



العالى والتعلیم العلمى البحت وزارة  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
مستغانم باديس بن الحميد عبد جامعة  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
التكنولوجيا والعلوم كلية  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Industrie pétrochimique

### Thème

**Synthèse, Réactivité et Application des polymères**

Présenté par

1 - M<sup>elle</sup> Boussafi Amal

2 - M<sup>elle</sup> Chouai wahiba

Soutenu le .... /...../ 2020 devant le jury composé de :

|            |                               |     |                          |
|------------|-------------------------------|-----|--------------------------|
| Président  | M. Termoul Mourad             | MCA | Université de Mostaganem |
| Examineur  | M. Bestani Benaouda           | Pr. | Université de Mostaganem |
| Rapporteur | M <sup>me</sup> Besbes Anissa | MCA | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2019/2020

# SOMMAIRE

|               |    |
|---------------|----|
| DEDICACES     |    |
| REMERCIEMENTS |    |
| SOMMAIRE      |    |
| Introduction  | 01 |

## **Chapitre I : Généralités sur les polymères**

|  |    |
|--|----|
| I .1. Les monomères  | 02 |
| I.2. Les polymères   | 03 |
| 1.2.1. Les thermodurcissables                                      | 03 |
| 1.2.2. Les thermoplastiques  | 03 |
| I.3. Les différents types de polymères                             | 03 |
| I.3.1. Les matériaux polymères biodégradables                      | 04 |
| I.3.2. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie            | 04 |
| I.3.3. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables | 05 |
| I.3.3. 1. Les polymères naturels ou bio polymères                  | 05 |
| I.3.3. 2. Les polymères d'origine bactérienne                      | 05 |
| I.3.3. 3. Les polymères synthétiques                               | 05 |
| I.3.3.4. Polymères branchés et transition sol-gel                  | 06 |
| I.4. Procédés de mis en œuvre                                      | 06 |
| I.5. Nomenclature  | 07 |
| I.6. Propriétés des polymères                                      | 07 |
| 16.1. Propriétés mécaniques  | 07 |
| 1.6.2. Propriétés chimiques  | 08 |
| 1.6.3. Autre propriétés  | 08 |

## **Chapitre II : Polymérisation en masse**

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| II.1. Introduction            | 09 |
| II.2. Polymérisation en masse | 09 |
| II.2.1. Principe              | 09 |
| II.2.2. Avantages et limites  | 09 |
| II.2.3. Utilisation           | 09 |

|   |    |
|---|----|
| II.3. Polymérisation en solution  | 10 |
| II.3.1. Description   | 10 |
| II.3.2. Avantage et inconvénients                                       | 10 |
| II.4. Polymérisation en milieu dispersé                                 | 10 |
| II.4.1. Polymérisation en suspension                                    | 10 |
| II.4.2. Polymérisation en émulsion                                      | 11 |
| II.4.3. Comparaison des polymérisations par suspension et en l'émulsion | 13 |
| II.4.4. Polymérisation en dispersion                                    | 13 |

### **Chapitre III : Classification des polymères**

|  |    |
|--|----|
| III.1. Classification des polymères d'après leur origine   | 14 |
| III.1.1. Polymères naturels                                | 14 |
| III.1.2. Polymères synthétiques                            | 14 |
| III.2. Classification d'après le mode de synthèse          | 15 |
| III.2.1. Polymérisation par condensation                   | 16 |
| III.2.2. Polymérisation par addition                       | 16 |
| III.3. Classification de polymérisation selon la technique | 16 |
| III.3.1. Polymérisation en masse                           | 16 |
| III.3.2. Polymérisation en solution                        | 16 |
| III.3.3. Polymérisation en suspension                      | 17 |
| III.4. Mécanisme des réactions de polymérisation           | 17 |
| III.4.1. Polymérisation par voie radicalaire               | 17 |
| III.4.2. Polymérisation par voie ionique                   | 18 |

### **Chapitre IV : Application des polymères**

|  |    |
|--|----|
| IV.1. Introduction   | 19 |
| IV.2. Application en médecine et pharmacie                                   | 19 |
| IV.3. Application en agriculture   | 21 |
| IV.3.1. Application en horticulture  | 21 |
| IV.3.2. Application en agriculture marine                                    | 21 |
| IV.3.3. Application dans les films pour paillage agricole et autres produits | 21 |

|  |    |
|--|----|
| IV.3.4. Application en emballage                             | 21 |
| IV.3.5. Autres applications                                  | 23 |
| IV.3.5.1. Application dans le domaine de l'automobile        | 23 |
| IV.3.5. 2. Application dans le domaine de l'électronique     | 23 |
| IV.3.5. 3. Application dans le domaine de la construction    | 23 |
| IV.3.5. 4. Autres applications plus insolites                | 23 |
| IV.4. Principales application des polyéthylènes              | 24 |
| IV.4.1. Autres applications plus insolites des polyéthylènes | 25 |

## **Chapitre V : Bilan écologique**

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| V.1. Introduction               | 26 |
| V.2. Bilan écologique           | 26 |
| V.2.1 Phase de production       | 26 |
| V.2.2 Phase d'utilisation       | 26 |
| V.2.3. Au stade «déchets »      | 27 |
| V.2.4. Recyclage                | 27 |
| V.3. conclusion et perspectives | 28 |
| Conclusion                      | 31 |
| Bibliographie                   | 32 |

## ***Remerciements***

*Avant tout, nous adressons nos vifs sentiments, notre grand respect, notre profonde gratitude et nos vifs remerciements à DIEU, notre seul créateur et le créateur de la création.*

*Nous remercions vivement Madame BESBES Anissa maitre de conférence au département de génie des procédés qui a suivi et dirigé ce travail avec beaucoup de patience et de disponibilité, sans jamais cesser de nous prodiguer son aide et ses précieux conseils. Merci Madame pour cette passion débordante sur les polymères.*

*Nos sincères remerciements à Monsieur TERMOUL Mourad d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur BESTANI Benaouda pour avoir accepté de faire parti de ce jury.*

## *Dédicaces*

*Je souhaite dédier ce modeste mémoire à :*

*A ma très chère mère, la douceur elle-même, le plus beau cadeau sur terre, qu'aucune de toutes les grandeurs de ce monde ne valent, à l'être le plus sensible qui sait trouver mes besoins au fond de mon cœur*

*A mon père,*

*A mes frères Salah et Ahmed et Mohamed et à mes sœurs Nadia, Fatiha, Habiba et Nouna*

*A tous mes amis et ceux qui me sont chers.*

*A toute la famille BOUSSAFI chacun par son nom*

*A toute la promotion de GP Mostaganem 2020.*

*Amel BOUSSAFI*

## *Dédicaces*

*Je souhaite dédier ce modeste mémoire à :*

*A ma très chère mère, la douceur elle-même, le plus beau cadeau sur terre, qu'aucune de toutes les grandeurs de ce monde ne valent, à l'être le plus sensible qui sait trouver mes besoins au fond de mon cœur.*

*A mon père qui restera plus que jamais mon parfait modèle de bonté de générosité et de compréhension.*

*A mes frères Mohamed et Soufian et à ma sœur Souhila*

*A tous mes amis et ceux qui me sont chers.*

*A tous la famille CHOUAI chacun par son nom.*

*A toute la promotion de GP Mostaganem 2020.*

*CHOUAI Wahiba*

## Introduction

Les matériaux polymères « plastiques » ont eu et reprennent de l'importance sur l'échelle du temps des matériaux exploités par l'homme.

Les matériaux polymères sont utilisés depuis l'Antiquité sous des formes essentiellement naturelles (bois, peaux, fibres) qui ont été supplantées par les matériaux métalliques jusqu'à la moitié du 20<sup>e</sup> siècle.

