

# Les matières plastiques

---

Une matière plastique ou plus couramment plastique, est constituée de polymères synthétiques ou artificiels, c'est-à-dire de longues chaînes carbonées (ou plus rarement de silicium). Ces matières plastiques couvrent une gamme très étendue de matériaux et on les retrouve partout dans notre vie quotidienne, emballages, textiles, colles, peinture, etc...

Elles ont connu un véritable essor après la seconde guerre mondiale du fait de l'amélioration incessante des coûts et des procédés de fabrication.

Le plastique se retrouve partout et va même jusqu'à se substituer à la pierre ou au bois, il permet d'imiter les autres matériaux.

Les plastiques sont extrêmement pratiques et il devient difficile de s'en passer. Cependant, ils se retrouvent souvent dans la nature et forment des quantités énormes de déchets, pas assez recyclés et non biodégradables, ils deviennent des nos jours un problème majeur pour l'environnement, la faune et la flore.

## 1. Le pétrole

Le pétrole, du latin *petra* et *oleum*, soit « huile de pierre » est une huile minérale naturelle utilisée comme source d'énergie ou comme constituant de base de la pétrochimie (plastiques, textiles, chimie). Il est issu d'un mélange variable d'hydrocarbures (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène) associé à d'autres atomes, principalement de soufre, d'azote et d'oxygène.

Afin de comprendre son origine, visionner l'animation suivante :

<http://www.marees-noires.com/fr/petrole/qu-est-ce-que-le-petrole/genese-petrole-animation.php>

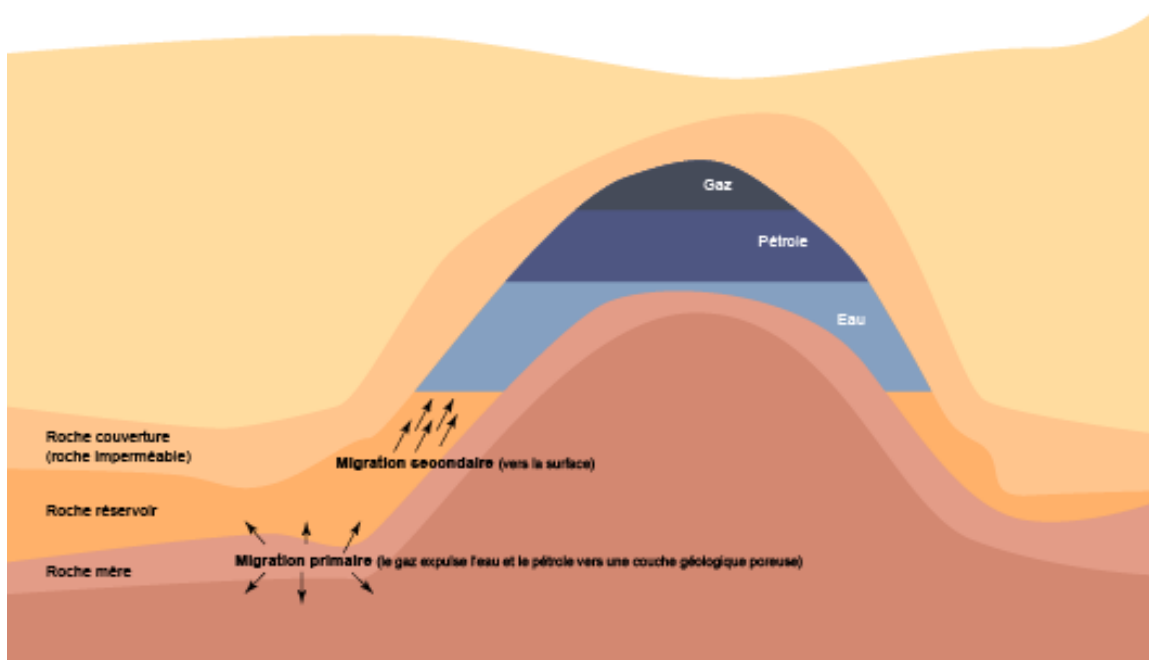
Sa constitution est issue de la géologie sédimentaire d'un lieu et plus spécifiquement de la succession de trois phases :

- La phase d'accumulation de matière organique dans les profondeurs lors de la sédimentation. Cette matière est essentiellement d'origine végétale et animale ;
- La phase de maturation en hydrocarbures, moment où la matière se transforme avec l'augmentation de la pression et de la température. Elle est d'abord transformée en kérogène. A haute température, le kérogène subit une décomposition thermique, appelée pyrolyse, qui expulse les hydrocarbures. Plus le sédiment est profond et chaud, plus la part de gaz (hydrocarbures légers) est importante ; La transformation de matière organique en pétrole s'échelonne sur des dizaines de millions d'années.

