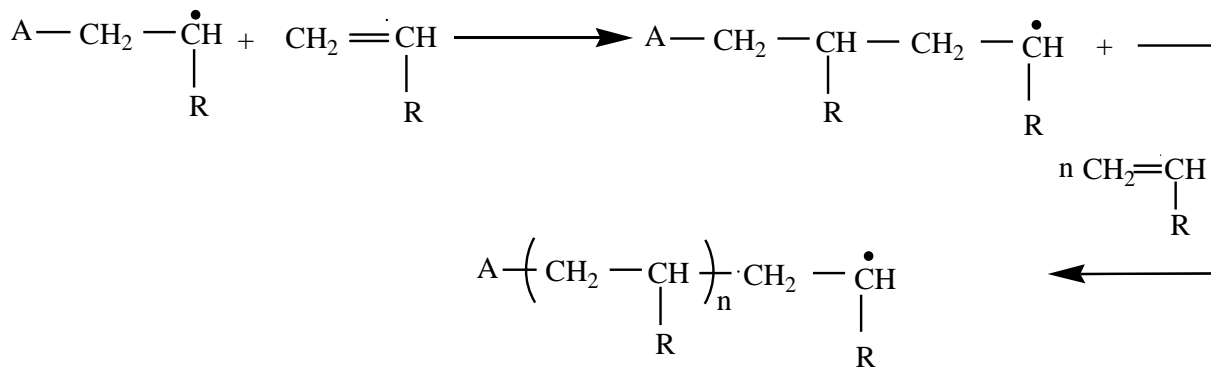
- **Les azoïques :** Moins employés industriellement, mais très efficace. Le plus connu est AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile).



- **Les systèmes redox :** Oxydant-réducteur qui donnent d'excellents résultats en particulier pour les polymérisations en émulsion. Le système le plus étudié est le système sel ferreux-eau oxygéné.

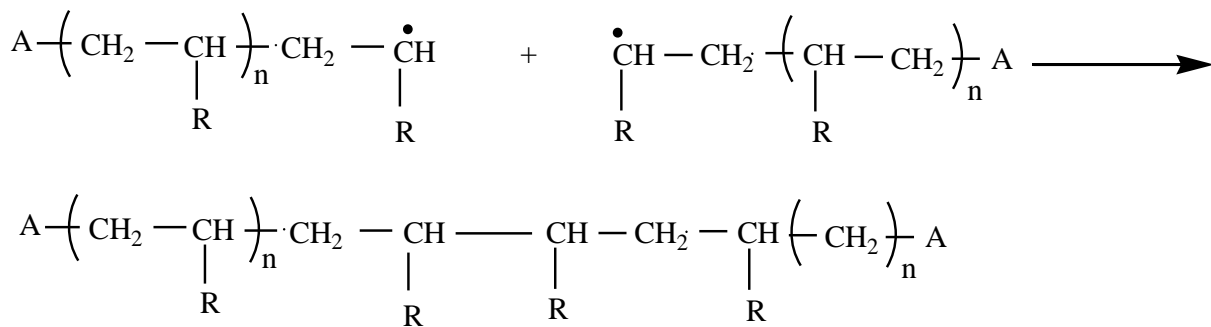


b). **Etape de propagation** : Propagation du centre actif, car le nouveau radical formé dans l'étape précédente (amorçage) peut réagir à nouveau avec le monomère et ainsi de suite.

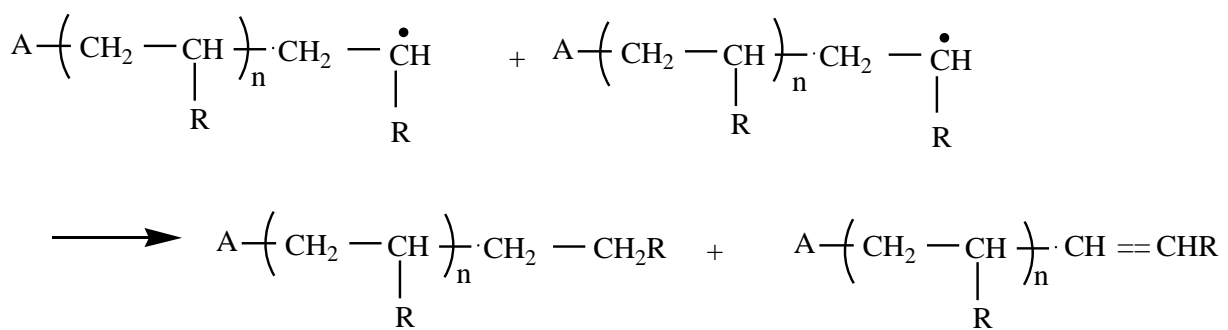


c). **Etape de terminaison** : Destruction ou désactivation des centres actifs radicalaires qui peut se faire soit par :

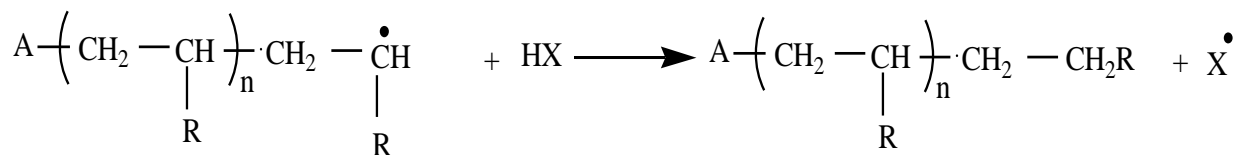
➤ **Recombinaison**



➤ **Dismutation**



➤ **Réactions de transfert** : ajout de solvant (H₂O, alcool), monomère ou même un polymère

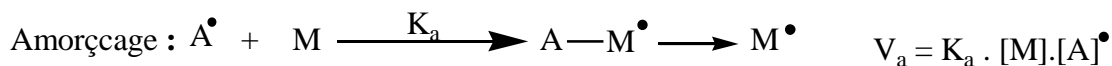
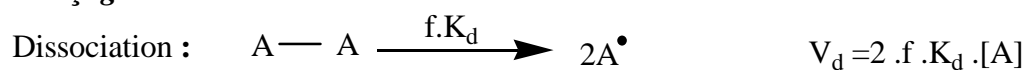


Tableaux 3 : Exemple de monomères qui peuvent être polymérisés par voie radicalaire.

Monomères vinyliques			
R	Molécules	Monomères	Polymères
—H	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethylène	PE
—CH ₃		Propylène	PP
—CL		Chlorure de vinyl	PVC
—CN		Acrylonitrile	PAN
— F,F,F,F	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tétrafluore d'éthylène	PTFE
		Styrène	PS
—COOCH ₃		Acrylate de méthyle	PMA
		Méthacrylate de méthyle	PMMA

III.1.2. Aspects cinétiques

a.) Amorçage



Avec : K_d : Constante de dissociation de l'amorceur A. K_a : Constante d'amorçage du monomère M f : fraction des radicaux. $[A]$, $[M]$, $[A]^*$: Concentrations respectives de l'amorceur, du monomère et de l'amorceur radical.

La vitesse de dissociation de A (V_d) est la vitesse limitante car elle est la plus lente globalement.

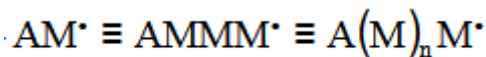
Alors la vitesse de l'étape d'amorçage sera celle de la dissociation : $V_a = V_d$

$$V_a = 2 \cdot f \cdot K_d \cdot [A] \dots \dots \dots (1)$$

b). Propagation



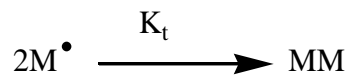
Il y a équiréactivité des centres actifs quelle que soit la longueur de la chaîne portée par le monomère



La vitesse de propagation est donnée par :

$$V_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_p \cdot [M] \cdot [M]^{\bullet} \dots \dots \dots (2)$$

c). Terminaison Par recombinaison



$$V_t = 2 \cdot K_t \cdot [M]^{\bullet 2} \dots \dots \dots (3)$$

✚ La vitesse de propagation est égale à la vitesse de consommation du monomère ou de polymérisation, mais pour évaluer la concentration de $[M]^*$, on fait l'hypothèse de l'existence d'un état stationnaire.

Etat stationnaire : $\frac{d[M]^*}{dt} = 0$

A tout instant, il y'a autant de centre actifs détruits que formés, autrement dit : $V_a = V_t$

$$\Rightarrow 2 \cdot f \cdot K_d \cdot [A] = 2 \cdot K_t \cdot [M]^{\bullet 2}$$

$$[M]^{\bullet} = \sqrt{\frac{f \cdot K_d \cdot [A]^0}{K_t}}$$

On remplace la valeur de $[M]^*$ dans l'équation (2) au aura : la vitesse de polymérisation V_p

$$V_p = K_p \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t}}$$

III.1.3. Longueur des chaînes

On définit λ la longueur moyenne des chaînes.

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{\text{nombre de molécules de monomères consommées à un instant } t}{\text{nombre de molécules amorcées à cet instant } t}$$

$$\lambda = \frac{V_p}{V_d} = \frac{K_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t}\right)^{1/2}}{2 \cdot f \cdot K_d \cdot [A]} \implies \lambda = \frac{K_p [M]}{2 (f \cdot K_d \cdot K_t \cdot [A])^{1/2}}$$

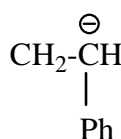
De manière générale

- $DP_n = \lambda$: Terminaison par dismutation
- $DP_n = 2\lambda$: Terminaison par recombinaison

Avec : DP_n degré de polymérisation

III.2. Polymérisation anionique

Dans les polymérisations anioniques les monomères vinyliques, sont polarisés négativement, la croissance s'effectue sur des carbanions.



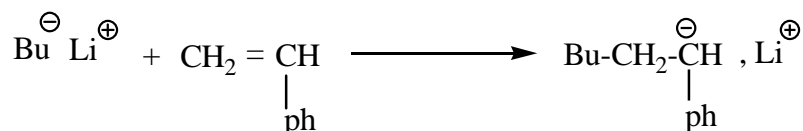
La charge négative peut également être portée par un atome électronégatif comme l'oxygène

ou le soufre : $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}^\ominus$, $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}^\ominus$

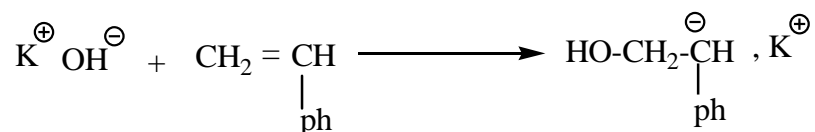
III.2.1. Aspects mécanistiques

a) *Etape d'amorçage* : Les amorceurs anioniques sont des donneurs d'électrons permettant la formation d'un anion sur le monomère. On distingue :

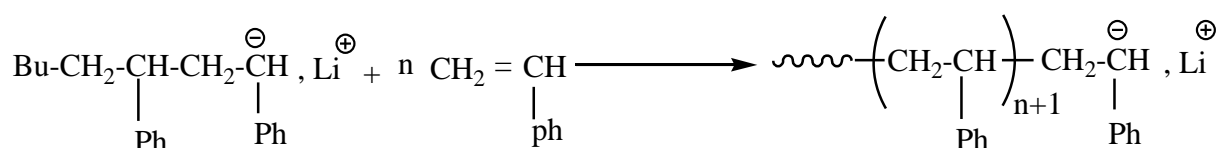
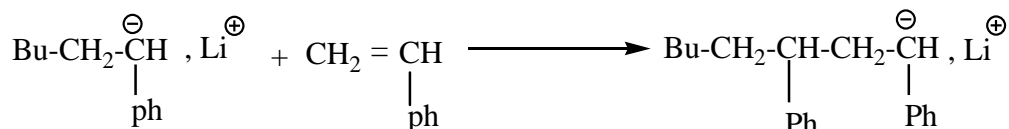
- *Des organométalliques* : exemple BuLi



➤ **Les bases** : organique (NaNH₂) ou minérale (KOH, NaOH)

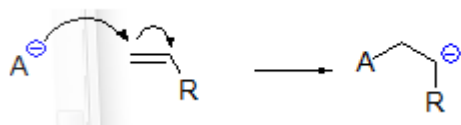


b). Etape de propagation

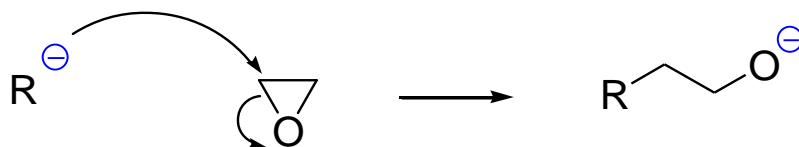


A noter que le contre-ion (cation) accompagne le centre actif tout au long de la croissance de la chaîne.

➤ **Monomères vinyliques** : styrène, méthacrylate de méthyle ...