A partir des années 1930-1960, l'invention du nylon (1935), du polyéthylène (1933), du poly méta acrylate de méthyle-PMMA (1936), et du polystyrène- PS (1959) ont contribué à renverser la domination des alliages métalliques.

Depuis les années 80, il y a eu l'apparition des composites polymères renforcés par des fibres de verres puis des fibres de carbone ainsi que des polymères à plus haut module et à meilleure résistance à la T.

A l'avenir, le développement des matériaux Polymères (et autres) devra se faire dans l'optique d'une gestion durable de ressources.

Le pétrole, comme source de matière première à l'industrie plastique, se raréfie depuis les années 2000. Mais de nouvelles possibilités s'ouvrent notamment avec l'arrivée des matières premières naturelles.

**Exemple :** sacs en plastique ou couverts jetables à base d'amidon de maïs qui contiennent jusqu'à 50% d'amidon naturel combiné à des polyéthylènes de téréphtalates-PET.

Les possibilités de recyclage des matériaux polymères à la fin de leur vie constituent un enjeu majeur, en particulier pour les polymères thermodurcissables et ceux qui sont mélangés à un autre matériau comme dans le cas des composites.

Le développement de composites et de plastiques à haute résistance ou aux propriétés particulières comme les caoutchoucs ou les mousses, permet de prédire que les polymères resteront très probablement nécessaires à la fabrication de machines, d'outils ou de composants fonctionnels en général.

En général, les polymères sont une classe de matériaux qui dépendent fortement de:

- Des monomères utilisés pour la polymérisation
- Des additifs
- Du mode de fabrication.

# Chapitre I

## Généralités sur les polymères

### I.1. Les monomères

En chimie, un monomère est une substance le plus souvent organique utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation. Le mot monomère vient du grec meros.

Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de participer à la réaction de polymérisation.

- Si les monomères sont bi fonctionnels, la polymérisation fournit des polymères linéaires (mono dimensionnels),
- Si la fonctionnalité moyenne des monomères est supérieure à deux, les macromolécules formées contiendront des points de branchement (nœuds) et, au-delà d'un taux de conversion critique de la réaction de la polymérisation, il se formera des polymères tri dimensionnels.
- Un Co-monomère est un type de monomère faisant partie d'un groupe de monomères :
- Un copolymère, lorsque ce n'est pas spécifié, est issu de la copolymérisation de deux comonomères,
- Un tiopolymère est issu de la copolymérisation de trois comonomères,
- Un quaterpolymère est issu de quatre comonomères.

*Selon leur origine, les monomères peuvent être synthétiques ou naturels. Les principaux monomères naturels sont :*

- \* Les acides aminés qui forment les protides
- \* Les oses (mono saccharides) qui forment les osides
- \* Les nucléotides qui forment les obligonnucléotides et les poly nucléotides comme les acides nucléiques ADN et ARN.
- \* Les isoprènes qui forment les terpènes et les poly isoprènes

Selon leur composition, les monomères peuvent être :

- \* Organique : cas le plus fréquent
- \* Inorganique-organique : tétraéthoxysilane

\* Inorganique : dioxyde de carbone, dioxyde de soufre

*Selon leur état physique les monomères peuvent se présenter à température ambiante à l'état :*

\* solide –poudre

\* liquide

\* gazeux

## **I.2. Les polymères**

Les polymères sont des produits fabriqués à partir de polymérisation d'un monomère. Selon leurs propriétés, on peut distinguer les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques.

### **I.2. 1. Les thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont formés de monomères ou groupe de monomères liés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques formées en chauffant ou en présence d'un catalyseur.

### **I.2. 1. Les es thermoplastiques**

Les thermoplastiques se composent de macromolécules linéaires non reliées entre elles. Ils se caractérisent surtout par leur aptitude ou fromage plastique lorsqu'ils sont refroidis. Le cycle peut se répété de nombreuse fois sans dégradation majeure. Selon leurs structures, les thermoplastiques sont répartis en deux grandes familles : les amorphes et les semi cristallins.

a) Les amorphes :

L'état amorphe ce caractérise par la configuration de ses chaines sous forme pelotes statiques dans lesquelles on ne peut distingue d'ordre à grande échelle.

b) Les semi cristallins :

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande échelle les chaines s'agencent en ordre régulier, définissant une maille cristalline qui se répète périodiquement dans l'espace. << Référence 1>>

## **I.3. les différentes sortes de polymères**

Les matériaux sont obtenus à partir de polymères biodégradables. Un polymère est un enchainement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identiques ou non. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de

polymérisation (*dp*). Les polymères sont en général poly moléculaires, c'est-à-dire qu'ils sont composés de mélanges de molécules de tailles différentes et de degré de polymérisation différents.

### **I.3.1. Les matériaux polymères biodégradables**

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composition non organique ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes.

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production de matériaux biodégradables :

- \* La voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et
- \* Celle des polymères biodégradable issus de ressources renouvelable.

### **I.3.2. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie**

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Ils s'agissaient de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des matériaux polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les micro-organismes.

Ainsi, on classe dans cette catégorie, les matériaux « dégradable » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de cellulose. Le polyéthylène constitue la matrice de l'ensemble et l'amidon (environ 10%) est dispersé au sein de la structure des pro-dégradants (catalyseurs) pouvaient être ajoutés (moins de 1%) pour provoquer la rupture chimique des chaînes, permettant aux micro-organismes de consommer l'amidon en laissant un polymère bio fragmenté. Ce type de matériau abondamment utilisé pour fabriquer les films de paillage agricole, les sacs et les emballages est aujourd'hui très décrié.

Plus récemment une nouvelle catégorie de polymères dit oxo-biodégradable ou additive est proposée sur le marché. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes du dithio carbamate de fer, de nickel, de manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la « biodégradation ».

Une deuxième catégorie concerne les matériaux obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse, notamment de polymères aliphatiques tels que le polycaprolactone et polytétraméthylène, succinate de copolyesters, de polyestéramides ou de polymères vinyliques. Ces matériaux, pour la plupart, répondent aux normes sur la biodégradabilité et certains ont obtenu les labels de « biodégradables ».

### **I.3.3. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables**

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou bio polymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les bio polymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identique à ceux –ci. On distingue généralement trois grandes familles de composés :

Des polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques

#### **I.3.3. 1. Les polymères naturels ou bio polymères**

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé, la pomme de terre et la cellulose etc....Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses, des protéagineux, du son des céréales ou de tissus animaux ou produits animaux

#### **I.3.3. 2. Les polymères d'origine bactérienne**

Ces polymères sont issus de fermentation par des bactéries. Il s'agit de la fabrication de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères le plus connus sont le PHB, PHV, PHBV. La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique, on les appelle alors les biosynthétiques.

#### **I.3.3. 3. Les polymères synthétiques**

Les polymères synthétiques sont obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication.

En effet celui –ci consiste en une polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le P L A. Le monomère nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

Les bio polymères peuvent être mélanger entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques et mécaniques. C'est e cas, par exemple, du produit RESOMER, commercialisé par la firme Boehtinger Ingelheim, qui est un copolymère des dimères lactiques.

#### **I.3.3.4. Polymères branchés et transition sol-gel**

Certaines molécules ont la propriété de pouvoir se lier aléatoirement à au moins trois autre durant leur réaction de polymérisation. Les polymères qui en résultent ne sont plus linéaires mais branchés et réticulés et leur taille très largement distribuée. La moyenne de cette distribuée augmente avec l'avènement de la réaction. L'ensemble de la population des molécules est soluble (On la désigne par le terme sol) jusqu'à ce que la molécule la plus grande soit de la taille macroscopique et connecte les deux bords du récipient contenant le bain de réaction. Cette molécule est appelée le gel, ce type de réaction est à la base des résines thermodurcissables.