- La phase de migration et piégeage : sous la pression croissante, une partie des hydrocarbures migre vers la surface de la terre, où elle s'oxyde ou subit une biodégradation. L'autre partie migre jusqu'à rester piégée dans une roche poreuse et perméable, source d'un futur gisement de pétrole, si le piège est fermé.

La naissance d'un gisement de pétrole (ou de gaz, les deux étant corrélés) résulte ainsi d'une conjonction favorable de facteurs géologiques. Cela influe sur la disparité des gisements dans le monde et les typologies de pétrole. Les pétroles sont généralement classés selon leur origine et leur composition (fluidité, densité, teneur en soufre).

Exemple de gisement de pétrole



Seule une partie du pétrole brut est concentrée dans les roches réservoirs. 10 à 40% des hydrocarbures restent piégés dans la roche mère, de manière disséminée. Moins facile à extraire que le pétrole sous forme de gisements, il requiert des techniques d'exploitation particulières comme la fracturation hydraulique.

## Questions

1. Quelle est l'origine de l'accumulation de matière organique au fond des océans ?
2. Que deviennent les couches sédimentaires au cours du temps ?

3. Quels paramètres physiques permettent de modifier la composition des couches sédimentaires ?
4. Qu'est-ce qu'un hydrocarbure ? Comment se forme-t-il ?
5. Comment un gisement peut-il se former ?
6. Pourquoi le pétrole se trouve-t-il au-dessous du gaz et au-dessus de l'eau ?

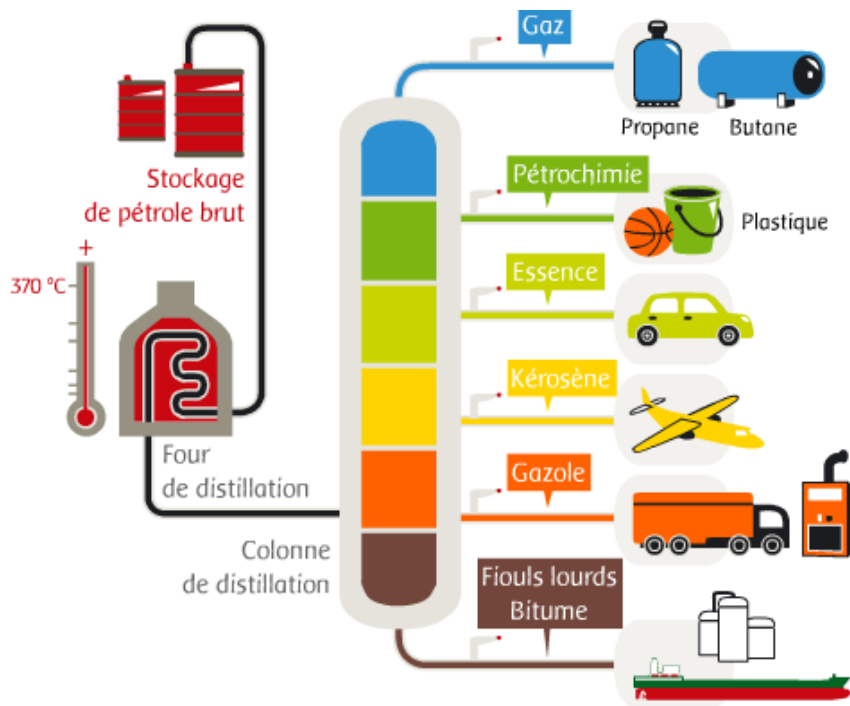
## 2. Le raffinage du pétrole

Le pétrole brut, obtenu juste après extraction, s'il n'est pas raffiné ne sert pas à grand-chose. Il doit d'abord subir de nombreuses transformations pour être utilisable. C'est le rôle de la raffinerie, une usine spécialisée dans la préparation de produits pétroliers.

Tout d'abord, il faut éliminer les impuretés contenues dans le brut (sable, eau, gaz...). Un pétrole type arabe contient environ 1% de gaz, qui pourra être envoyé directement chez le consommateur par un gazoduc, ou liquéfié pour fournir du butane ou du propane (gaz utilisé comme combustible par les particuliers).