➤ **Hétérocycles oxygénés** : oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, ε-caprolactone

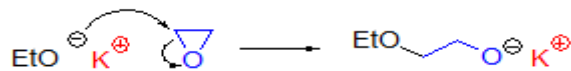
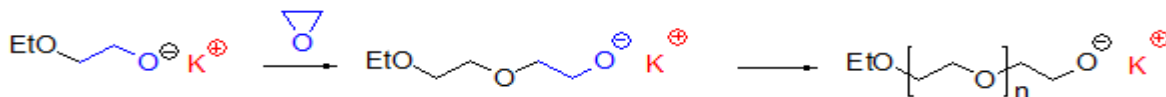
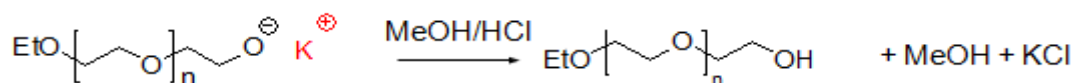
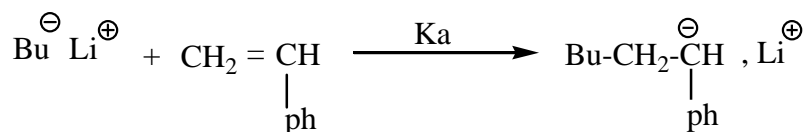


✚ Les réactions de terminaison par attaque mutuelle de deux centres actifs (caractéristiques des réactions radicalaires) ne peuvent exister entre deux anions. Donc pour éviter la réaction de transfert d'hydrogène avec le solvant, ces réactions sont effectuées dans des conditions de grande pureté, dans des solvants aprotiques (cyclohexane, THF, dioxane,...). La réaction se poursuit jusqu'à épuisement du monomère. On peut la reprendre ultérieurement, éventuellement avec un autre monomère (polymères vivants).

✚ Il existe plusieurs d'autres monomères qui polymérisent selon le processus anionique

- L'acrylate de méthyle : CH₂=CH-COOCH₃
- Le méthacrylate de méthyle : CH₂=C(CH₃)-COOCH₃
- L'acrylonitrile : CH₂=CH-CN

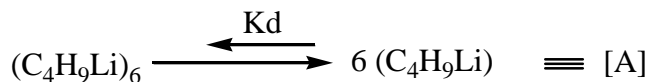
- Oxyde d'éthylène  ε-caprolactone 

Exemple : Polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylènea). *Amorçage* par éthanoate de potassiumb). *Propagation*c). *Désactivation***III.2.2. Aspects Cinétiques**a). *Amorçage*

t=0	[A]	[M]	0
t	0	[M] - [A]	[A]

La vitesse d'amorçage : $V_a = K_a \cdot [M] \cdot [A] \dots\dots\dots(1)$

Mais le BuLi $\equiv (\text{C}_4\text{H}_9\text{Li})_6$ existe en solution sous forme d'agrégat, il est impossible de le trouver dissociés naturellement.

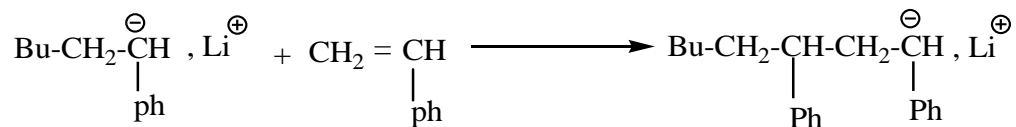


$$K_d = \frac{[\text{BuLi}]^6}{[(\text{BuLi})_6]} \implies [\text{BuLi}] = K_d^{\frac{1}{6}} \cdot [(\text{BuLi})_6]^{\frac{1}{6}}$$

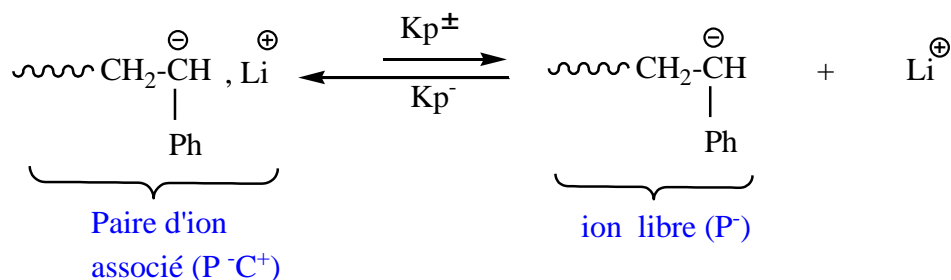
On remplace dans l'équation (1) :

$$V_a = K_a \cdot [M] \cdot K_d \cdot [(BuLi)_6]^{1/6}$$

b). Propagation



On a aussi :



- L'équilibre est fortement déplacé vers la gauche. C'est l'encombrement stérique qui est responsable de la diminution de la vitesse de polymérisation des paires d'ions par rapport à la vitesse de polymérisation d'un polymère sous forme d'ions libres: $V_p(P^{\ominus}C^{\oplus}) < V_p(P^-)$,
- On a donc deux types d'espèces propageantes. Par conséquent, le k_p mesuré est global et équivaut à une constante apparente (k_{app}) qui est une composition de constantes, qu'il faut définir :

$$V_p = K_{app} \cdot [M] \cdot [C^*] \dots \dots \dots (2)$$

$[C^*]$ représente la somme des deux types d'espèces propageantes. On a alors

$$V_p = K_p^- \cdot [M] \cdot [P^-] + K_p^{\pm} \cdot [M] \cdot [P^{\ominus}C^{\oplus}] \dots \dots \dots (3)$$

La concentration des centres actifs est donc $[C^*] = [P^-] + [P^{\ominus}C^{\oplus}]$

L'équation de la dissociation en ion est :



$$\text{Or } [P^-] = [C^{\oplus}] \implies K_{eq} = \frac{[P^-]^2}{[P^{\ominus}C^{\oplus}]} \implies [P^-] = \sqrt{K_{eq} \cdot [P^{\ominus}C^{\oplus}]}$$

On sait que l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche, donc $[P^{\ominus}C^{\oplus}]$ est très grand devant $[P^-]$ et $[C^{\oplus}]$, alors $[C^*] \approx [P^{\ominus}C^{\oplus}]$ et donc :

$$[P^-] = \sqrt{K_{eq} \cdot [C^*]}$$

:

$$D'un autre coté on a : [C^*] = [P^-] + [P^+C^+] \implies [P^+C^+] = [C^*] - [P^-]$$

On remplace dans l'équation (3)

$$v_p = \left\{ K_{p^-} \sqrt{K_{eq} \cdot [C^*]} + K_{p^\pm} \left([C^*] - \sqrt{K_{eq} \cdot [C^*]} \right) \right\} \cdot [M]$$

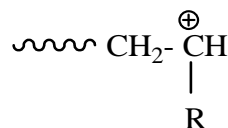
$$v_p = \left\{ K_{p^\pm} + \frac{(K_{p^-} - K_{p^\pm}) \sqrt{K_{eq}}}{\sqrt{[C^*]}} \right\} \cdot [M] \cdot [C^*] \dots \dots \dots (4)$$

Par identification entre (4) et (2), on aura :

$$K_{app} = K_{p^\pm} + \frac{(K_{p^-} - K_{p^\pm}) \sqrt{K_{eq}}}{\sqrt{[C^*]}}$$

III.3. Polymérisation cationique

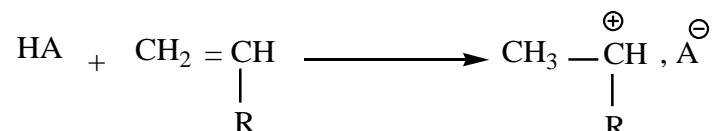
Dans les polymérisations cationiques des monomères vinyliques catalysées par des acides protoniques ou de Lewis, le carbone portant la liaison active est polarisé positivement la croissance s'effectue sur des carbocations.



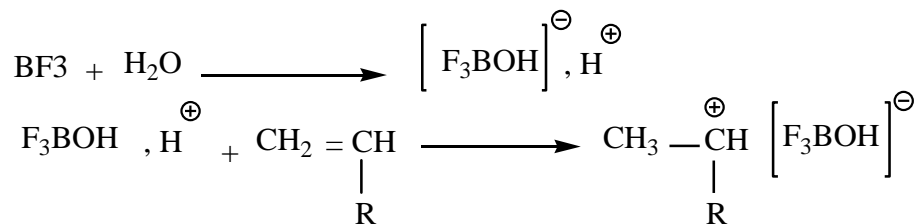
III.3.1. Aspects mécanistiques

a). *Etape d'amorçage* : Les amorceurs cationiques sont des accepteurs des électrons permettant la formation d'un cation sur le monomère. On distingue :

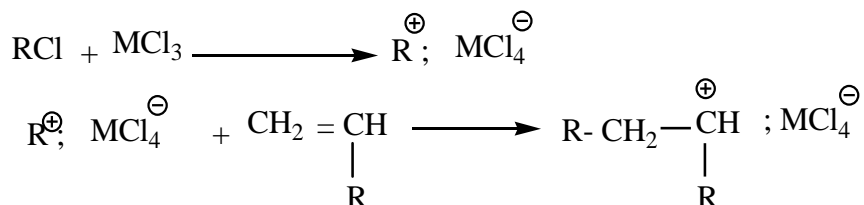
➤ *Les acides protoniques* : (HCl, H₂SO₄,...)



- **Les acides de Lewis** : (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 ,...), en présence d'un co-catalyseur (alcool, eau...)

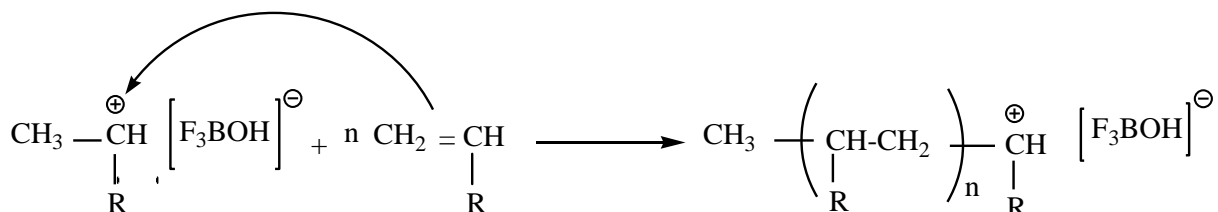


- **Sels de cations stables** : ($\text{RX} + \text{MX}_n$)

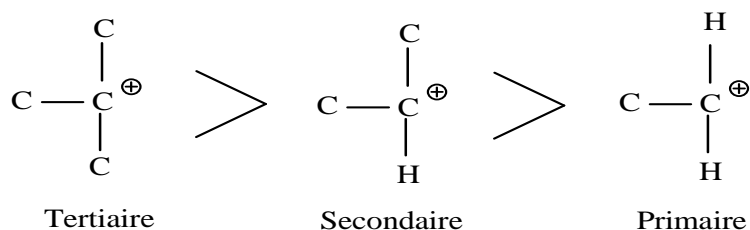


Les solvants utilisés doivent être stables en présence d'acide. Ce sont souvent des solvants halogénés ou des hydrocarbures.

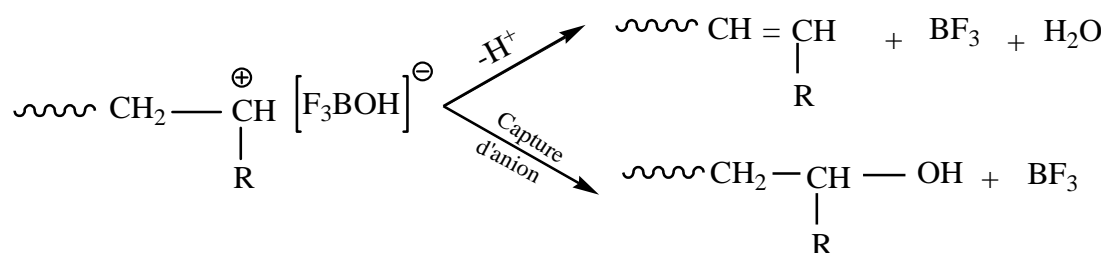
b). Etape de propagation : Elle se fait, comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée.



La vitesse de polymérisation de ce type dépend entre autre de la stabilité du carbocation formé.