#### **I.4. Procédés de mise en œuvre**

Pour répondre à toutes les exigences en termes de formes et de cadences, plusieurs méthodes de mise en forme des matériaux polymériques ont été développées dont :

- \* *Extrusion au moyen d'une filière* : Procédé continu pour fabriquer des profilés complexes, plaques, feuilles, films.... etc.
- \* *Filage* : Souvent à partir du polymère à l'état fondu; obtention de fibres textiles moulage par soufflage : procédé discontinu pour fabriquer des corps creux (bouteilles, flacons... etc.)
- \* *Extrusion-gonflage* : Elaboration de films, sacs... etc.
- \* *Injection* : Grande variété de pièces, bonne précision et bon aspect de surface, cadence élevée (éléments d'appareils ménagers, pompes.... etc.)
- \* *Rotomoulage* : Pièce fermée, pouvant être de très grandes dimensions (citernes et ballons)
- \* *Thermoformage* : Convient très bien pour des pièce de grande surface et de faible épaisseur
- \* *Moulage par compression ou par compression transfert* : Applicables aux résines thermodurcissables pré polymérisées (partiellement polymérisée). << référence 2,3>>

## I.5. Nomenclature

La nomenclature IUPAC recommande de partir du motif de base de la répétition. Cependant de très nombreux polymères ont des noms usuels ne respectant pas cette nomenclature, mais sont basés sur le nom des molécules servant à le synthétiser.

**Exemple :** Le polymère de formule  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  est couramment appelé polyéthylène. Pour la nomenclature IUPAC, il devrait être nommé « polyéthylène » car le motif constitutif n'est pas l'éthylène  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  mais le méthylène  $-\text{CH}_2$ . Voici quelques autres exemples de cas où l'appellation usuelle et la nomenclature IUPAC sont différentes :

| Formule   | NOM IUPAC           | Appellation usuelle   |
|---|---------------------|-----------------------|
| $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$            | POLY (polyéthylène) | Poly oxyde d'éthylène |
| $(\text{O}-\text{CH}_2)_n$                        | Poly (oxyméthylène) | Polyformaldéhyde      |
| $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$ | POLY (1-buténylène) | Polybutadiène         |

## I.6. Propriétés des polymères

### I.6. 1. Propriétés mécaniques

**a) : Qualitativement :** Les propriétés mécaniques des polymères sont plus faibles que celles des métaux. (Hors mis une ductilité qui peut être du même ordre).

- Les propriétés mécaniques des polymères peuvent être comparées à celles des céramiques.

-  $E$  (métaux) 100.  $E$  (polymères)

Résilience (polymères) > Résilience céramiques

**b) : Quantitativement :** Les différentes propriétés mécaniques caractéristiques des polymères varient formant

\* Les propriétés des polymères peuvent aussi varier au sein d'une même variété comme par exemple pour le polyéthylène (PE) où leurs propriétés mécaniques sont d'autant meilleures que leur densité est élevée.

\* Ductilité élevée (polymères)

\* Taux de déformation élastique très important pour les caoutchoucs.

### c) Propriétés physiques et électriques

\* La densité des polymères courants est comprise entre 0,5 et 2

\* Les métaux sont de très bons conducteurs

\* Les polymères purs et non cristallins sont souvent transparents.

## I.6. 2. Propriétés chimiques

La présence de fonction chimique 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 qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Une autre particularité des bio-polymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères.

## I.6. 3. Autre propriétés

Certains bio-polymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimique ou mécanique particulières. On peut relever dans le tableau 1 quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des bio- polymères et les applications potentielles. << référence 2>>

**Tableau 1 : Propriétés spécifiques des bio-polymères et les applications attendues**

| Bio polymères                                | Propriétés particulières   | Application ciblées                |
|--|--|------------------------------------|
| Polymères à base d'amidon                    | Antistatique, anti condensation, toucher naturel   | Emballage et sacs                  |
| Polymères à base de cellulose                | Transparences, Antistatique  | Emballage                          |
| Polymères à base de orotéine                 | Comestibles, grandes diversités chimique des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz | Galénique, emballage, alimentaires |
| Polymère de synthèse à base d'acide lactique | Anti-condensations, brillances, anti – bactériens  | Emballages, textiles.              |
| Polyesters bactériens                        | Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau                         | Médical, Emballages rigide         |
| Caoutchouc                                   | Elastomère   | Vulcanisation                      |

## Chapitre II

### Polymérisation en masse

#### II.1. Introduction

La synthèse des polymères peut comprendre différentes réactions et sont effectuées dans des conditions différentes (polymérisation en chaîne ou en étapes) et caractérisent ainsi la polymérisation en masse en solution ou en milieu dispersé.

#### II.2. Polymérisation en masse

##### II.2.1. Principe

Dans ce cas il n'y a ni solvant ni diluant, le monomère est polymérisé directement sous l'influence de la chaleur de rayonnement. La polymérisation en masse peut être :

1. Homogène : Le polymère est soluble dans son monomère. Le milieu peut alors se solidifier
2. Hétérogène : Le polymère n'est pas soluble dans son monomère

##### II.2. 2. Avantage et limites

Les polymères obtenus sont relativement purs et peuvent avoir une masse molaire élevée et il est possible d'effectuer une polymérisation en masse directement dans un moule à l'aide de polyuréthane. Les réactions exothermiques présentent un emballement soudain pouvant conduire à une explosion pour éviter une fuite que l'on peut amorcer en masse et sinon terminer la polymérisation par un autre terme et les polyoles relatifs des chaînes obtenues.

##### II.2. 3. Utilisation

Les polymérisations par étape sont souvent réalisées en masse. Le monomère et le polymère sont fondus, la température pouvant être assez élevée il y a un risque de dégradation des réactifs et la dépense énergétique peut constituer un frein. C'est également utiliser (mais plus rarement) en polymérisation ionique. En polymérisation radicalaire, on synthétise par exemple le PVC, le polymère obtenu et sous forme de poudre qui peut s'agglomérer à cause d'une mauvaise agitation.

## II.3. Polymérisation en solution

### II.3. 1. Description

Dans ce cas la polymérisation se fait en présence d'un solvant ou d'un diluant selon la solubilité du polymère à synthétiser. La polymérisation en solution peut être :

- 1 .Homogène : Le polymère est soluble dans le solvant. Le milieu peut alors se solidifier.
- 2 .Hétérogène : Le polymère n'est pas soluble dans le solvant.

### II.3. 2. Avantage et inconvénients

Le contrôle du dégagement de chaleur est le plus facile que le contrôle de la polymérisation en masse et la viscosité, on peut obtenir des polymères relativement purs ainsi qu'une masse molaire élevée mais légèrement moins de quantité selon les applications, la solution obtenue peut être utilisée directement. Le problème est que le solvant est toxique et peut être potentiellement compliqué et coûteux à éliminer.