Ensuite, une distillation fractionnée est réalisée. Le pétrole est chauffé pour séparer les différentes "coupes". Les différents produits sont séparés en fonction de leur température d'ébullition. Les principales "coupes" pétrolières sont :

- Les composés dont la température d'ébullition est inférieure à 80 °C qui servent pour la pétrochimie ;
- Les essences dont la température d'ébullition se situe entre 80 et 180°C ;
- Le kérosène dont la température d'ébullition se situe entre 180 et 240°C ;
- Le gazole dont la température d'ébullition se situe entre 240 et 370°C ;
- Les fiouls lourds et les bitumes dont les températures d'ébullition sont supérieures à 370°C.



Visualiser la vidéo sur le raffinage à l'adresse suivante :

<https://www.youtube.com/watch?v=KBag6ggEr5o>

## Questions

1. Qu'est ce que le pétrole brut ? De quoi est-il composé essentiellement ?
2. Qu'est-ce qu'une fraction d'hydrocarbure, comment ces fractions sont-elles séparées ?
3. La température d'ébullition est elle identique pour tous les hydrocarbures ? De quoi dépend elle ?
4. Dans l'opération de distillation fractionnée, la colonne à distiller possède un gradient de température. Expliquer ce terme et indiquer son intérêt.
5. Sur chaque plateau de distillation fractionnée, des fractions se condensent et sont récupérées. Dans quel état sont récupérées ces fractions ?
6. Dans quelle partie de la colonne se retrouvent les fractions les plus lourdes ? Pourquoi ?

7. Dans quelle partie de la colonne se retrouvent les gaz ? Pourquoi ?

Voir cours : « Le squelette carboné des molécules organiques ».

### 3. Les dérivés du pétrole et la pétrochimie

Les plastiques, matériaux organiques, c'est-à-dire constitués de carbone, se retrouvent sous de multiples formes dans une large gamme de produits et objets de notre quotidien : automobile, construction, emballage, films plastiques, fibres, produits d'hygiène et de cosmétique, matériel médical, etc. Ils proviennent, pour le moment, à plus de 90 % de la transformation du pétrole. Entre les deux, des procédés de haute technologie sont mis en œuvre pour décomposer les hydrocarbures en molécules simples (monomères) et les assembler ensuite en polymères (polyéthylène, polypropylène, polystyrène).



Le site pétrochimique de Samsung-Total Petrochemicals à Daesan, en Corée du Sud.

Le naphta, un liquide transparent issu du raffinage après distillation du brut, constitue aujourd'hui encore le socle de la plupart des procédés de la chimie de base. Le craquage de ses molécules dans un vapocraqueur demeure la voie la plus utilisée pour obtenir des oléfines (dérivés d'alcènes tels que : éthylène, propylène, butadiène...), les aromatiques (benzène, styrène...) étant, quant à eux, produits par reformage catalytique ou par des procédés similaires.

Les paraffines sont aussi extraites des résidus solides du pétrole. Ce sont des alcanes linéaires ramifiés ou non ramifiés entre 10 et 40 atomes de carbone environ.

Pour mieux comprendre, visualiser la vidéo sur la pétrochimie à l'adresse suivante : <https://www.planete-energies.com/fr/medias/infographies/la-petrochimie-du-naphta-aux-matieres-plastiques>

## Questions

1. Qu'est-ce que la pétrochimie ?
2. Quel est l'intérêt de traiter le naphta ?
3. Quel est le nom du procédé évoqué pour le transformer ? Quel est son principe ?
4. Les produits obtenus par ce procédé sont oléifiniques ou aromatiques. Préciser la caractéristique structurale de chacun de ces composés.
5. Comment obtient-on ensuite des matières plastiques ?
6. Qu'est-ce qu'un polymère ?
7. Comment, à partir d'un polymère, peut-on obtenir un objet ?

## 4. Réactions de polymérisation, formation de polymères

Une macromolécule est une molécule de masse moléculaire élevée constituée de monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Un polymère est une substance constituée de macromolécules.

Les polymères naturels ont été les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, tendons d'animaux, laine.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire s'est développé pendant et après la seconde guerre mondiale.

### A. Synthèse de polymères par polyaddition

Une polyaddition consiste en l'addition, les unes à la suite des autres, d'un très grand nombre de molécules identiques appelées monomères.

Les monomères comportent toujours au moins une liaison  $C=C$ . De manière générale la réaction se déroule de la manière suivante :

Exemple : le polyéthylène (PE) a pour monomère l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

On le note  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , n est le nombre de motifs que comporte le polymère, on l'appelle indice ou degré de polymérisation. n peut être supérieur à 10 000.