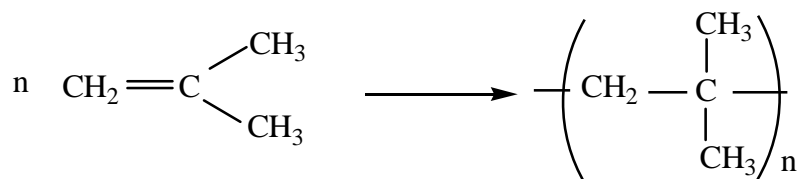


c). **Etape de terminaison** : Elle se fait soit par perte d'un proton, ou par capture d'un anion :

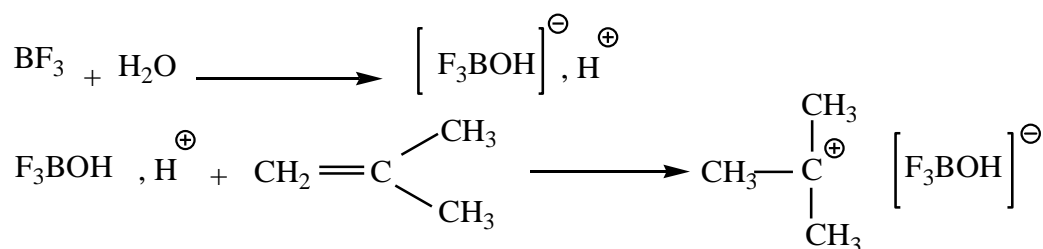


Exemple : Synthèse du polyisobutène

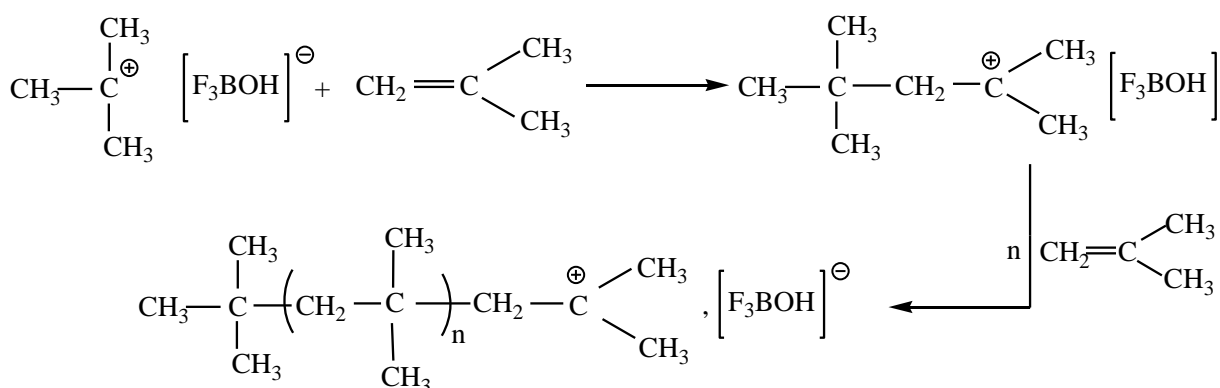
Préparation du polyisobutène à partir de l'isobutène, utilisé dans la fabrication des adhésifs.



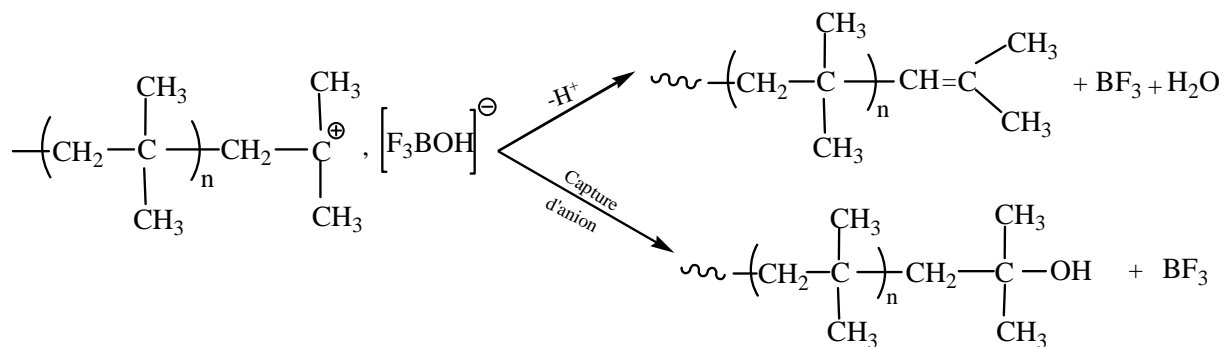
Initiation (amorçage)



Propagation

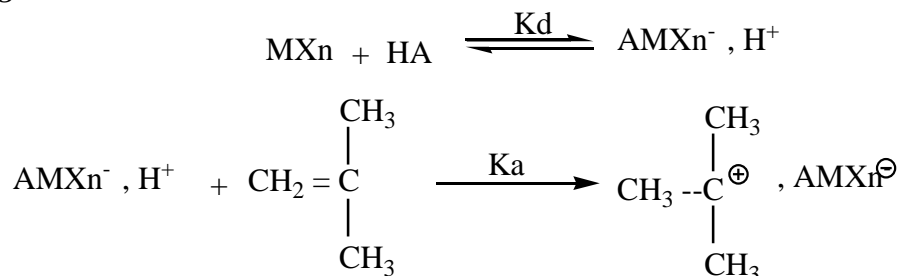


Terminaison



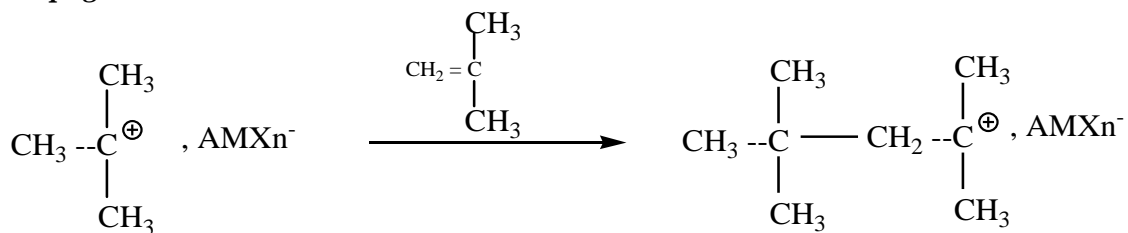
III.2.2. Aspects Cinétiques

a). Amorçage



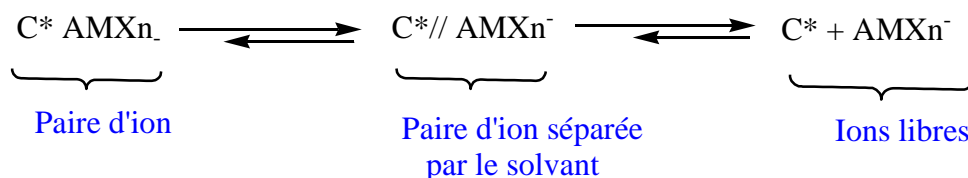
$$V_a = K_a [M] \cdot [A] = K_a \cdot K_d \cdot [M] \cdot [HA] \cdot [MX_n]$$

b). Propagation



$$V_p = K_p [M] \cdot [M^*]$$

Comme la polymérisation anionique M^* va dépendre de plusieurs paramètres.

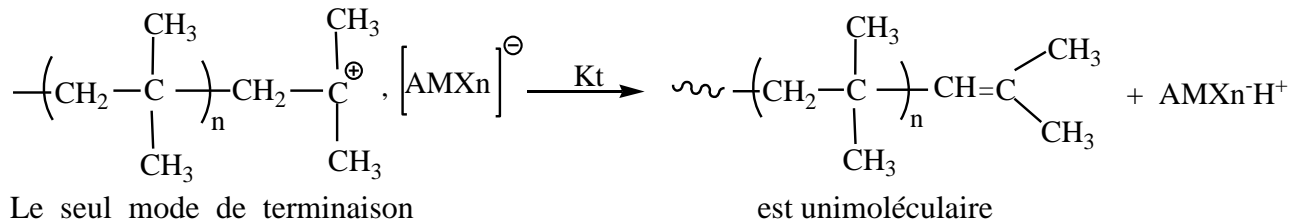


$K_p \nearrow$ d'autant plus que les ions sont séparés

Cette séparation des ions dépend de :

- La constante diélectrique ϵ du solvant
- De la température
- De la taille du contre ion

c). Terminaison



$$V_t = K_t \cdot [M^*]$$

III.4. Polymérisation coordinative

III.4.1. Introduction

Au cours des réactions de polymérisation en chaîne classique (radicalaire, cationique et anionique), l'addition d'une molécule monomère à un site actif se fait généralement d'une manière désordonnée et sans orientation. Mais récemment, un nouveau type de polymérisation fait son apparition. Ce type utilise des complexes métalliques comme catalyseurs. Ces catalyseurs ont la capacité de coordonner le monomère à la chaîne cinétique et de l'orienter avant son insertion à la macromolécule, appelé polymérisation stéréospécifique ou coordinative.

III.4.2. Définition

La polymérisation coordinative est un type de polymérisation en chaîne. L'amorçage se fait par des complexes organométalliques invoquant des métaux de transition tels que le titane, le vanadium. La propagation se fait au niveau du centre actif qui est un complexe de coordination entre le monomère et le métal de transition. On distingue

- Polymérisation par les catalyseurs « Ziegler Natta »
- Polymérisation par les catalyseurs « Phillips »
- Polymérisation par catalyse « métallocène »

III.4.3. Caractéristiques de la polymérisation coordinative

La polymérisation coordinative a un impact très important sur les propriétés des polymères formés :

a). Linéarité et masse molaire : contrairement au polyéthylène basse densité qui est obtenu par polymérisation radicalaire et qui est très ramifié, les polymères fabriqués par polymérisation coordinative comme le PEHD et le PELLD sont linéaires ou très peu ramifiés et peuvent avoir une masse molaire élevée ;

b). Stéréorégularité : contrairement aux polypropylènes et polystyrènes fabriqués par polymérisation radicalaire et qui sont atactiques, les polymères fabriqués par polymérisation coordinative comme les iPP, sPP, iPS et sPS sont stéréo-réguliers et peuvent donc être isotactiques ou syndiotactiques.

La linéarité et la stéréorégularité permettent la formation de polymères semi-cristallins.

III.4.4. Aspects mécanistiques

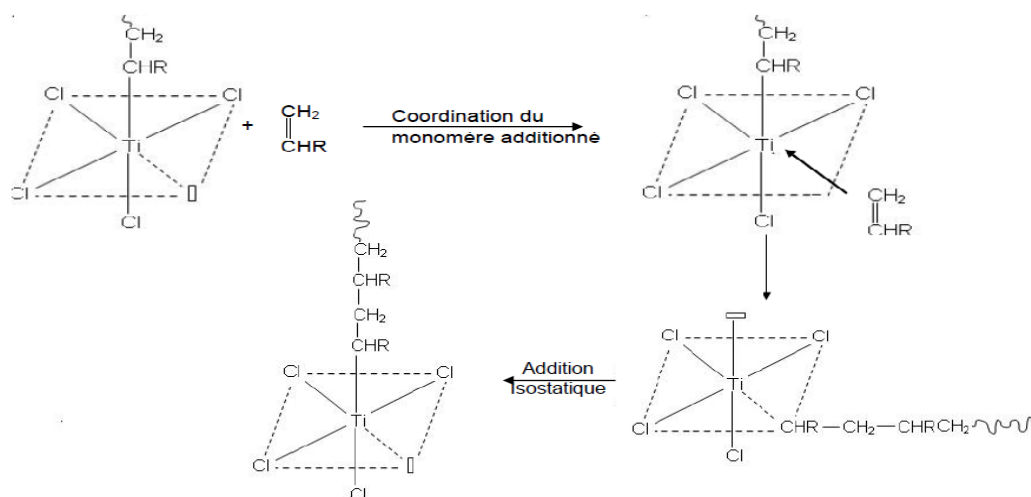
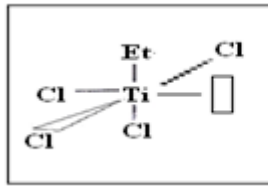


Figure 6 : Polymérisation coordinative

III.4.5. Exemples, Cas de la polymérisation Ziegler – Natta

a). Catalyseurs « Ziegler- Natta »

Les catalyseurs « Ziegler- Natta » sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IV ou V (titane, vanadium...) et d'un composé alkyle comme le montre le schéma 1. Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins (alumine, silice...).



Structure d'un catalyseur de type « Ziegler-Natta ».

b). Synthèse du Polypropylène Isotactique : le polypropylène atactique est un produit mou, sans application technique, tandis que le polypropylène isotactique donne une matière plastique et une fibre textile intéressante.