## II.4. Polymérisation en milieu dispersé

Cela regroupe plusieurs procédés dans lesquels le milieu réactionnel est compartimenté. Les principales sont l'émulsion, la suspension et la dispersion.<< référence 4>>

### II.4.1. Polymérisation en suspension

On a :

- Une *phase dispersée* : monomère + amorceur
- Une *phase dispersante* : eau + un stabilisant

Le stabilisant est présent pour éviter la coalescence des gouttelettes. Chaque goutte est un microréacteur, ayant la même cinétique que dans la polymérisation en masse mais sans chauffage, les gouttelettes auront généralement un diamètre important (10  $\mu\text{m}$  à 1 mm) et pourront être filtrées en fin de réaction. <<Référence 7>>

## II.4.2. Polymérisation en émulsion

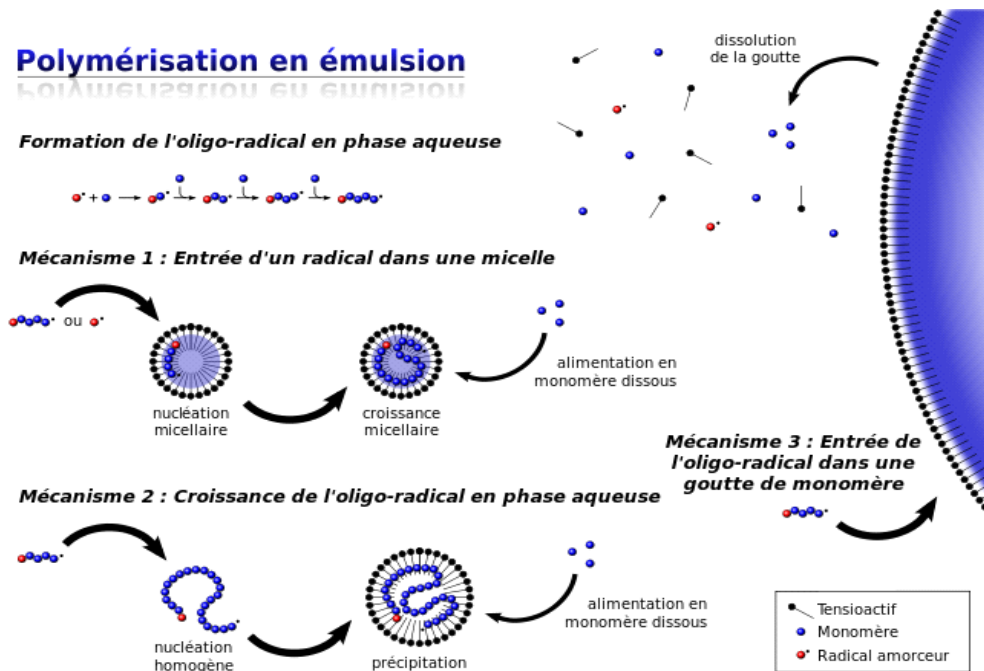


Figure N°1 : Mécanismes de la Polymérisation en émulsion (5)

Suivant les conditions expérimentales, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu simultanément et dans des proportions variables. Dans tous les cas, le monomère doit être pratiquement insoluble dans le milieu réactionnel : L'eau est introduite sous vive agitation et forme des gouttes de tailles relativement importantes stabilisées par un tensioactif ajouté dans le milieu. L'amorceur est par ailleurs soluble en phase aqueuse. Lorsqu'on décompose l'amorceur thermiquement par exemple, il forme des radicaux libres dans l'eau ou se trouve une faible fraction de monomère dissous, le contact des deux provoque l'amorçage d'un début de polymérisation de quelques motifs. On obtient ainsi des oligo-radicaux dans l'eau.

Au dessus de la concentration micellaire critique, un tensioactif forme des micelles dans l'eau. Ces dernières sont alors présentes en grand nombre. Elles sont de petites tailles devant les gouttelettes de monomère mais leur surface spécifique est très supérieure. Dans ce cas les radicaux ou les oligoradicaux formés ont statistiquement plus de chance de pénétrer dans les micelles que dans les gouttelettes de monomère et ne restent pas en solution. Leur affinité avec l'eau est en effet de moins en moins grande au fur et à mesure

que leur taille augmente. Si le tensioactif est introduit à une concentration inférieure à la CMC, il n'y a pas de micelles et les oligoradicaux (enchaînement de quelques unités monomères dont le dernier maillon porte un radical) finissent par précipiter en solution.

Ces deux mécanismes de nucléation, appelés « **micellaire** » et « **homogène** » respectivement, sont prépondérants en polymérisation par émulsion classique.

Un troisième mécanisme de nucléation est possible, mais il n'est prédominant qu'en polymérisation en mini ou micro émulsion. Les oligoradicaux rentrent alors directement dans les gouttes de monomère, plus petites et bien plus nombreuses. Rendant plus probable cette entrée qu'en émulsion classique, c'est la nucléation en gouttes. En mini et micro émulsion, le latex obtenu est plus fin nécessite d'utiliser plus de tensioactif. Parfois, un latex préformé est utilisé pour l'imprégnation. Le début du processus la croissance des particules se produit alors en transportant le monomère à travers la phase aqueuse à partir des gouttelettes. Le monomère est consommé en phase aqueuse progressivement pour augmenter le volume des oligoradicaux dans les micelles ou les sédiments en solution.

A la fin de la réaction, un latex polymère est obtenu et l'émulsion est polymérisée industriellement par une méthode de a routine [6].

**Tableau N°1 : Comparaison des polymérisations par suspension et en l'émulsion:**

| Polymérisation | Avantages   | Inconvénients   |
|----------------|---|---|
| Suspension     | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Contrôle aisé da la température et de la viscosité</li> <li>-Conversion élevée</li> <li>-Lavages des pertes aisées grâce à leur taille</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Agitation à maitriser (impact sur la taille des gouttes)</li> <li>-Réaction lente et masses molaires souvent peut élevées</li> <li>-Contamination du polymère par le tensioactif</li> </ul> |
| Emulsion       | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Contrôle aisé de la température et de la viscosité</li> <li>-Conversion élevée</li> <li>-Vitesse et masse molaires élevée</li> </ul>              | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Séparation difficile et couteuse</li> <li>-Contamination du polymère par le tensioactif</li> </ul>  |

### **II.4.3. Comparaison des polymérisations par suspension et en l'émulsion**

#### **II.4.4. Polymérisation en dispersion**

Dans ce type de polymérisation, proche de la polymérisation par précipitation il n'y a pas de phase dispersée au départ. La phase continue contient tout ce qu'il faut pour que la polymérisation ait lieu : amorceur et monomère stabilisant. Le polymère précipite progressivement lorsqu'il se forme et forme des particules stabilisées stériquement par du poly (alcool vinylique) par exemple. Les particules obtenues ont un rayon de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  [6,7]

## Chapitre 3

### Classification des polymères

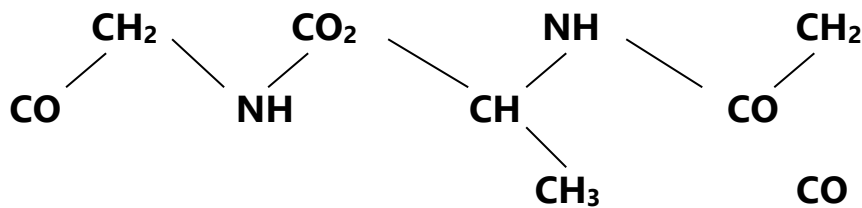
#### III.1. Classification des polymères d'après leur origine

On peut distinguer deux classes de polymères : Les polymères d'origine naturelle et ceux d'origine synthétique, les derniers tendant à prendre de plus en plus d'importance et à remplacer les premiers.

##### III.1. 1. Polymères naturels

De diverses origines, ils peuvent être végétaux, animaux ou minéraux, parmi les plus importants, on peut citer les exemples suivants :

- La laine et la soie (animale) et qui sont des fibres constituées de polypeptides linéaires.



La différence structurale entre les deux (laine et soie) est que la laine a des ponts bisulfure provenant de la cystine entre les chaînes. La cellulose (coton) fibre constitués de motifs linéaires

- Le glucose
- le caoutchouc : extrait d'un arbre de la famille hévéa, il est obtenu sous forme de latex qui est une émulsion aqueuse obtenue par incision de l'écorce de cet arbre.

##### III.1. 2. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques se sont diversifiés et ont différentes applications. On trouve les polyacryliques, les polyesters et le nylon qui sont des textiles, alors que les

polyéthylènes et les polystyrènes ont des applications diverses en tant qu'objet, emballage etc.