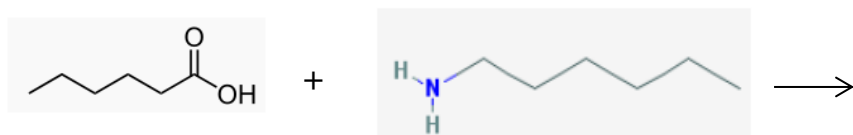
Par cette méthode de polymérisation, on obtient des homopolymères, voici les plus courants :

| Monomère                                                 |                                                                                                | Polymère                                                                        |                                    |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Nom                                                      | Formule chimique                                                                               | Formule chimique                                                                | Nom                                |
| Éthylène                                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                      | $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$                                                 | Polyéthylène (PE)                  |
| Chlorure de vinyle ou chloroéthène                       | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$                         | $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$<br>$ $<br>$\text{Cl}$                             | Polychlorure de vinyle (PVC)       |
| Styrène                                                  | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$              | $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$<br>$ $<br>$\text{C}_6\text{H}_5$                  | Polystyrène (PS)                   |
| Acrylonitrile ou propénitrile                            | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$                         | $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$<br>$ $<br>$\text{CN}$                             | Polyacrylonitrile (PAN)            |
| Propène ou propylène                                     | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                       | $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$<br>$ $<br>$\text{CH}_3$                           | Polypropylène (PP)                 |
| Méthacrylate de méthyle ou 2-méthylpropénoate de méthyle | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ | $-(\text{C}-\text{CH}_2)_n-$<br>$ $<br>$\text{CH}_3$<br>$ $<br>$\text{COOCH}_3$ | Polyméthacrylate de méthyle (PPMA) |
| tétrafluoroéthylène                                      | $\text{CF}_2=\text{CF}_2$                                                                      | $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$                                                 | Polytétrafluoroéthylène (PTFE)     |

## B. Synthèse de polymères par polycondensation

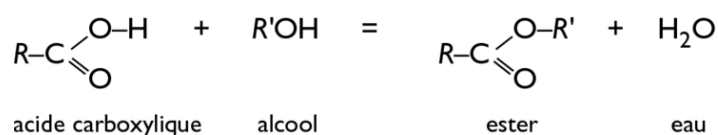
Étudions d'abord la réaction de condensation. Deux molécules s'assemblent par leurs extrémités en éliminant une petite molécule ( $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{HCl}$  en général).

Par exemple, on a vu en Tp la réaction de l'acide hexanoïque avec l'hexanamine :



Il se forme une grosse molécule de la famille des amides et une molécule d'eau, c'est pour cela que l'on parle de réaction de condensation.

Un autre exemple de condensation est la réaction qui se produit entre un acide carboxylique et un alcool qui forme un ester :

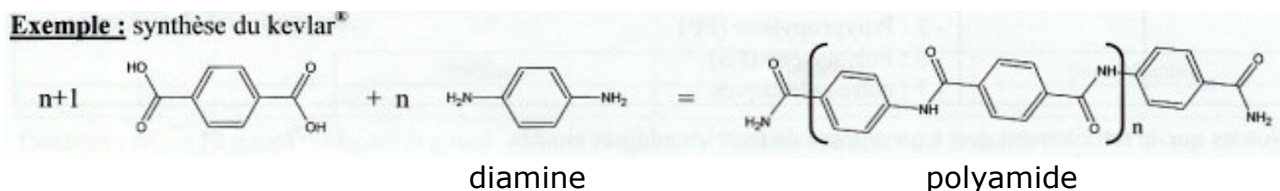


En ce qui concerne les molécules qui possèdent deux fonctions identiques, elles pourront renouveler le processus une deuxième fois et permettront d'obtenir un enchainement très long, comme des wagons qui possèdent chacun deux crochets.

## Exemples

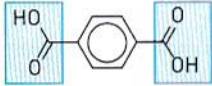
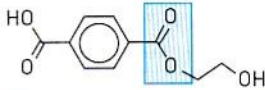
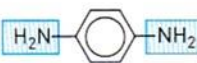
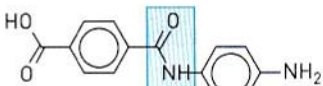
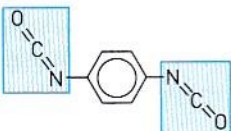
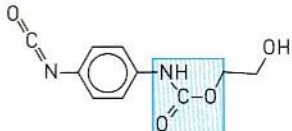
- Avec des diols et des diacides on obtient des polyesters.
- Avec des diamines et des diacides on obtient des polyamides (nylon, kevlar).

### Exemple : synthèse du kevlar®

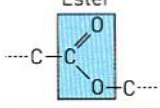
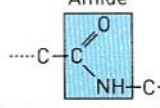
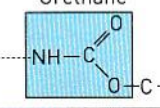


- Avec un isocyanate, fonction -NCO et un alcool, on obtient un uréthane, fonction -NHCOO-.