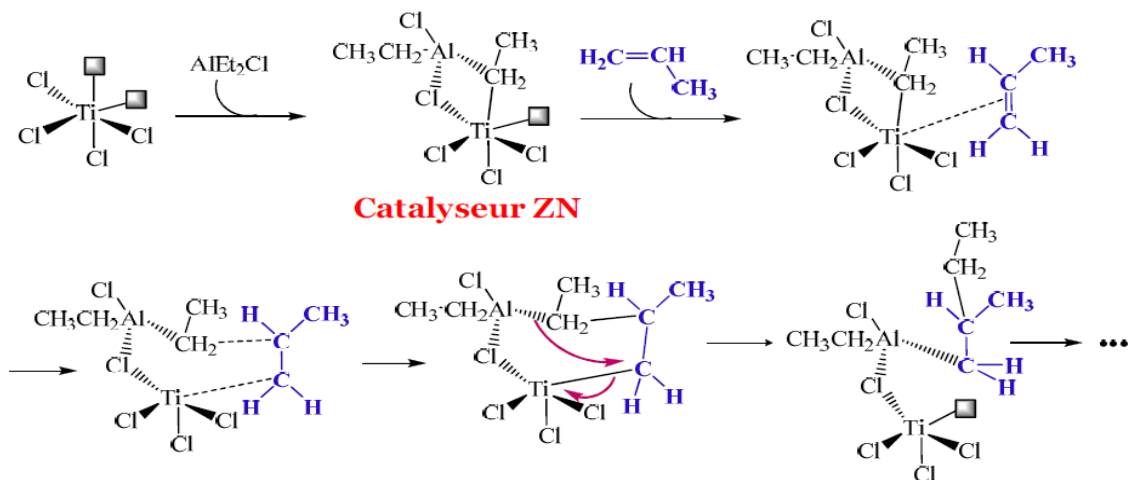


Figure 7 : Synthèse de PPiso par le procédé Ziegler Natta

c). Synthèse du polyéthylène haute densité (PEHD) : Par voie radicalaire la chaîne comporte de nombreuses ramifications, ce qui donne un polymère de structure essentiellement amorphe et aura une faible densité "PEBD". Par voie de Ziegler-Natta la chaîne est linéaire avec un taux de cristallinité élevé (88%) et la densité du polymère sera alors élevée "PEHD". Le mécanisme détaillé est représenté sur la figure III.2.

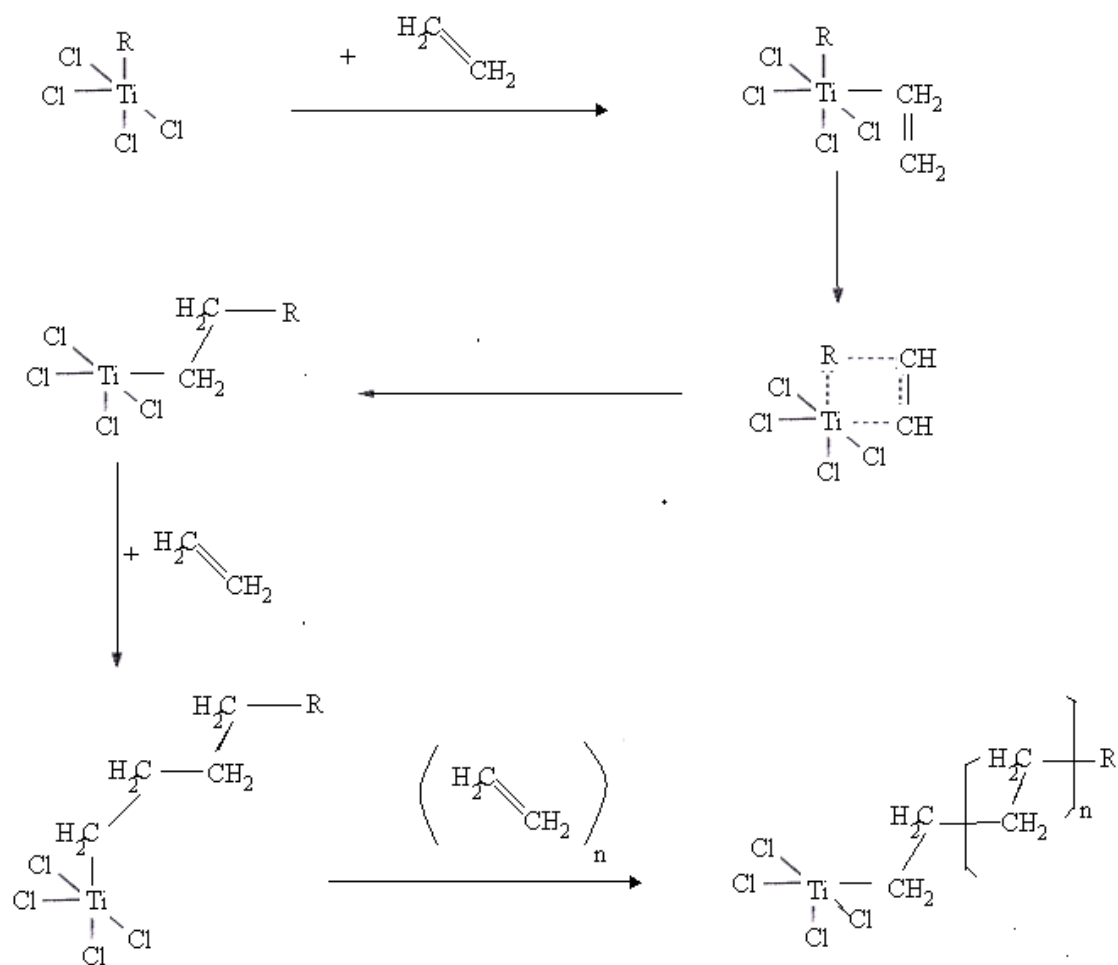


Figure 8 : Synthèse d'un polyéthylène selon le procédé « Ziegler- Natta ».

Chapitre IV

Polymérisation par étape (Polycondensation)

IV.1. Introduction

Les polycondensations sont des réactions classiques de la chimie organique (estérification, amidification,...) au cours desquelles des molécules di-fonctionnelles (entités moléculaires partant des fonctions antagonistes X et Y) forment des macromolécules avec élimination de petites molécules (H_2O , HCl). Pour conduire à des polymères, la valence des molécules doivent être supérieure à deux. ($v > 2$). On distingue trois cas:

IV.2. Aspects mécanistiques de la Polycondensation

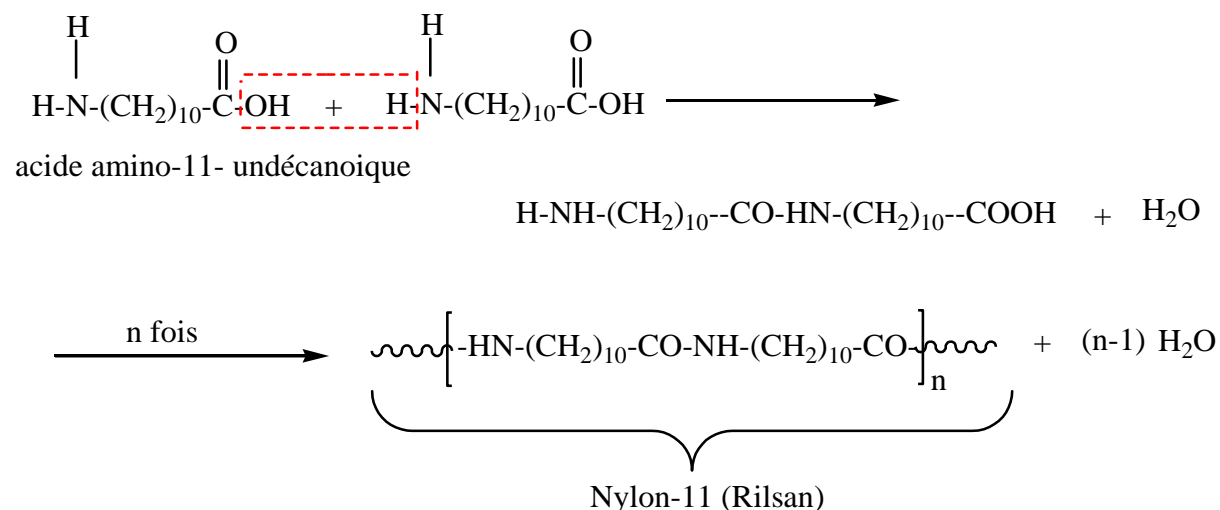
IV.2.1. Polycondensation des monomères bivalents

a). Avec un seul monomère ayant deux fonctions réactives de type X-A-Y

Les deux fonctions sont portées par le même monomère qui peut être représenté par X-A-Y ; la polymérisation est schématisée par :



Exemple : La polycondensation de l'acide amino-11- undécanoïque donne le Nylon -11 (Rilsan)



b). Avec deux monomères ayant chacun deux fonctions réactives

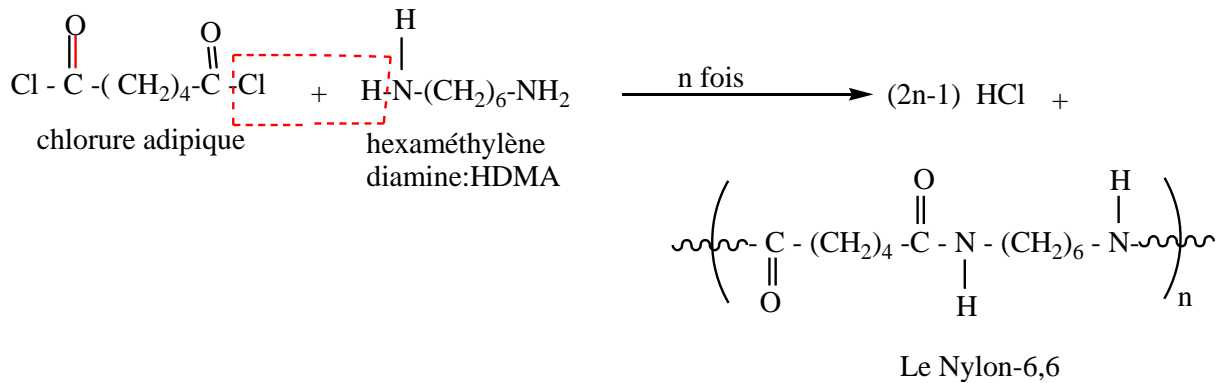
Les deux monomères sont de type X-A-X et Y-B-Y, et la réaction est schématisée par :



Exemples

a). **Les polyamides:** (diacide + diamine \longrightarrow Polyamide + eau ou HCl)

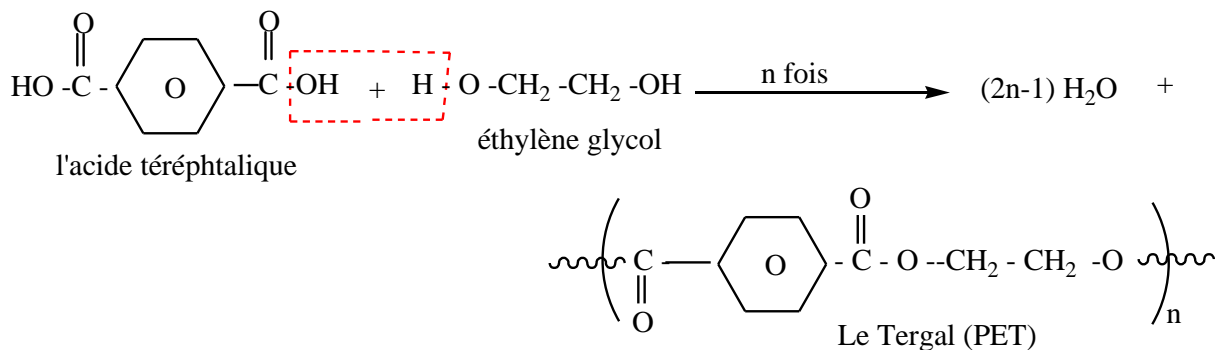
Obtention du Nylon-6,6 par réaction d'un chlorure d'acide sur une diamine



NB : Cas ou $\text{Cl} \equiv \text{COOH}$ (acide adipique) et y'aura élimination de H_2O

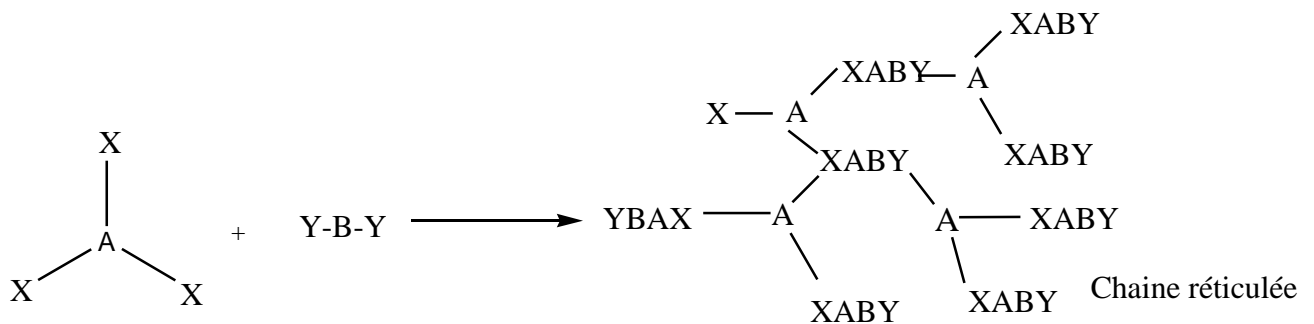
b). **Les polyesters :** (diacide + dialcool \longrightarrow polyester + eau)

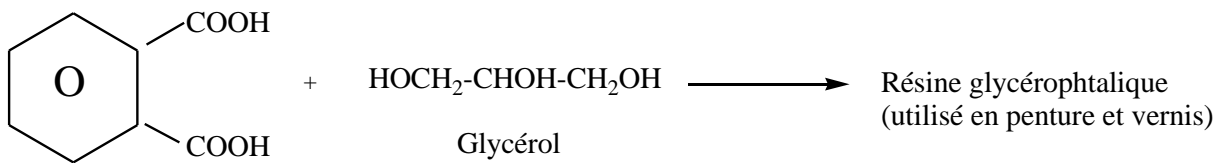
L'obtention du polyéthylène téréphtalate (PET) par réaction de l'acide téréphtalique sur l'éthylène glycol



IV.2.2. Polymérisation des monomères de valence moyenne supérieure à deux

Exemple avec deux monomères l'un est bifonctionnel et l'autre est trifonctionnel.