Les silicones sont utilisées en tant qu'implant en chirurgie esthétique et on les trouve aussi comme peinture, adhésifs et joints. Le tableau III.1. (Quelques polymères synthétiques et leurs applications) résume les plus importants :

**Tableau III.1.: Quelques polymères synthétiques et leurs applications**

| Monomère                                 | Polymère   | Applications   |
|--|--|--|
| Ethylène                                 | Polyéthylènes (Base et haute densité)              | Films , feuilles ( emballage objets ménagers , câbles , bouteilles ..  |
| Propène                                  | Polypropylènes                                     | Articles moulés (automobiles, sanitaire, câbles)   |
| Chlorure de vinyle                       | Polypropylène vinyle                               | Rigide : tuyaux gaines électriques<br>bouteilles, creux souple<br>( plastifié ) : films et feuilles ,<br>revêtement de sol , câbles , chaussures |
| Styrène                                  | Polystyrènes                                       | Bacs et cuves, ameublement<br>Emballages antichoc, isolation thermique et phonique   |
| Acrylonitrile<br>Méthacrylate<br>Méthyle | Poly acrylonitrile<br>Poly méthacrylate de méthyle | Fibre textiles<br>Verres organique   |
| Tétrafluoroéthylène<br>$F_2C=CF_2$       | Polytétrafluro-éthylène (téflon)                   | Revêtements thermorésistants pièces mécanique<br>Matériel haut résistance chimique   |
| Butadiène<br>Isoprène<br>Chloroprène     | Elastomères divers<br>Ex : butadiène-styrène       | Pneumatiques, chambres à air tuyaux,<br>application diverses du caoutchouc.  |

### III.2. Classification d'après le mode de synthèse

Les polymères peuvent être classés d' après leur mode de synthèse, une proposition a été faite en 1929 qui classe les polymères en deux classes:

Ceux obtenus par des réactions de condensation et ceux obtenus par des réactions d'addition sur la base de la différence de composition entre le polymère et de monomère. Une autre classification qui repose en fait sur la technique utilisée pour la réaction de polymérisation. << Référence 8, 9>>

### III.2.1. Polymérisation par condensation (10)

Ce sont des polymères formés à partir de monomères polyfonctionnelles grâce à diverses réactions de la chimie organique et qui sont accompagnés par une petite molécule telle que HCL, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

### III.2.2. Polymérisation par addition

Dans la polymérisation par addition, le polymère final s'obtient par combinaisons d'un certain nombre de substances simples de base (monomère) sur la base d'une réaction d'addition. Les polymères obtenus par addition sont toujours thermoplastiques.

### III.3. Classification de polymérisation selon la technique (6)

On peu aussi classifier la réaction de la polymérisation a travers la technique utilisée :

#### III.3.1. Polymérisation en masse

C'est le plus simple des quatre procédés car elle utilise uniquement du monomère pur, sauf l'addition d'un catalyseur nécessaire. On agite normalement le mélange dans un grand réacteur avec chauffage. L'avantage principal de cette méthode est évidemment la pureté du produit final. Avec la possibilité d'avoir d'excellentes couleur et transparence dans le polymère transparent tel que dans le polystyrène. On peut dire que la polymérisation en masse est également attrayante du point de vue économique. Car les couts en matière première comprennent seulement du monomère, mais cet avantage est quelque fois neutralisé par les difficultés de fabrication.

#### III.3.2. Polymérisation en solution

On dissout le monomère et le catalyseur dans un solvant inerte, puis la solution obtenue est chauffée et agitée. En général, les polymères de chauffage et d'agitation sont moindres dans la polymérisation en solution qui convient mieux au traitement continu que la polymérisation en masse. Il y'a cependant de sérieux problèmes économiques en raison de l'emploi de grande quantités de solvants qui doivent par conséquent être récupérés et séparés.

*Polymérisation en émulsion :*

Dans ce cas, le milieu continu est d'habitude l'eau et le monomère est dispersé au lieu d'être dissous comme dans le procédé précédent en utilise une grande énergie d'agitation.

### III.3.3. Polymérisation en suspension

Le monomère dans ce procédé est mis en suspension dans le milieu de support, généralement de l'eau ainsi qu'un catalyseur soluble dans le monomère. Chacune de ces quatre techniques a ses avantages et ses inconvénients comme le montre le tableau III.2. (DE Comparaison entre les différents types de polymérisation)<< référence 7>>

**Tableau III. 2 : Comparaison entre les différents types de polymérisation [7, 8, 9]**

| Type                         | Avantages  | Inconvénients   |
|------------------------------|--|---|
| Polymérisation en masse      | -Souvent possible<br>-Pas d'addition de solvant  | -Température haute, donc risque de dégradation<br>-Réaction secondaires possibles                                 |
| Polymérisation en solution   | -Température maîtrisée   | -Il faut éliminer le solvant<br>-Domaine dilué, la réaction plus lente  |
| Polymérisation en suspension | -Température maîtrisée<br>-polymère facile à récupérer   | -Impossibilité d'avoir des masses molaires importantes.<br>-Temps de réaction long.<br>-Il faut éliminer solvant. |
| Polymérisation en émulsion   | -Grande surface de contact, donc grandes réactivité et rapidité<br>-Obtention de masses molaires importantes | -Il faut sépare polymère et produit d'émulsion après réaction   |

### III.4. Mécanisme des réactions de polymérisation [9]

Les réactions de polymérisation sont des réactions en chaîne se développant à partir de molécules activées qui sont des entités radicalaires ou ioniques. Le dernier critère sert à distinguer deux groupes de réactions de polymérisation :

#### III.4.1. Polymérisation par voie radicalaire

L'agent de croissance de la chaîne est un radical libre



L'initiation de la polymérisation radicalaire peut se faire de différentes manières suivant l'amorceur choisi.

### III.4.2. polymérisation par voie ionique

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe deux types de réaction de polymérisation ionique :

- Polymérisation cationique : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive
- Polymérisation anionique : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge négative.

- **Polymérisation par voie cationique**

La polymérisation par voie cationique est un type de polymérisation en chaîne dans lequel le centre actif est de nature cationique. Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-donneurs.

- **Polymérisation par mécanisme anionique** : L'espace active est un anion, le mécanisme réactionnel est du type nucléophile de l'anion. se produit sur le site de faible densité électrique du monomère.
- **Amorçage** : L'amorçage peut se faire avec une base forte comme les hydroxydes, les alcoolates et les amines. Cette étape permet d'obtenir le centre actif : la charge négative sur le monomère peut agir d'ions libre, d'une paire d'ion ou d'une liaison polarisée. Donc, la réactivité en dépendra. L'amorçage peut également se faire par transfert d'électrons.
- **Propagation** : La propagation de la charge négative conduit à l'assemblage de motifs en une chaîne, selon par exemple ce mécanisme pour le polystyrène [5].

## Chapitre 4

### Application des polymères

#### IV.1. Introductions

Bien que leurs utilités et leurs performances soient plus limitées que les polymères conventionnels, les polymères biodégradables ont commencé avec succès à pénétrer certains marchés de niche ou même des marchés de masse. Les principaux facteurs de succès résident dans le fait que les procédés de conversion de ces nouveaux polymères ont dans de nombreuses applications similaires aux procédés conventionnels.

#### IV.2. Les applications en médecine et pharmacie [2]

Les premières applications des bio-polymères étaient des applications médicales. Plusieurs types de bio-polymères sont actuellement utilisés dans le domaine médical. Les polymères synthétiques sont connus sous le nom de polylactides (PLA) et polyglycolides (PGA) ainsi que de polylactide-Co-glycolide (PLGA) et sont utilisés pour les sutures et les implants médicaux. Ces bio-polymères tels que les poly-hydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyaminoacides conviennent également pour les applications médicales.