Ces exemples sont résumés dans le tableau suivant :

| Fonction 1                                                                                                                    | Fonction 2                                                                                                               | Produit et fonction obtenue                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acide carboxylique :<br>fonction -COOH<br> | Alcool : fonction -OH<br>             | Esther : fonction -COO-<br>     |
|                                                                                                                               | Amine : fonction -NH <sub>2</sub><br> | Amide : fonction -CONH-<br>      |
| Isocyanate : fonction -NCO<br>             | Alcool : fonction -OH<br>             | Fonction uréthane : -NHCOO-<br> |

La nature de la fonction chimique présente dans la chaîne carbonée de la macromolécule finale, détermine le nom générique du polymère :

| Fonction chimique | <p>Ester</p>  | <p>Amide</p>  | <p>Uréthane</p>  |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nom du polymère   | Polyester                                                                                      | Polyamide                                                                                       | Polyuréthane                                                                                        |

## 5. différents types de polymères

Il existe deux types de polymères, les homopolymères et les copolymères.

### a. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène (PE) obtenu par polyadditions.

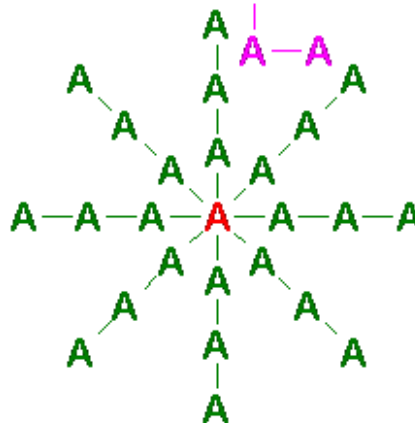
Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

Les homopolymères linéaires, 

Les homopolymères branchés, 

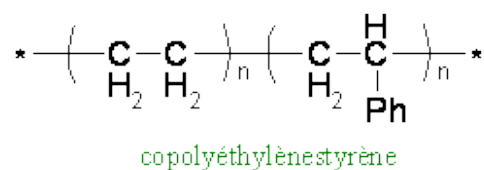
Les homopolymères étoilés.



### b. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.

Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères :



Pour la suite du paragraphe, A et B seront deux unités différentes du copolymère.

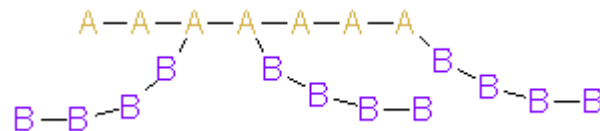
Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

Le mode statistique,  $A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A$

Le mode alterné,  $A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A$

Le mode séquencé,  $A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B$

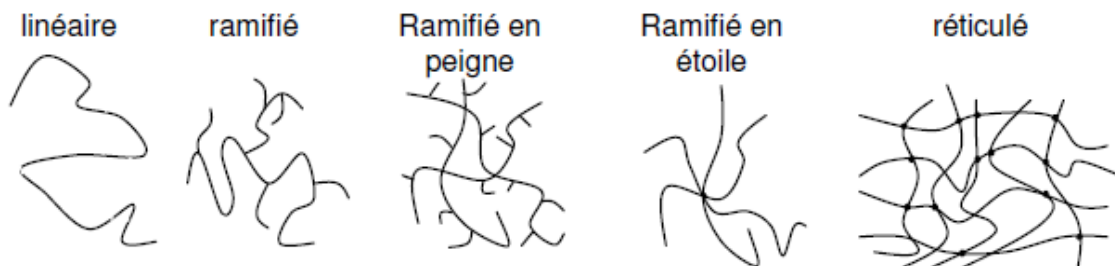
Le mode greffé



Les polymères, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation.

### c. Structure spatiale

A une échelle plus grande, la macromolécule formée peut avoir différentes structures spatiales ce qui va engendrer des propriétés physiques particulières.



Les points marquent ici une liaison chimique entre 2 « lignes ».

- structure linéaire : cas du PE haute densité ( $d = 0,96$ ), très faiblement ramifié.
- structure ramifiée : cas du PE basse densité ( $d = 0,92$ ) (obtenu à P et T élevées)
- structure réticulée : véritable réseau tridimensionnel, avec liaisons covalentes entre les chaînes.

Voir feuille exercices « polymérisation et matières plastiques ».