Exemple :

Acide phtalique

Les polymères obtenus par polycondensation sont : les polyesters, polyamides, polycarbonates, polysiloxane, Aminoplastes,.....ect.

IV.3. Fonctionnalité moyenne : c'est le nombre de fonction divisée par le nombre de molécule

$$\bar{f} = \frac{\text{N}^{\text{bre}} \text{ de fonction}}{\text{N}^{\text{bre}} \text{ de molécule}}$$

Remarque : La fonctionnalité moyenne, joue un rôle très important vis-à-vis de la dimensionnalité, donc des caractéristiques structurales et physiques du système résultant.

$\bar{f} = 2 \longrightarrow$ Le polymère formé est monodimensionnel (linéaire ou ramifié)

$\bar{f} > 2 \longrightarrow$ Le polymère formé est tridimensionnel

IV.4. Degré d'avancement : C'est le nombre de fonction réagit divisée par le nombre de fonction initiale

$$P = \frac{1}{\bar{f}} \frac{\text{N}^{\text{bre}} \text{ de fonction réagit}}{\text{N}^{\text{bre}} \text{ de fonction initiale}}$$

Si N_0 : Nombre de molécule initiale à t_0

N : Nombre de molécule à l'instant t

Pour que : 1 molécule disparaît \longrightarrow 2 fonctions disparaissent

$$P = \frac{2 (N_0 - N)}{\bar{f} N_0}$$

$$P = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{N}{N_0} \right)$$

Remarque : La formation des réseaux tridimensionnels n'est pas instantanée et tant que le degré d'avancement (P) de la réaction n'est pas trop élevé, il existe dans le milieu une certaine proportion de molécules qui sont encore solubles. Le point critique auquel apparaît l'insolubilisation totale correspond au phénomène de *gélification* et est appelé « *point gel* »

IV.5. Degré de polymérisation moyen : C'est le nombre de molécule initiale (N_0) sur le nombre de molécules à l'instant t (N):

$$\boxed{DP_n = \frac{N_0}{N}} \quad \text{Alors} \quad \boxed{P = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{DP_n} \right)}$$

Exemple : à l'instant $t=0$, on a 6 molécules de (A-B), à l'instant t on trouve 3 molécules (1 trimère, 1 dimère et 1 monomère). Calculer le degré de polymérisation moyen.

$$\bar{f} = \frac{(6 \cdot 2) + 6}{6 + 3} = \frac{18}{9} = 2 \quad (\text{chaîne linéaire})$$

Alors : $P = 50\%$

$$P = \frac{2}{2} = \frac{(6 - 3)}{6} = 0,5$$

Remarque :

$\bar{f} > 2$ DP_n élevé P tend vers 1

$$\bar{f} = 2 \quad P = \left(1 - \frac{1}{DP_n} \right) \quad \text{Alors} \quad DP_n = \frac{1}{1 - P} \quad \text{Relation de Carothers}$$

En générale pour qu'un polymère est de bonne propriétés, il faut que : $DP_n > 50$ et $P > 0,98$

IV.6. Notion de la masse molaire

Les propriétés d'un polymère dépendent très fortement de sa masse molaire, le plus souvent on le caractérise par sa masse moléculaire moyenne et on distingue :

On définit : N_i : nombre de chaîne de masse moléculaire M_i

M_i : masse des chaînes de masse moléculaire M_i

IV.6.1. Masse moléculaire moyenne en nombre

$$\overline{M_n} = \frac{\text{Masse totale des chaînes}}{\text{Nombre totale des chaînes}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

IV.6.2. Masse moléculaire moyenne en poids

$$\overline{M}_w = \sum W_i \cdot M_i$$

Avec W_i : Fraction massique $\overline{M}_w = \sum \frac{m_i}{m} M_i$

$$\overline{M}_w = \sum \frac{N_i \cdot M_i}{N \cdot M} M_i \quad \Rightarrow \quad \overline{M}_w = \sum \frac{N_i \cdot M_i^2}{N \cdot M}$$

IV.6.3. Le degré de polymérisation : Il correspond au nombre du motif moyen par chaînes

$$\overline{Dp}_n = \frac{\text{Masse moléculaire moyenne en nombre}}{\text{Masse de l'unité du motif}}$$

$$\Rightarrow \overline{Dp}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_0}$$

IV.6.4. Indice de polydispersité (ou de polymolécularité)

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad I_p=1 : M_w=M_n \text{ (toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon isomoléculaire, qui a généralement de bonnes propriétés. exemple : polymères naturels)}$$

IV.6.5. Distribution des masses moléculaires

Les différents mécanismes de polymérisation conduisent tous à des chaînes macromoléculaires de tailles différentes, ce qui se traduit par une distribution plus ou moins large des masses moléculaires moyennes.

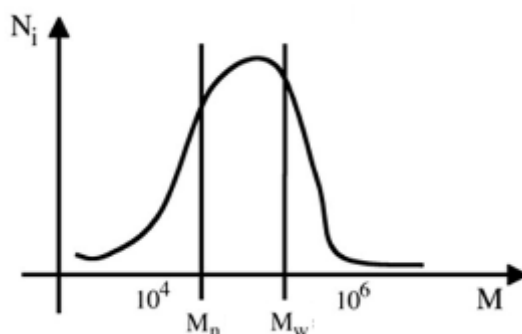


Figure 9 : Distribution des masses moléculaires

IV.7. Aspects cinétiques de la polycondensation

La réactivité intrinsèque des fonctions antagonistes ne dépend que du degré de polymérisation de la chaîne qui les porte. La cinétique des polymérisations par étapes peuvent être décrites

comme le sont les réactions simples en chimie organique. On distingue deux cas de cinétiques selon que la réaction est:

- Non catalysée
- Catalysée

a). Polymérisation sans catalyseur



$$- \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{Si: } [A] = [B]$$

$$- \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \implies - \frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \implies \boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t}$$

$$\bar{D}_{p_n} = \frac{[A_0]}{[A]}$$

d'autre part pour $\bar{f} = 2$: $\bar{D}_{p_n} = \frac{1}{1-P}$ Alors : $[A] = [A_0] \cdot (1-P)$

On aura: $\frac{1}{[A_0] \cdot (1-P)} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t$

$$\frac{1}{[A_0]} \left(\frac{1}{(1-P)} - 1 \right) = k \cdot t \implies \frac{1}{[A_0]} (\bar{D}_{p_n} - 1) = k \cdot t$$

$$\boxed{D_{p_n} = k \cdot t \cdot [A_0] + 1}$$

b). Polymérisation avec catalyseur extérieur (catalyseur ajouté)



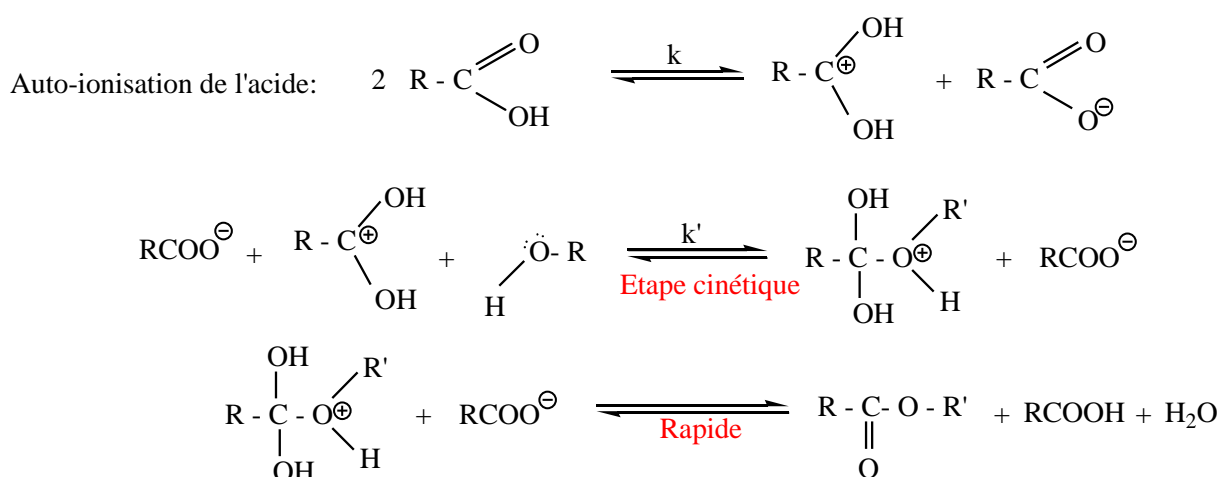
$$- \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \underbrace{k \cdot [\text{cat}]}_{K'} \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{Si: } [A] = [B]$$

Comme $k \cdot [\text{cat}] = k'$ (constante): $- \frac{d[A]}{dt} = k' \cdot [A]^2$

Le traitement cinétique est ramené au cas précédent.

$$\boxed{D_{p_n} = k' \cdot t \cdot [A_0] + 1}$$

c). Polymérisation autocatalyse : Assez fréquent, les monomères porteurs de fonctions acide carboxylique est susceptible d'être catalysées par les acides.



$$- \frac{d[\text{A}]}{dt} = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \quad \text{Si: } [\text{A}] = [\text{B}]$$

$$- \frac{d[\text{A}]}{dt} = k \cdot [\text{A}]^3 \quad - \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^3} = k dt \implies \boxed{\frac{1}{[\text{A}]^2} - \frac{1}{[\text{A}_0]^2} = 2 \cdot k \cdot t}$$

En remplaçant $[\text{A}] = [\text{A}_0] (1 - P)$. On aura: $\frac{1}{[\text{A}_0]^2 \cdot (1 - P)^2} - \frac{1}{[\text{A}_0]^2} = 2 \cdot k \cdot t$

$$\frac{1}{[\text{A}_0]^2} \left\{ \left(\frac{1}{(1 - P)} \right)^2 - 1 \right\} = 2 \cdot k \cdot t \implies \frac{1}{[\text{A}_0]^2} (\overline{Dp}_n^2 - 1) = 2 \cdot k \cdot t$$

$$\boxed{\overline{Dp}_n^2 = 2 \cdot k \cdot t \cdot [\text{A}_0]^2 + 1}$$

IV.8. Différences entre polycondensation et polymérisation en chaîne

Tableau 4 : Différences entre polycondensation et polymérisation en chaîne

Polymérisation en chaîne	Polycondensation
* La disparition du monomère est progressive	* Dès le départ les Monomères disparaissent
* Le polymère est de même nature que le monomère	* Le polymère à une structure différente de Monomère
* Addition successive et rapide du monomère sur le centre actif	* Pas de centre actif
* Pas de perte de petites molécules	* Perte de petites molécules

Partie II

Les bio-polymères

Chapitre I

Généralités sur les Biopolymères

I.1. Quelques définitions

I.1.1. Biopolymères : se sont des polymères issus exclusivement de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants : végétaux (amidon, cellulose), animaux (chitine et chitosane), microbiennes (les PHAs) ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables (PLA).

I.1.2. Bioplastique : Un bioplastique est issu de matières végétales ou est d'origine biologique et présente la propriété d'être biodégradable. Ce terme porte parfois à confusion, car il existe des polymères issus de ressources fossiles qui sont biodégradables.

I.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en trois groupes :

- Les polymères naturels, qui sont divisibles en deux familles : polysaccharides (amidon, cellulose, chitine) et protéines (animales ou végétales);
- Les polymères synthétisés par des bactéries (fermentation), tels que le polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB);
- Les polymères synthétiques issus de biotechnologie de monomères naturels, tels que l'acide polylactique (PLA).