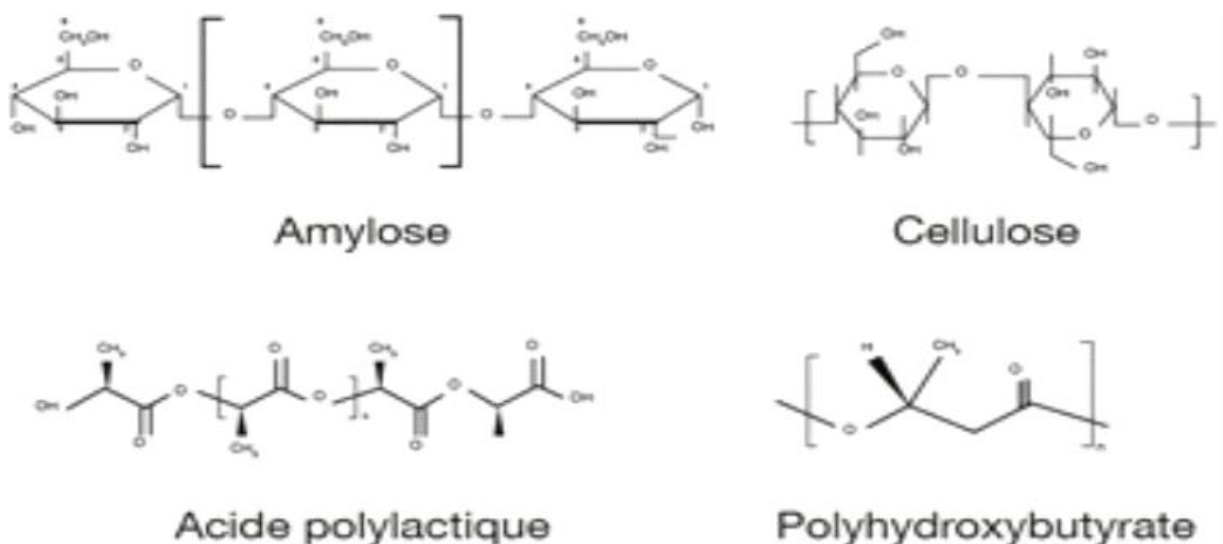


Figure IV.1. Structures chimiques des bio-polymères [2]

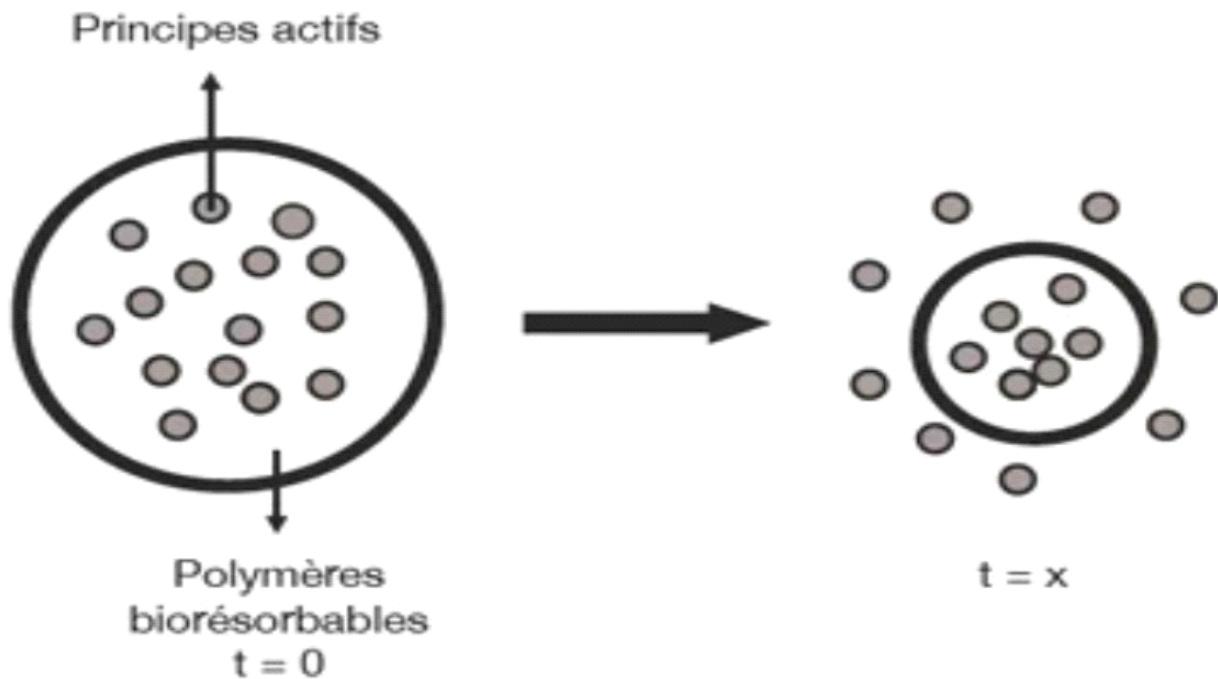


Figure IV.2. Application des bio-polymères : Libération contrôlée des principes actifs [10, 2]

Tableau IV.1 : Applications médicales des bio-polymères [2]

| Bio polymères                           | Applications médicales  |
|---|---|
| Poly hydroxyalcanoates (PHA)            | Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse.                             |
| Polyglycolides (PGA)                    | Fil de suture, clip, agrafe et adhésif  |
| Poly lactides (PLA)                     | Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiel, matrice de régénération de tissu, galénique |
| Poly lactine (PLA-PGA)<br>Polydioxanone | Fil de suture, fixation orthopédique vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel                               |
| Cellulose                               | Encapsulation de médicament, membrane d'hémodialyse   |
| Alginate                                | Encapsulation de médicament, implantation cellulaire  |
| Polyspartates                           | Encapsulation de médicament, fil de suture, peau artificielle   |
| Poly-lysine                             | Encapsulation des médicaments, bio-senseur, bactéricides  |

### **IV.3. Applications en agriculture [2]**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des bio-polymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de bio-polymères 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 au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le message et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels productrice d'éléments toxiques dans l'environnement.

#### **IV.3.1. Applications en horticulture**

Les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les agrafes, les enrobages pour libération, le contrôle de semence, des phénomènes pour éloigner les insectes et de pesticides et les sacs d'engrais.

#### **IV.3.2. Applications en agriculture marine**

Les bio-polymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

#### **IV.3.3. Films pour paillage agricole et autres produits pour l'agriculture**

Pour l'horticulture et la foresterie, les matériaux biodégradables peuvent apporter des solutions avantageuses aux problèmes environnementaux auxquels ces secteurs sont confrontés pour des raisons techniques.

#### **IV.3.4. Applications en emballage**

Dans le domaine de la vie, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux

problèmes de déchets mais nécessitent néanmoins la mise en place d'une filière de gestion des déchets adaptée à ce type de produit.

De par leur fonction première de protection des produits, les bio-polymères offrent d'autres fonctions de conditionnement grâce à leurs propriétés intrinsèques (**Tableau IV.2**).

**Tableau IV.2 : Propriétés des bio-polymères dans les applications d'emballage**

| Propriétés                        | Applications  |
|-----------------------------------|---|
| Transparence et brillance         | Attrait pour les emballages de confiserie et de produits de valeur                                    |
| Mémoire de plis                   | Facilité de fermeture des emballages  |
| Perméabilité à la vapeur d'eau    | Empêche la condensation dans les emballages   |
| Anti-condensation                 | Allonge la durée de conservation des aliments   |
| Scellabilité à base température   | Fermeture des emballages  |
| Barrière aux odeurs et aux arômes | Bonne conservation des aliments   |
| Antistatique                      | Facilité d'ouverture des emballages   |
| Résistance aux graisses           | Intéressant pour emballer des aliments riches en graisse, il n'y a pas de solubilisation de molécules |
| Faible coefficient de friction    | Imprimabilité   |

Trois types de bio-polymères : les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Quelques applications actuelles des bio-polymères dans le domaine des emballages sont citées dans le (**Tableau IV. 3**)

**Tableau IV.3. Applications en emballages des bio-polymères**

| Polymères        | Applications   | Producteurs  |
|------------------|--|--|
| Polyacides (PLA) | Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blister, etc. .. | Natureworks LLC, Mitsui chemicals Shimadzu, Galactie, etc. |
| Amidon           | Emballages film alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légume, filets.                                      | Novamont, Rodenbach, Bio polymères, Biotec, etc.           |
| Cellulose        | Emballages films alimentaires, emballages films divers   | Innovia film Estman Chemicals, BV ? Mazzucchelli, etc.     |

### **IV.3.5. Autres applications [2]**

Les bio-polymères sont également utilisés dans secteur de l'industrie automobile, Electronique ou encore dans la construction.