## 6. Quelques propriétés des matériaux polymères

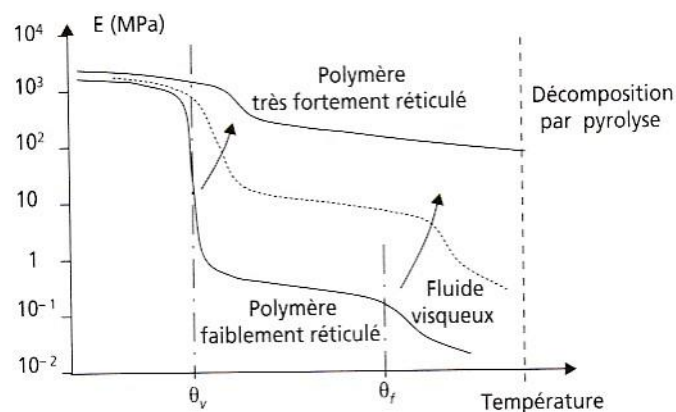
### a. Structure physique des polymères

A l'état solide, la structure de la plupart des polymères est amorphe, car la grande taille, les circonvolutions et l'enchevêtrement des macromolécules rendent difficile leur mise en ordre cristallin lors d'un refroidissement. Certains facteurs favorables (chaines courtes, rectilignes, ramifiées) rendent cependant possible une cristallisation partielle (jusqu'à 80%).

### b. Comportement vis-à-vis d'une élévation de température

Quand la température varie, le comportement mécanique des polymères se modifie fortement. A faible température, le polymère est solide et présente une rigidité maximale (module d'Young élevé). Quand la température augmente, le polymère passe dans un état pâteux dit caoutchoutique à partir de  $\theta_v$  et jusqu'à  $\theta_f$ , la température de fusion. Au-delà, il passe dans l'état de fluide visqueux.

Placer les domaines « solide visqueux, comportement caoutchoutique, fluide visqueux » sur le schéma suivant :



Evolution du module d'Young  $E$  d'un polymère en fonction de la température pour différents taux de réticulation.

Sur le graphique ci-dessus, on remarque que :

- Les réticulations apportent une meilleure tenue mécanique en général (le module d'Young augmente).
- Pour un polymère fortement réticulé, c'est-à-dire ayant une structure amorphe figée par un grand nombre de liaisons covalentes entre chaines, la transition vitreuse est peu marquée, il n'y a pas de fusion et le polymère peut se décomposer par pyrolyse.

On distingue alors trois types de polymères :

Les thermodurcissables : Leurs chaines sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse. Ces polymères ne présentent ni transition vitreuse marquée, ni fusion. Ils sont obtenus en général par

polycondensation entre deux composants liquides (« résine » et « durcisseur »). Exemples : le formaldéhyde (formica, bakélite), les polyesters insaturés (pour les coques de bateaux), cyanoacrylates (colle super glue).

Les thermoplastiques : l'élévation de la température provoque un ramollissement, le polymère devient alors malléable et peut être moulé. Ce phénomène peut être inversé par abaissement de la température et ainsi répété un grand nombre de fois sans altération. Ce sont souvent des polymères linéaires ou branchés de faible taille obtenus par polyaddition. Exemples : polyamide, polyéthylène, polypropylène...

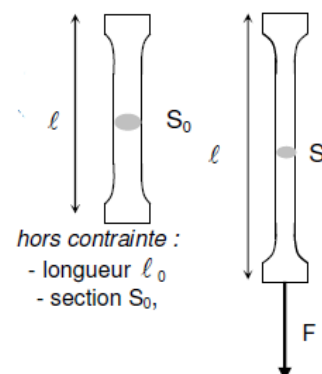
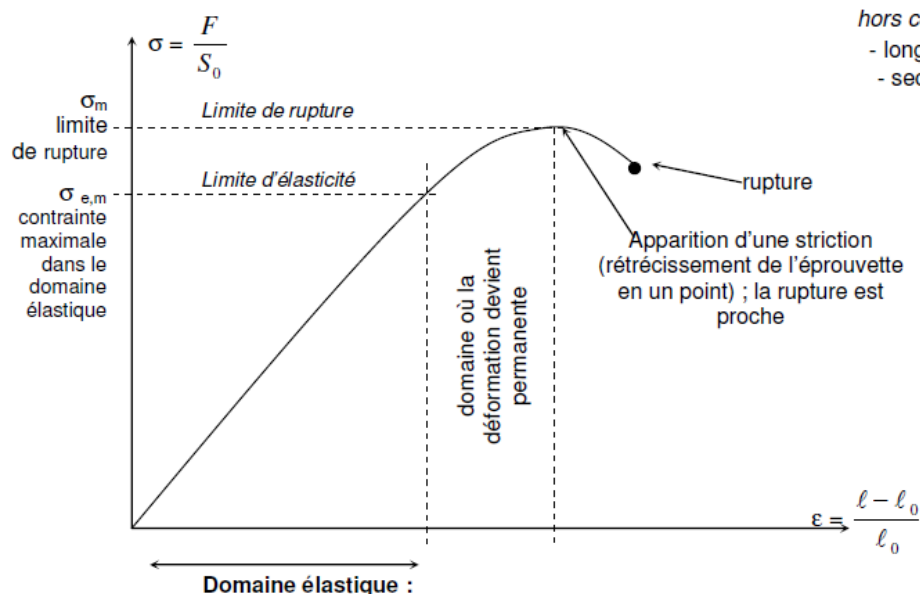
Les élastomères correspondent à des thermodurcissables à très faible taux de réticulation. Les liaisons covalentes qui pontent les macromolécules sont peu nombreuses et très éloignées les unes des autres. Ceci laisse subsister de longues portions de chaînes libres de se déformer sous l'action d'une contrainte puis de reprendre leur configuration lorsque la contrainte est supprimée. Ces matériaux sont donc « superélastique ». La rigidité d'un élastomère peut donc être ajuster en fonction du taux de réticulation. Exemple : caoutchouc, EPDM (éthylène propylène terpolymère), polyuréthane.