La figure V.1. Représente la classification des polymères biodégradables.

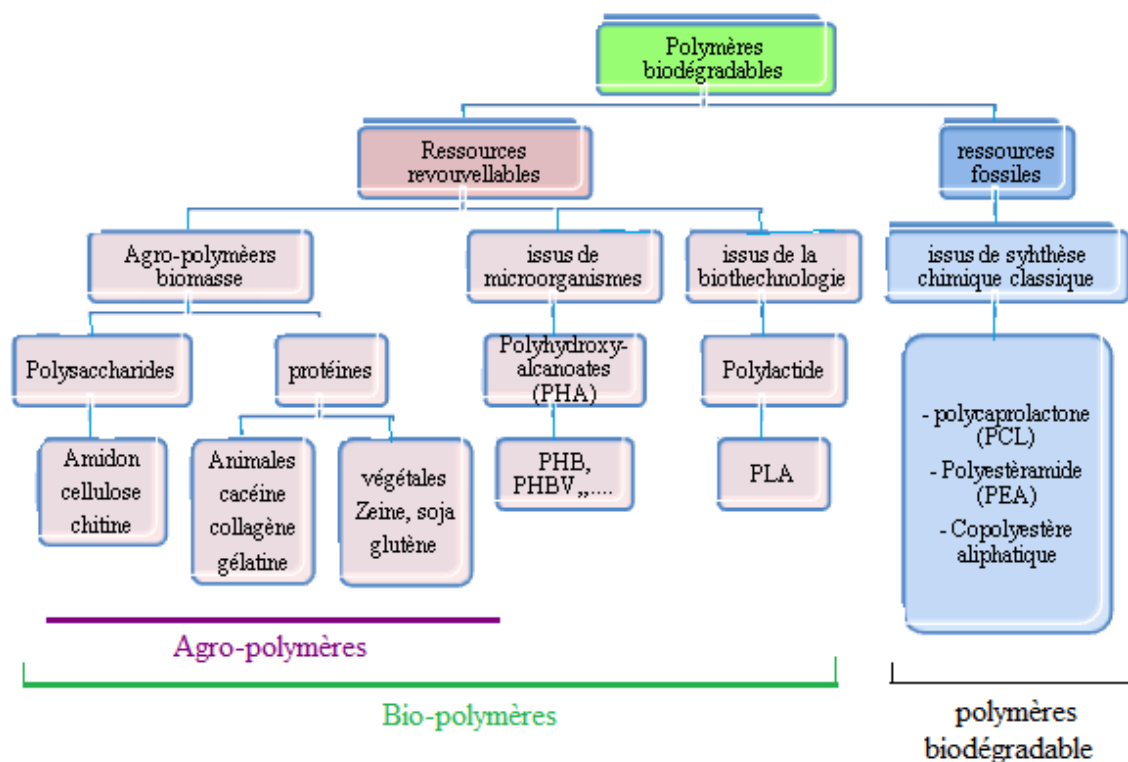


Figure 10 : Classification des polymères biodégradables

I.3. Propriétés des biopolymères : Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique.

I.3.1. La biodégradabilité

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de H_2O .

I.3.2. Biocompatibilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent cette fonction (les implants médicaux).

I.3.3. Biorésorbabilité

Les matériaux biorésorbables, peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain en libèrent des molécules assimilables et non toxiques pour être remplacés après par un tissu vivant.

En pharmaceutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important. [2]

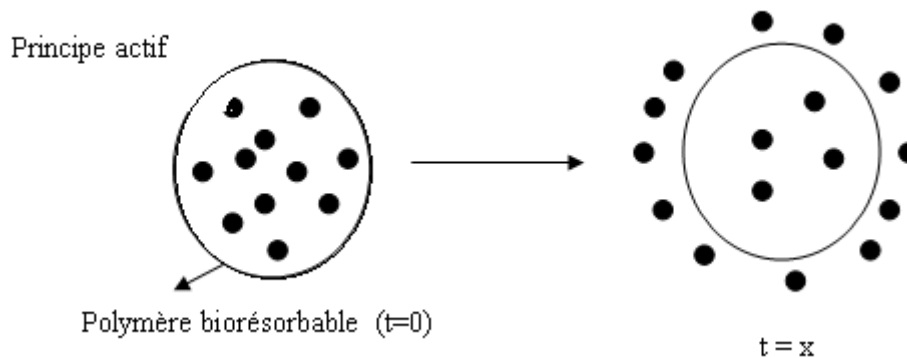


Figure 11. Exemple de médicament à libération contrôlée

I.3.4. La perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Mais pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

I.3.5. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomère due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique.

I.3.6. Autres propriétés

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières. Le tableau 5 résume quelques propriétés physico-chimiques des biopolymères et leurs applications potentielles.

Tableau 5 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues :

biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (Polyhydroxyalcanoates)	anti-oxydantes, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau emballage rigide
Caoutchouc	Élastomère	Vulcanisation

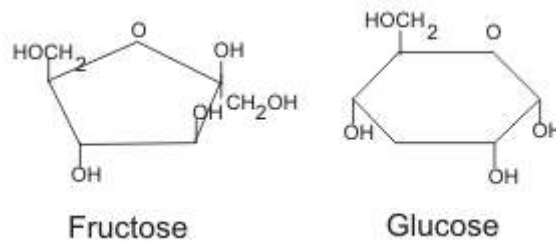
Chapitre II

Les Polysaccharides

II.1. Définitions

a). Les **polysaccharides** (appelés glycanes, polyosides ou glucides complexe) sont des polymères constitués de plusieurs oses (monosaccharide) liés entre eux par des liaisons O-osidiques.

b). **Ose** : c'est le monomères de glucides de structure chimique $C_n(H_2O)_n$, sont très solubles dans l'eau. Les plus représentés sont les Hexoses (à 6 carbones) comme le glucose, galactose, mannose et fructose)



II.2. La cellulose

II.2.1. Introduction

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques (plantes, algues et certaines bactéries). Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales (élément constitutif majeur du bois). Le degré de polymérisation de la cellulose dépend du type de fibre.

II.2.2. Structure

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose, connectée selon une liaison glycosidique β (1-4). Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de β -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, et une conformation chaise pour garantir

une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde. L'association de 6 chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose. L'association de 6 microfibrilles de cellulose forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé une fibre de cellulose.

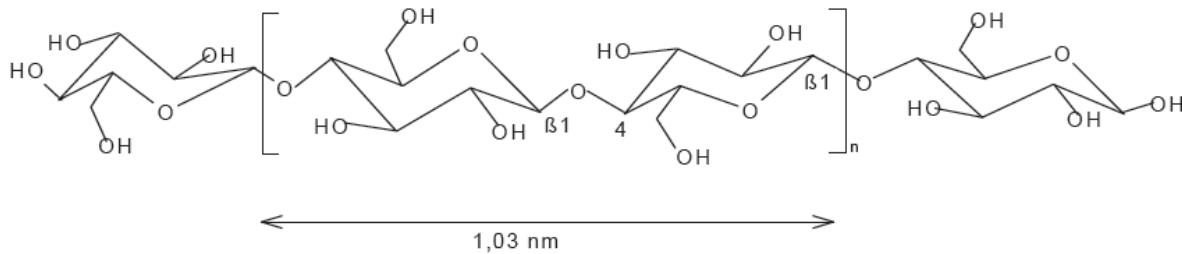


Figure 11 : Structure de la cellulose

II.2.3. Propriétés physico-chimiques

- Substance naturelle, semi cristalline, très rigide
- Bon isolants thermiques et acoustiques.
- Bonnes qualités adsorbantes (riche en groupement OH).
- Elle est pratiquement insoluble dans l'eau,
- Bonne résistance aux acides dilués, aux alcalins ainsi qu'aux huiles et graisses.
- La cellulose est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est un mélange de chlorure de lithium (LiCl) et de diméthyl acétamide (DMAc) [12].
- Résistance à la corrosion, à la vermine et aux moisissures
- La cellulose peut être dégradée par hydrolyse ou oxydation dans des conditions acides ou alcalines sévères, mais aussi par des traitements thermiques au-delà de 275°C.

II.2.4. Applications

La cellulose est une importante matière première industrielle. Elle est utilisée :

- Soit sous forme de fibres brutes à la fabrication de pâte à papier,
 - Papier à usage graphique : papier journal, d'impression ou d'écriture ;
 - Papier d'emballage : cartons plats, papier ondulé ;
 - Papier d'hygiène ou pour produits à usage unique pour la santé, l'hygiène et l'essuyage.
- Soit, après transformation dans divers industries :

- Dans l'industrie agroalimentaire. En tant qu'additifs alimentaires (codes E₄₆₀ à E₄₆₆)
- Fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose,
- Fabrication de matières plastiques : cellophane,
- Les films pour pellicules photographiques.
- Fabrication d'explosifs : nitrate de cellulose (nitrocellulose)

II.3. L'amidon

II.3.1. Introduction

L'amidon est un composé glucidique biosynthétisé. Il est la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme. On le retrouve dans du maïs, pommes de terre, les céréales et le riz. Il est constitué d'un mélange de deux macromolécule (α -D-glucanes), l'une linéaire l'amylose et l'autre ramifiée l'amylopectine. La proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30 % d'amylose contre 70 à 80 % d'amylopectine. Dans les cellules végétales, l'amidon est stocké dans des particules insolubles partiellement cristallines appelées grains d'amidon.

II.3.2. Structure

L'amidon est un polymère de glucose constitué d'un mélange d'amylose enchaînés par des liaisons glucosidiques α (1 \rightarrow 4) et d'amylopectine qui est une version ramifiée de l'amylose. Des ramifications sont attachées via des liaisons glucosidiques α (1 \rightarrow 6) à des chaînes linéaires de résidus glucopyranoses liés en α (1 \rightarrow 4). Ces ramifications interviennent en moyenne tous les 20-25 résidus sur une chaîne principale, et elles contiennent environ 15-30 résidus liés en α (1 \rightarrow 4). La molécule dans son ensemble présente un aspect arborescent.

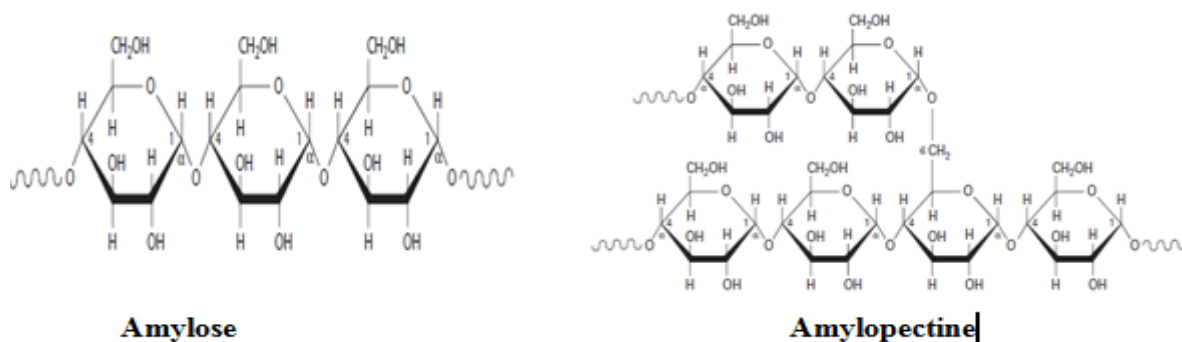


Figure 12 : Structures de l'amylose et de l'amylopectine

II.3.3. Propriétés

- L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante.
- L'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~ 120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine.
- Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique.
- La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la T_g est de 227 °C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64 °C.
- A une température supérieure à ~ 60 °C, le phénomène d'empesage intervient (perte de cristallinité avec la solubilité de l'amylose à des hautes températures). Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification (gonflement des grains d'amidon en présence d'eau) et entraîne un par rétrogradation de l'amidon (les chaînes se recombine et se recristallise lorsque la température diminue).
- mauvaise propriétés mécaniques à la rupture (doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents additifs).