#### **IV.3.5.1. Application dans le domaine de l'automobile**

Les polymères à base d'amidon sont utilisés comme additifs dans la fabrication des pneus. L'ajout de charges de polymères à base d'amidon, dans les matériaux servant à leur fabrication réduit la résistance au roulement et la consommation de carburant et enfin les émissions de gaz à effet de serre.

#### **IV.3.5. 2. Application dans le domaine de l'électronique**

La firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et KénaF en vu de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC de même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA; ceci dans le but d'éviter le coût de traitement des déchets et les impacts environnementaux.

La firme FUJITSU propose de lancer des bobines de film en PLA en remplacement du polystyrène.

#### **IV.3.5. 3. Application dans le domaine de la construction**

La fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Les bio-composites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction.

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, 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.

#### **IV.3.5. 4. Autres applications plus insolites [7]**

Comme les accessoires de sport (tee de golfs à base d'amidon, peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteilles et tapis de souris).

- **Les sacs de collecte** : Des déchets verts et déchets organiques. Ce sont des produits fabriqués à partir d'un mélange d'amidon et de polymères synthétiques dégradables. Ces sacs sont testés dans plus 500 communes européennes pour la collecte des déchets fermentés.

- **Les sacs réutilisables** : Ces produits ont déjà fait leur apparition dans les pays d'Europe du Nord où il existe des labels pour matériaux biodégradables.
- **Les emballages industriels** : Dominés par les produits de calage qui constituent également un des débouchés importants des polymères biodégradables notamment aux États-Unis et en Allemagne.
- **L'emballage ménager et la restauration** : C'est le secteur d'application le plus attrayant pour les matériaux biodégradables en raison de grands enjeux économiques mais également de recherche pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages.

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, on trouve des produits rigides comme les barquettes destinées aux fruits et légumes qui ont l'aspect de polystyrène expansé et contiennent en général de l'amidon et de cellulose. Des pots de yaourt en PLA (momentanément retirés du marché en attendant qu'un opercule biodégradable soit mis au point).

#### IV.4. Principales applications de polypropylène [5]

- **Textile** : Dans le domaine du textile, sa faible densité, sa haute ténacité font du polypropylène homopolymère le matériau de choix, il faut rappeler son inaptitude à la teinture en l'état. Sous la forme de non-tissés et d'ouate, le polypropylène est utilisé dans le secteur de l'hygiène.
- **Automobile** : Dans le domaine de l'automobile, les pièces injectées sont le marché le plus important et toujours l'un des plus porteurs. Dans la carrosserie, le polypropylène est adopté pour les pare-chocs et les panneaux de protection latéraux. Seule, en association avec les élastomères du type copolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) ou PE, sont taux d'utilisation et de l'ordre de 50 %. Les composés à base de polypropylène très souples sont utilisés dans les spoilers et les composants de pièce d'aération.

Sous le capot, le polypropylène est utilisé pour les bases d'accumulateurs en copolymère séquencé, les conduites de chauffage ou de climatisation sont souvent en polypropylène renforcé au talc, les supports de batteries ou de radiateur sont en polypropylène renforcé par des fibres longues.

#### IV.4.1. Autres applications plus insolites des polyéthylènes [5]

- **En filme :** Il s'agit de la plus importante des applications aux usages très variés. Selon les applications, on cherche des combinaisons de certaines de ces propriétés, les secteurs utilisateurs sont suivants :
  - L'industrie : emballage, thermo rétractable, films pour la construction.
  - L'hygiène : couches-bébés.
  - L'agriculture : serres, tunnels.
- **Objets moulés :** Dans les domaines des objets moulés, le polyéthylène haute densité s'est développé dans le secteur industriel par exemple : seaux et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.

Le polyéthylène basse densité haute pression est utilisé dans des usages où un module faible et nécessaire : couvercles, capsules, bouchons etc.
- **Tuyaux :** Dans les applications de tuyauterie, le polyéthylène basse densité est utilisé pour les tuyaux à basse pression.<< référence 2>>.

# Chapitre V

## Bilan écologique

### V.1. Introduction [3]

La gestion des déchets des produits constitués de polymères biodégradables (emballages, sacs, films, etc. ) va poser de plus en plus de problèmes. Aussi, il paraît important d'anticiper le traitement des déchets qui pourraient résulter de l'arrivée massive de ces produits sur le marché.

La fin de vie des polymères conventionnels issus de la pétrochimie à priori les produits biodégradables existants peuvent s'adapter aux différentes filières de traitement des déchets. Il est actuellement admis qu'il n'y a aucun intérêt pour ces produits en fin de vie vers les filières de décharge, d'incinération et de tri-valorisation, car leur spécificité qui est la biodégradation ne serait pas valorisée. En revanche, la filière traitement biologique semble mieux adaptée puisque le principe d'autodestruction du produit sera exploité.

Aujourd'hui, l'un des freins à ce type de valorisation réside dans la difficulté à identifier ces emballages ou ces sacs dans le mesure ou toute erreur de tri peut détériorer la qualité du compost produit. Par conséquent, pour réussir une telle politique, il est nécessaire d'informer le consommateur sur les avantages et les inconvénients de tels produits, sur la nécessité de séparer les fractions des déchets compostables à la source ainsi que sur sa responsabilité quant à leur dissémination dans la nature.

### V.2. Bilan écologique [7]

Si les écobilans des polymères sont encore discutés, quelques impacts sont reconnus

#### V.2.1 Phase de production

Les combustibles fossiles utilisés pour la fabrication des matières plastiques sont des sources importantes de gaz à effet de serre.

De nombreux additifs toxiques ont été utilisés pour la fabrication de certaines matières plastiques courantes telles que le PVC.

#### V.2.2 Phase d'utilisation

Des substances chimiques, en particulier présentes dans le plastique, seraient « au premier rang des accusés » de la chute de la qualité des spermatozoïdes (réduite de 50%

depuis 1950) et des maladies liées à l'appareil génital à travers les principaux composés incriminés sont les phtalates et le bisphénol A ( BPA).

Parmi les additifs les plus controversés figure le bisphénol A, très présent dans les plastiques alimentaires et notamment dans 90 % des biberons.

### **V.2.3. Au stade « déchet »**

Les déchets plastiques ingérés par un albatros, probablement à l'origine de sa mort. Les plastiques, à la différence des polymères naturels, sont peu dégradables et mal biodégradés. Parmi les produits finaux de dégradation, certains de leurs additifs sont des perturbateurs endocriniens, et d'autres (métaux lourds, colorants ou stabilisateurs) sont toxiques et non biodégradables.

### **V.2.4. Recyclage**

Le recyclage est un procédé de traitement des matériaux qui permet de réintroduire dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui le composent. La problématique est que durant le recyclage des polymères sont rarement utilisés seuls. Pour faciliter la mise en forme, les procédés industriels ont souvent recours à des plastifiants et des charges.