### c. propriétés des matériaux polymères

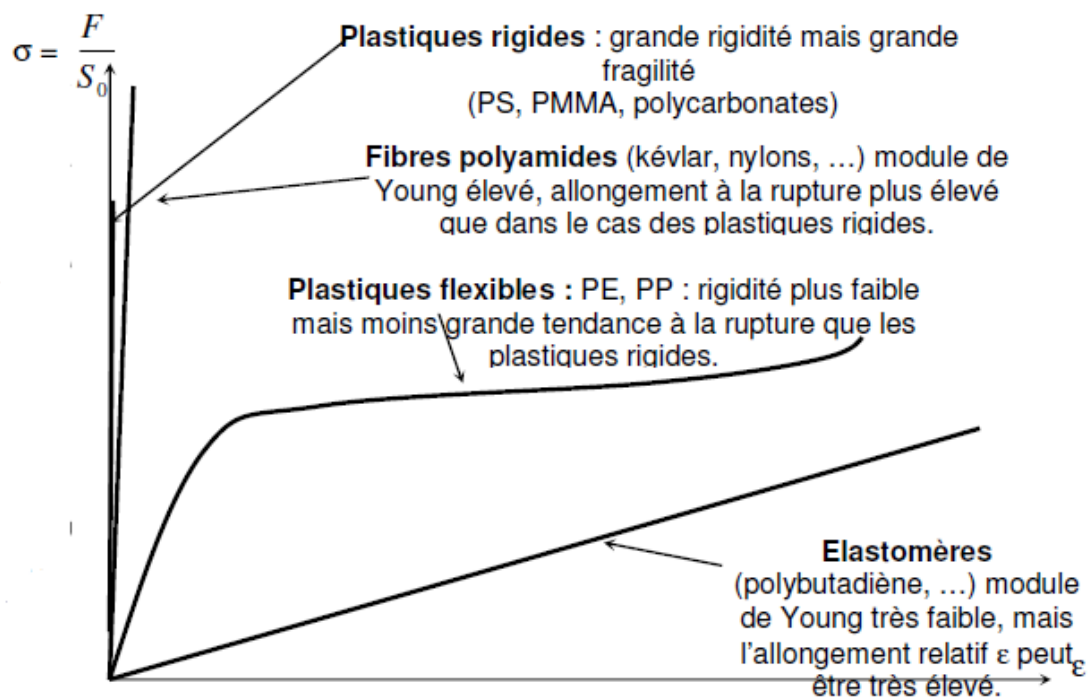
#### Propriétés mécaniques

On étudiera ici uniquement l'effet de contraintes longitudinales (étirements).

Considérons une « éprouvette » du matériau à étudier, en réalisant un essai de traction on obtient classiquement la courbe suivante :



Pour les matériaux polymères, on obtient différents diagrammes de traction mettant en évidence des propriétés physiques différentes :



## Remarques

- Dans le cas des matériaux polymères, le module d'Young est une fonction de la température mais aussi du temps et de la vitesse d'application de la contrainte.
- La masse volumique des matériaux organiques est généralement faible par rapport aux minéraux ou aux métaux.
- Leurs propriétés mécaniques (élasticité, rigidité, ténacité...) sont limitées, ce qui pénalise leur utilisation comme matériaux de structure.