II.3.4. Applications : L'amidon est utilisé essentiellement dans :

- l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries
- l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles,
- l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

II.4. Chitine et chitosane

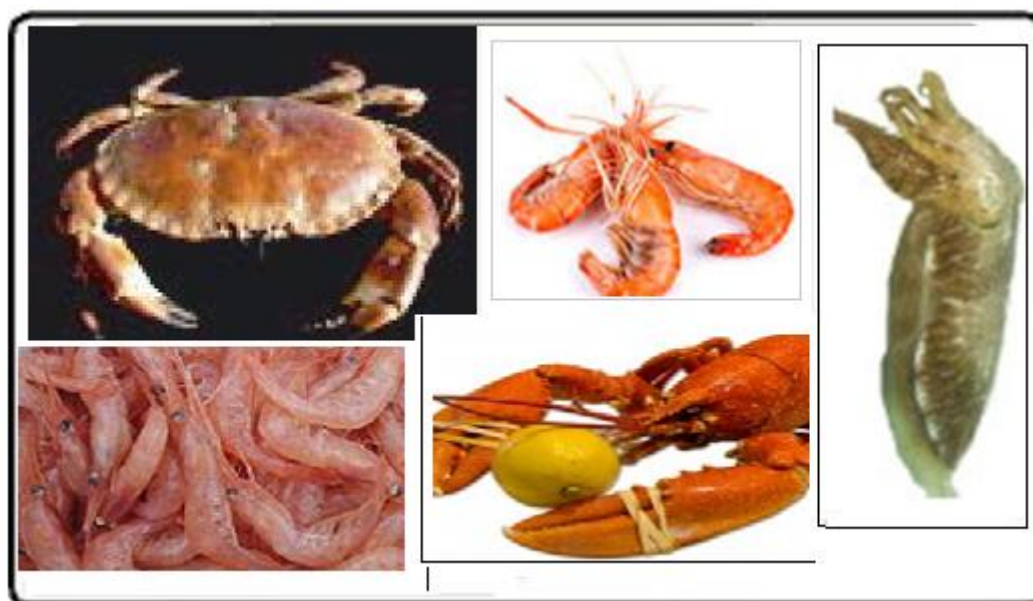
II.4.1. Introduction

La chitine est le second composé organique le plus abondant, après la cellulose, sur terre, à la fois dans le milieu terrestre et marin. Il est traditionnellement extrait à partir des carapaces des crustacés des animaux marins invertébrés, tels la crevette et le homard, les carapaces des insectes de même que dans les champignons et les levures. Les teneurs en chitine varient d'une espèce à l'autre.

Tableau 6 : Sources potentielles de chitine [11]

Sources de chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	22
Calamar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

La production de chitine se situe en majorité en Asie-Pacifique. Le Japon est le premier producteur.

**Figure 13** : Différentes sources de la chitine.

II.4.2. Structures de la chitine

La chitine est un copolymère constitué d'une chaîne linéaire d'unités de 2-acétamido-2-desoxy- β -D- glucose liées par la liaison glucosidiques β (1-4). Les structures de la chitine et du chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements C-2 : acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane comme le montre la figure VI.2. La chitine et également le chitosane sont caractérisés par la fraction de groupement N-acétamide résiduels appelée degré

d'acétylation, noté DA. Dans le cas du chitosane, on utilise le pourcentage de désacétylation, noté DD, qui correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine lors de la préparation du chitosane.

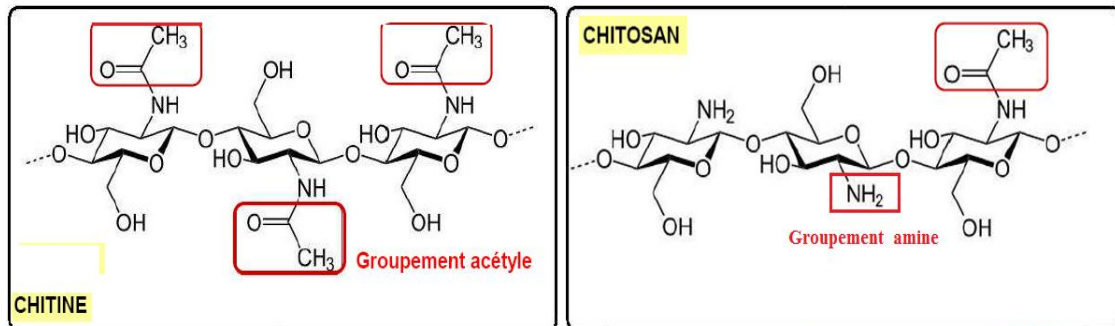


Figure 14 : Structure chimique de la chitine et du chitosane

La chitine se retrouve naturellement sous trois formes polymorphes (α , β et γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes.

- ✓ α -chitine : représente la forme la plus abondante, la plus stable et la plus accessible dans la nature. Elle est constituée par des chaînes antiparallèles.
- ✓ β -chitine : représente la forme la moins stable et la plus biodégradable de la chitine. Elle a un arrangement parallèle
- ✓ La troisième forme polymorphique est la γ -chitine qui constitue le mélange des deux formes α et β .

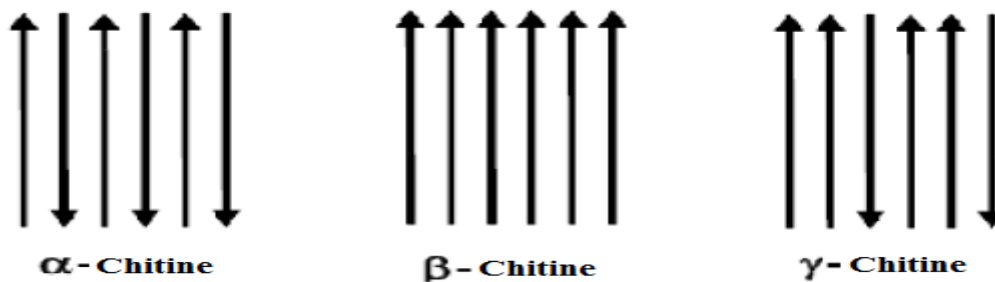


Figure 15 : La représentation des trois formes polymorphes de la chitine

II.4.3. Extraction de la chitine par voie chimique: l'extraction se fait selon les étapes suivantes :

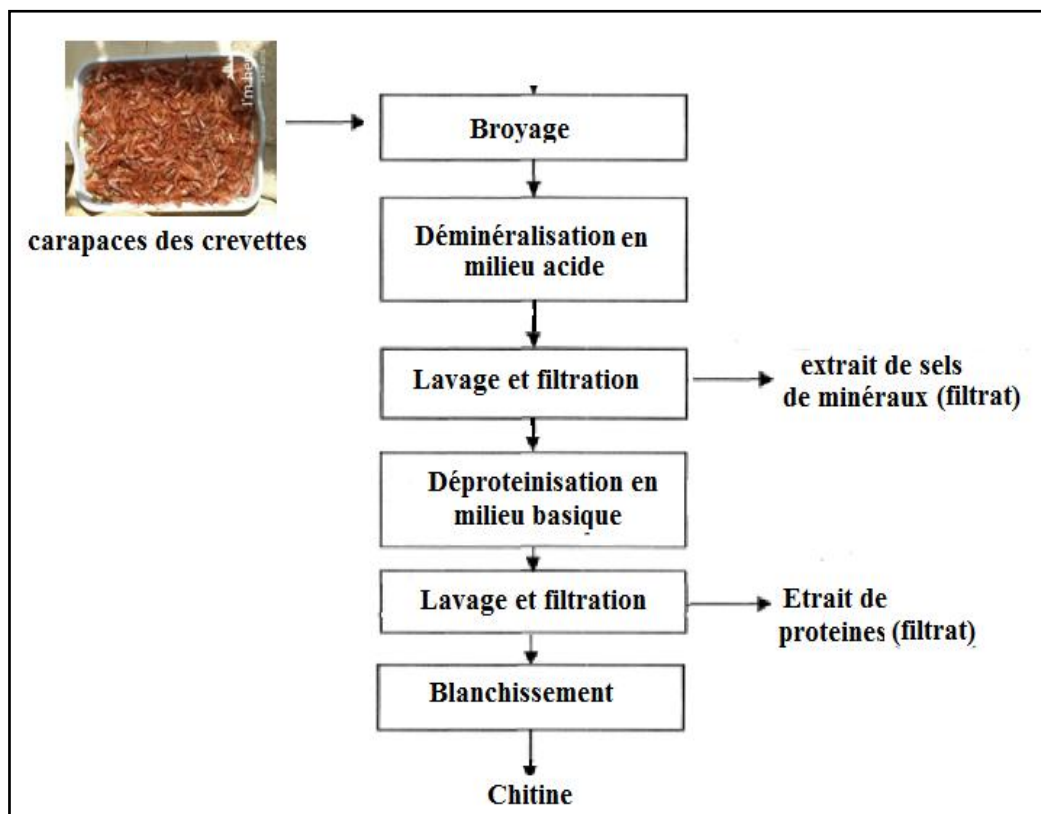


Figure 16 : Étapes d'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes.

III.4.4. Extraction chimique du chitosane à partir de la chitine

Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée uniquement par transformation de la chitine par l'étape de déacétylation.

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40 - 50 %) [22], à une température supérieure ou égale à 100 °C, pendant au moins 30 minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine.

II.4.5. Propriétés de la chitine et du chitosane

- La chitine et le chitosane sont biocompatibles, biodégradable et non toxiques.
- La chitine est caractérisé par un DA et le chitosane par un DD
- La chitine est insoluble dans les solvants usuellement utilisés pour la cellulose. Mais la α -chitine est soluble dans quelques solvants comme N,N-diméthylacétamide (DMAc) qui contient 5-10% de LiCl

- Le chitosane a l'exceptionnelle particularité d'être chargé positivement (en milieu acide), ce qui lui permet de réagir avec tous les composés biologique (membranes des muqueuses, parois des bactéries, lipides ...)
- Le chitosane, il se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine.
- La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation (DD)
- Le chitosane a un caractère filmogène, donc un polymère adéquat pour l'emballage alimentaire.
- Propriétés antimicrobiennes, le chitosane s'est montré plus efficace avec les bactéries à gram-positif que celles à gram-négatif.

II.4.6. Les applications

- *En biomédicale* : utilisé dans la thérapie de libération contrôlée de médicaments. Des lentilles de contact, pansement de la peau, les fils de suture en chirurgie, les implants ou les gommages de cicatrisation pour la réparation des os ou la chirurgie dentaire. Possèdent des capacités cicatrisantes, immunologiques, antitumorales, hémostatiques et anticoagulantes.
- *Purification des eaux usées*. Ils sont également utilisés pour traiter les effluents, de l'industrie textile, riches en colorants par adsorption et par coagulation – floculation.
- *En agriculture* : utilisé sous forme de solution ou de revêtement de la semence et aussi tel un fertilisant en accélérant la germination et la croissance des plantes.
- *En emballage* : en tant que films alimentaires, Agent de conservation (antibactérien et antifongique), Clarification et désacidification des jus de fruits
- *En cosmétique* : utilisé dans les crèmes et les lotions, préparation des vernis à ongles, éléments actifs dans des produits tels que le shampoing et le revitalisant
- *En Papeterie*

Chapitre III

Le poly (acide lactique)

IV.1. Introduction

L'acide polylactique, est un polyester thermoplastique aliphatique. Il a été synthétisé pour la première fois au début du XIXe siècle, son utilisation était limitée à quelques usages, notamment dans le secteur biomédical, étant donné les coûts de production importants. Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyacide lactiques (PLA); se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans les emballages alimentaires, l'industrie textile et de l'industrie habillement. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce polymère connut un succès grandissant et fut même produit industriellement. Il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle. Dupont a breveté un PLA à poids moléculaire élevé et depuis de nombreuses compagnies commercialisent le PLA. Aujourd'hui, Nature Works LLC est le leader en production et développement de l'acide lactique. La structure moléculaire du PLA est présentée sur la figure 20.

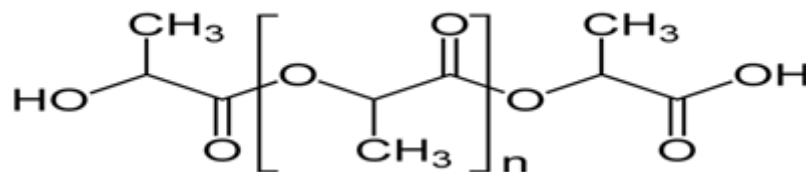


Figure 20 : Structure chimique du poly (acide lactique)

IV.2. Synthèse

Le PLA est fabriqué à partir d'amidon extrait de maïs, de la betterave ou de la canne à sucre. L'amidon est transformé en sucre (glucose) par hydrolyse enzymatique, qui est soumis à une fermentation bactérienne et se transforme en acide lactique (monomère de basse du PLA).