De part leur pouvoir calorifique élevé, ils permettent par incinération d'en obtenir une valorisation énergétique (production d'électricité ou de chaleur à usage industriel ou domestique). On peut aussi procéder par :

- Traitement mécanique (lavage, tri, broyage, séparation)
- Traitement thermochimique (solvolyse, pyrolyse, réaction chimique)

Pour aider au recyclage des articles jetables, l'industrie plastique a conçu en 1988 un système de marquage par type de matière plastique, le code d'identification des résines un emballage utilisant ce système est marqué d'un triangle fléché à l'intérieur duquel se trouve un numéro indiquant le type de plastique utilisé comme l'indique le schéma ci-dessous.



**Figure V.1: Identification des résines thermoplastique**

**1. PETE ou PET :** Polyéthylène téréphtalate : utilisé habituellement pour les bouteilles d'eau minérale, de soda et de jus de fruits, les emballages, les blisters les rembourrages potentiellement dangereux pour l'usage alimentaire

**2. HDPE ou PEHD :** Polyéthylène haute densité : certaines bouteilles, flacons et plus généralement emballages semi-rigides. Considéré comme sans danger pour l'usage alimentaire.

**3. V ou PVC :** Polychlorure de vinyle : utilisé pour les canalisations, tubes, meubles de jardin, revêtements de sol, profilés pour fenêtre, volets et bouteilles de détergents.

**4. LDPE ou PEBD :** Polyéthylène basse densité : bâches, sacs poubelles, sachets, films et récipients souples.

**5. PP :** Polypropylène : utilisé dans l'industrie automobile (équipements, pare-chocs), jouets et dans l'industrie alimentaire comme emballages.

**6. PS :** Polystyrène : Plaque d'isolation thermique pour le bâtiment, barquettes alimentaires (polystyrène expansé), couverts et gobelets jetables, boitiers de CD.

**7. OTHER ou O :** Tout plastique autre que ceux nommés de 1 à 6. Inclut par exemple les plastiques à base de polycarbonate, les polycarbonates de bisphénol A sont potentiellement toxiques.

### **V.3. Conclusion et perspectives [3]**

La demande du public en matière de matériaux renouvelables devient de plus en plus importante en raison notamment d'une plus grande sensibilisation à la protection de l'environnement. Aussi l'engouement pour les matériaux polymères ou plastiques biodégradables est-il nettement perceptible depuis 2 à 3 ans, comme en témoignent les

nombreux colloques et symposiums annuels consacrés à ce sujet ou les nombreux brevets déposés et qui rendent compte des stratégies adoptées par les firmes.

Il en résulte une croissance sensible du marché des produits à base de polymères biodégradables par lesquels certains sont prêts ou appelés à quitter les niches commerciales pour accéder à des marchés de masse. De nouveaux secteurs se développent comme les textiles et les non-tissés depuis l'arrivée sur le marché du PLA, qui, à la différence des polymères naturels, présentent l'avantage d'être mieux maîtrisé sur le plan de sa fabrication.

D'ailleurs, il faut noter que l'arrivée du PLA a servi de catalyseur à l'ensemble du marché et la mise en route de l'unité de production de 140000 tonnes/an par CARGIL ou l'annonce de la construction d'une unité équivalente en Europe va certainement accélérer le processus. Il faut noter que les matériaux renouvelables et en particulier les bioplastiques intéressent tous les grands groupes producteurs ou de transformateurs de matière plastique. C'est ainsi qu'il s'opère depuis quelque années des stratégies d'alliance entre ces groupes, de rachat (le group SPHERE et SP METAL vient d'acquérir BIOTEC) ou avec des nouveaux venus, pour les acteurs principaux (NOVAMONT, CAGRILI, BASF, DUPONT, USB, film). La tendance est à l'augmentation des capacités de production et à la baisse des coûts de production des matériaux existants, ceci afin de réaliser des économies d'échelle.

Actuellement et d'une manière générale, de nombreuses applications se sont développées dans tous les secteurs et de nombreux moteurs guident déjà le marché des matériaux biodégradables : performance technique améliorée répondant parfaitement à certaines applications (exemple : films pour fruits et légumes), image positive des entreprises utilisant des matériaux biodégradables et performance supérieure des matériaux adaptés à la politique de fin de vie des produits ( restauration rapide, sacs plastiques..). Toutefois, les performances techniques restent à améliorer pour certaines applications (certains emballages ménagers...)

Les perspectives de développement des matériaux biodégradables sont encourageantes et les spécialistes prévoient une production de près de 5 millions de tonnes par an à l'horizon 2020.

Tout d'abord, le coût des matériaux biodégradables reste de 2 à 10 fois supérieures à celui des plastiques d'origine pétrochimiques. En effet l'utilisation des extraits purifiés comme l'amidon, la mise en œuvre de la biotechnologie ou la formulation des compositions

complexes pour de faibles tonnages renchérisse les coûts. Ces coûts peuvent améliorer grâce à de nouvelles technologies ou à de nouveaux concepts beaucoup plus simples et intégrés de transformation direct d'une matière végétale (maïs plante entière, pulpe de betteraves, tourteau de tournesol, gluten de son de blé...) en base de matériau biodégradable ou agro matériau :

Ensuite, l'absence d'une législation internationale visant à promouvoir, voire à imposer pour certaines applications l'utilisation de matériaux biodégradables et issus de ressources renouvelables fait défaut. En effet, il est indispensable d'harmoniser les normes existantes sur la biodégradabilité et la compostabilité et d'en créer d'autres plus spécifiques. L'absence de norme harmonisée explique aussi cette absence de législation.

Enfin, l'absence de filière organisée dédiée à l'élimination et à la valorisation des déchets organiques ainsi que du manque d'information et d'éducation du consommateur ou du citoyen en ce qui concerne le tri des déchets **[11,12]**.

## CONCLUSION GENERALE

Les polymères sont des composés organiques qui ont une grande importance dans plusieurs domaines grâce à leurs diverses utilisations.

Nous pouvons dire que les polymères se trouvent à l'état naturel (végétale et animal) ou synthétique (Emballage, film pour paillage agricole etc.) et possèdent un large domaine d'applications : pharmacie et médecine, emballage alimentaire, industrie etc.

Les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès dans tous les marchés mondiaux : (agriculture, industrie, pharmacie.. etc.)

Mais un problème se pose sur la gestion des déchets des produits constitués de polymères biodégradables. (Emballage, sacs en plastiques ...) toutefois, il n'y a aucun intérêt à orienter ces produits vers des filières de décharges, d'incinération ou de tri car leur biodégradation ne sera pas mise en valeur. Le principe de recyclage est intéressant et pourrait apporter des solutions adéquates, et aiderait à la poursuite de la plus grande sensibilisation de la protection de l'environnement.

## Bibliographie

- [1] Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique *Holy Nadia ka, Michel Paquoi, Philippe Dubois*, Service des matériaux polymères et composites. Université de Mons-Hainaut. (Belgique) 2005
- [2] Direction des Energies Renouvelables, des réseaux et des marchés Energétiques *Hilaire BEWA* Matériaux polymères biodégradables et applications .
- [3] Thèse de doctorat : Contribution à la modélisation de la Cristallisation des polymères sous cisaillement ; Par *Nadia BRAHMIA* ; N°2007-ISAL0069
- [4] Polymère « un article de Wikipedia, l'encyclopédie libre. Article L541-10-20 du code de l'Environnement, modifier par la Loi grenelle il du 12 juillet 2010-art 191, sur légifrance
- [5] Procédé de polymérisation un article de Wikipedia l'encyclopédie libre
- [6] (Emulsion ) centre d'apprentissage des sciences des polymères .
- [7] ( polymérisation en suspension ) wikipedia , wikipedia fondation ,7 janvier 2018 .
- [8] (en) biopolymers compendium of chemical terminology << gold book>> , IUPAC , 1997 , version corrigée en ligne (2006)
- [9] (pdf) glossaire des termes de base en science des polymères.
- [10] *biotechnol.agron .soc .Environ.*2006 10(3).185-196
- [11] Matière plastique «Un article de Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [12] La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires P.WEISS, date de création du document 2009-2010.