## Propriétés électriques et thermiques

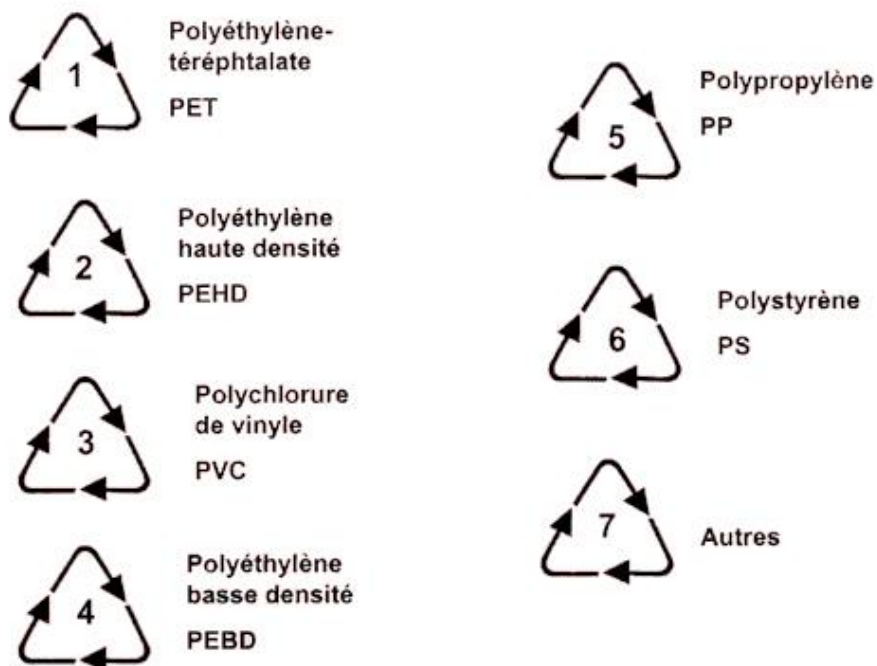
Les matériaux organiques ne comportent que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre atomes non métalliques, aucun électron n'est disponible pour assurer le passage du courant. Ces matériaux sont en général des isolants électriques et thermiques.

## 7. Repérer les principaux polymères thermoplastiques

Les thermoplastiques constituent l'écrasante majorité des polymères utilisés aujourd'hui. Pour les identifier en vue de leur recyclage, une norme internationale les classe en 7 familles.

1. le polyéthylène téréphtalate (PET) qui compose les bouteilles d'eau et de soda, emballages jetables ou encore les vêtements en polaire ;
2. le polyéthylène de haute densité (PEHD ou HDPE) qui est utilisé pour les produits d'entretien ou encore les flacons de médicament ;
3. le polychlorure de vinyle (PVC), très employé pour les tuyaux de canalisations et les huisseries ;
4. le polyéthylène de faible densité (PEBD ou LDPE) qui compose, en raison de sa grande souplesse, les sacs, films et sachets plastiques ;
5. le polypropylène (PP) que l'on retrouve dans le plastique des ordinateurs ou dans les pièces automobiles ;
6. le polystyrène (PS) qui forme les gobelets et les assiettes jetables, les stylos ou encore les pots de yaourt ;
7. Tous les plastiques non inclus dans les 6 premières catégories.

La plupart des objets en plastique portent un symbole triangulaire. Cette typologie a été créée pour faciliter leur recyclage.



## 8. Le recyclage des matières plastiques

La part des matières de récupération dans la production de plastiques en France n'est que de 20% contre 44% pour le verre et ou 60% pour les papiers cartons. Une tonne de plastique recyclé permet pourtant d'économiser 830 litres de pétrole. Il est donc très important de recycler le plastique utilisé.

La première étape consiste à ce que les entreprises et les particuliers trient les déchets plastiques en les déposant dans le conteneur de tri sélectif.

La deuxième étape consiste à trier les plastiques par grande famille (celles du chapitre précédent). Ils sont alors aplatis et assemblés en balles de plastique.

Au cours de la troisième étape, les plastiques triés sont nettoyés, broyés et ramollis selon des procédés spécifiques à chaque type de plastique. On les transforme ensuite en paillettes ou en granulés, ils peuvent alors être réutilisés.

Au cours d'une quatrième et dernière étape, les granulés sont utilisés pour donner vie à de nouveaux matériaux dans une usine de mise en forme.

Afin d'illustrer ces étapes, voir la vidéo à l'adresse suivante jusqu'à 4min26s :

[https://youtu.be/Sb\\_B\\_BiUM3nQ](https://youtu.be/Sb_B_BiUM3nQ)