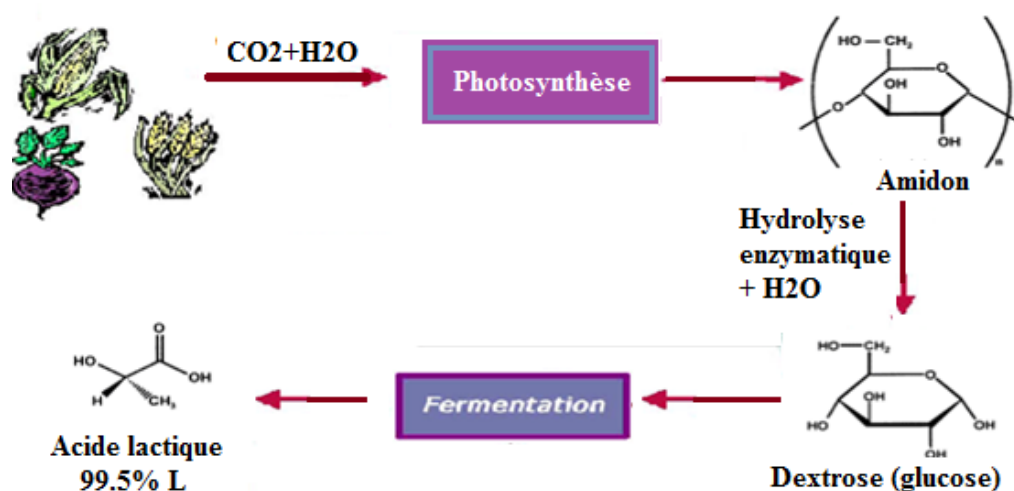


Figure 21 : Production de l'acide lactique

Deux voies de synthèse du polylactide peuvent être répertoriées: la polycondensation de l'acide lactique ou la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide. La méthode la plus utilisée industriellement (notamment par NatureWorks) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, Un pré-polymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce pré-polymère. Le monomère lactide est polymérisé de nouveau, mais cette fois par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA. Le polymère ainsi formé par ce type de réaction a une masse moléculaire importante et peut être utilisé comme matière plastique.

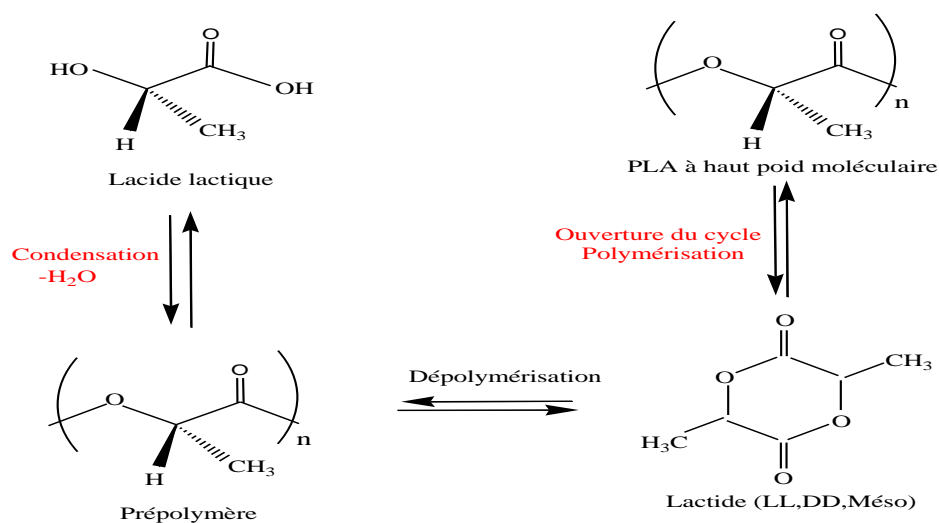


Figure 22 : Synthèse du PLA

IV.3. Propriétés

L'acide polylactique est connu pour sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, il présente différentes propriétés chimiques et physiques en raison de sa chiralité.

IV.3.1. Stéréochimie du PLA

L'acide lactique est l'une des plus petites molécules chimiques possédant un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme L qui est présente dans de nombreux organismes et la forme D qui est très rare dans la nature. Cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères (D- et L-).

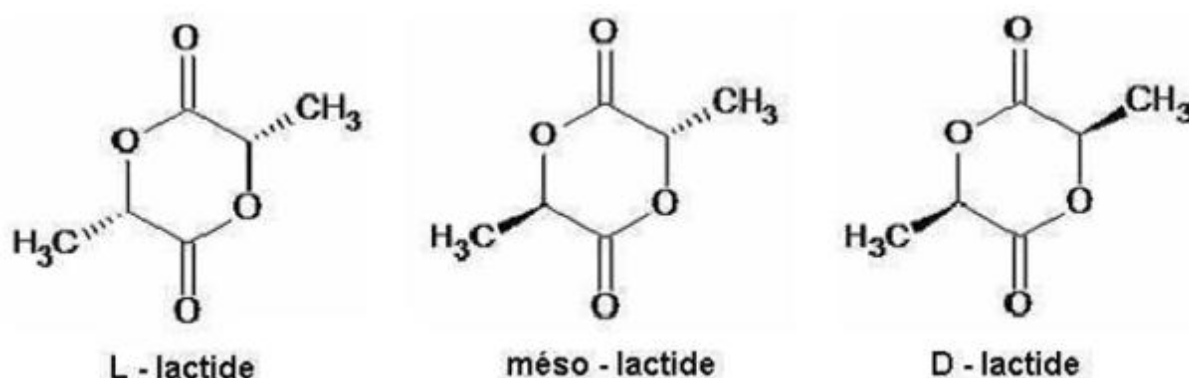


Figure 23 : Représentation des trois stéréo-isomères de lactide

IV.3.2. Propriétés physico-chimique

Sa résistance aux huiles et aux graisses ainsi que ses propriétés barrières aux aromes sont excellentes. Il est complètement soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants organiques (xylène, acétone). La masse volumique du P (L-LA) se situe aux alentours de 1,25–1,29 g/cm³ tandis que celle du P (D-LA) est de 1,27 g/cm³. le point de fusion typiques du PLA varie entre 170 et 180°C. Un mélange en quantités égales de poly (L-lactide) et poly (D-lactide) purs a une température de fusion plus élevée (230°C).

IV.3.3. Propriétés mécaniques

Le PLA est caractérisé par de bonnes propriétés mécaniques qui sont similaires à celles du polystyrène avec une résistance à la traction d'environ 50 MPa, mais reste fragile sans plastifiant, avec une élasticité faible, qui peut s'améliorer par une ramification du polymère.

IV.3.4. Propriétés thermiques

Le PDLA, est un matériau cristallin à structure régulière; le PLLA, est semi cristallin tandis que le PDLLA est amorphe. L'enthalpie de fusion du PLA 100% de cristallin est de 93 J/g. Le PLA se décompose à une température comprise entre 230 °C et 260 °C. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique peuvent être attribuées à différents mécanismes comme l'hydrolyse.

IV.3.5. Biodégradabilité, biocompatibilité et biorésorbable

Le fait d'être fabriqués à partir de métabolites, le PLA est un matériau biodégradable, biocompatible et biorésorbable, il est très indiqué pour la fabrication de produits à usage unique à courte et moyenne durée de vie pour les sutures résorbables et les appareils prostatiques et surtout dans le domaine de l'emballage.

IV.4. Applications du PLA

Les applications du PLA ont longtemps été liées au domaine biomédical, grâce à sa biocompatibilité et à sa biodégradabilité dans le corps humain, et au domaine de l'emballage, mais des améliorations relatives à la structure du PLA, ont permis d'élargir le champ d'application de ce plastique biosourcé [26].

IV.4.1. En médicales et pharmacies

✓ Les dispositifs médicaux à usage unique

Le réflexe du jetable est maintenant acquis et même imposé par la réglementation pour certains dispositifs, dans le but de lutter contre les maladies infectieuses, c'est le cas des seringues, des gants, sondes urinaires, matérielles de transfusion, poches à sang [27].

✓ En orthopédie

Les dispositifs orthopédiques, prothèses ou orthèses, sont définis comme étant des produits destinés à soutenir une fonction locomotrice déficiente. Les prothèses sont des dispositifs remplaçant une partie du corps absente (prothèse de jambe ou de main). Les orthèses sont des dispositifs externes venant aider un organe ou une partie du corps humain à fonctionnalité insuffisante (corset, semelle orthopédique) [28]

✓ Les pansements et dispositifs transdermiques (patches)

Les pansements, destinés à traiter les plaies, et les patches, utilisés pour diffuser un principe actif à travers la peau, sont conçus pour agir en contact direct et de façon prolongée avec la peau. Dans le processus de cicatrisation, ces pansements modernes sont les plus souvent

prescrits pour le soin des plaies chroniques car ils offrent un milieu propice au renouvellement des cellules et préviennent l'apparition d'infections.



Figure 24 : Applications du PLA en biomédical

IV.4.2. En emballages

Dans le domaine de l'emballage, plusieurs propriétés du PLA sont mises à profit : imperméabilité aux huiles et aux graisses ainsi qu'aux saveurs, son caractère non toxique vis-à-vis des aliments. Il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. On retrouve le PLA notamment dans les : Barquettes, bouteilles, étiquettes, sacherie, emballages alimentaires, films, sacs compostables....

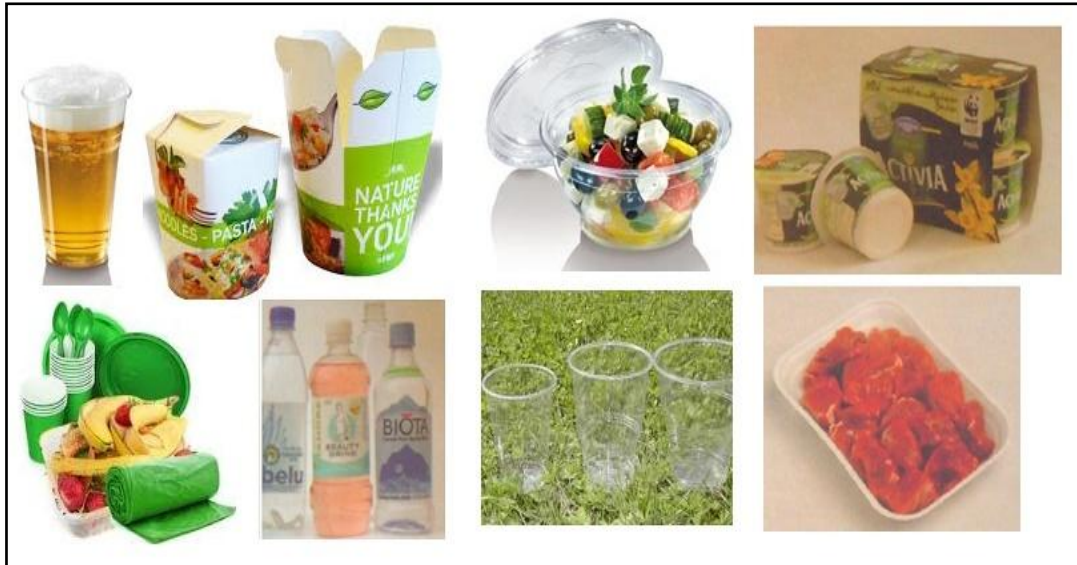


Figure 25 : Application du PLA en emballage alimentaire

IV.4.3. En agriculture

Les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes. Les paillis en PLA évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent *in situ*. On le retrouve aussi dans les pots de transplantation, les ficelles, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, les sacs d'engrais.



Figure 26 : Applications du PLA en agriculture

IV.4.4. En automobile : Le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, a été développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant.

IV.4.5. En électronique : La compagnie « FUJITSU » a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo.

IV.4.6. En construction : La fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies.

La fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs. Enfin, on peut aussi citer des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

Références bibliographiques

- M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000)
- G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris (2000)
- J. Rault. Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins., Cépaduès-Editions, Toulouse (2002)
- M. Carrega, V. Verney et coll. Matières plastiques Propriétés, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères 4e édition Dunod, juin, (2017).
- P. Sigwalt. Chimie macromoléculaire. Editions technip, Paris, (1967).
- M. Fontanille , et Y. Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères 1e édition – Dunod . (2002).
- M. Fontanille , et Y. Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères 2e édition – Dunod, (2010).
- M. Fontanille , et Y. Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères - 3e édition, Dunod, (2013).
- S. Etienne, L. David. Introduction à la physique des polymères 2em édition dunod Dunod, Paris, (2012)
- J Bandrup, E.H.Immergut, E.A. grulke. Polymer handbook. 4e ed., 2 vol., wiley, New York (2003).
- J. Bicerano. Prediction of polymer properties. 3e ed., marcel dekker, new york (2002).
- G. Odian. Principals of polymerization, 4th edition, Wiley, New York, (2004).
- N. JARROUX. Les biopolymères : Différentes familles, propriétés et applications. Techniques de l'Ingénieur AM3580, (2015).
- G. CASTELAN. Polymères biodégradables .Techniques de l'Ingénieur, BIO4150, (2010)
- D. WYART. Les Guides des Experts. Éditions WEKA, Les Matériaux biodégradables, sept. (2006).
- European Bioplastics, <http://www.european-bioplastics.org>.
- H.N Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois. Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 10 (3), 185-196, (2006).

- M. Oswald. Technologies Internationales. Agro-matériaux. Les bioplastiques : des produits d'avenir. N°137, septembre (2007).
- W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekersl, S. de Vos, Production and purification of "Poly (lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications", ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, 3-18, (2010).