Introduction aux polymères

Christophe Schatz

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Physique et Biologie (ENSCBP)
16, Avenue Pey-Berland ; F-33607 Pessac Cedex
schatz@enscbp.fr

Introduction : les polymères ne sont pas uniquement des 'plastiques' … quelques exemples

fibres textiles

vêtements de pluie

baskets

additif papier et carton

peintures et colles

additif huile moteur

produits alimentaires

cosmétique

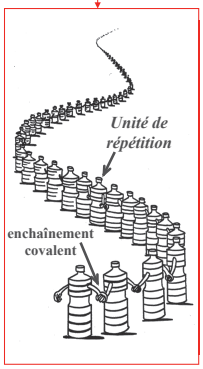
médicaments

Définition des polymères

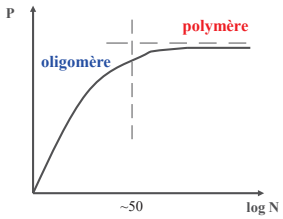
molécule monomère

Polymères résultent de *l'enchaînement covalent d'unités répétitives* (ou unités monomères)

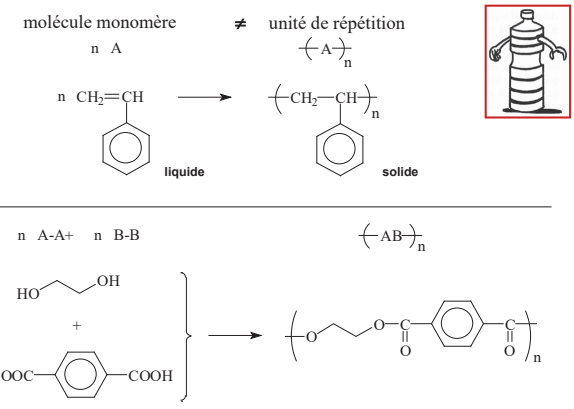
Réaction de polymérisation



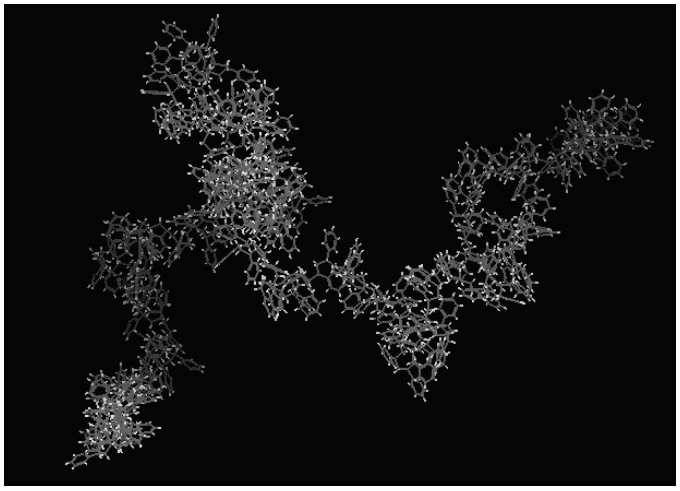
Les propriétés évoluent de façon continue entre les petites molécules et les macromolécules jusqu'au seuil (plateau) polymère.



La chaîne polymère est figurée par l'unité monomère mise entre parenthèses et affectée de l'indice n, lequel correspond au degré de polymérisation (DP)

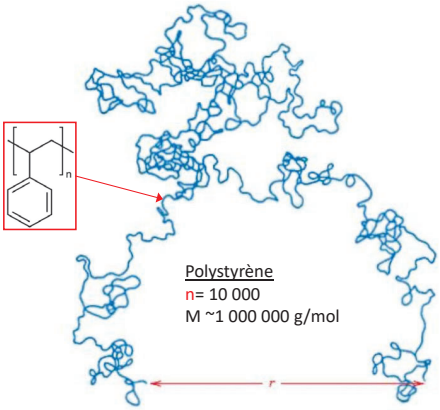


A quoi ressemble un polymère ?

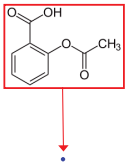


Simulation d'une (petite) chaîne de polystyrène de 240 motifs

Les polymères sont de (très) grandes molécules

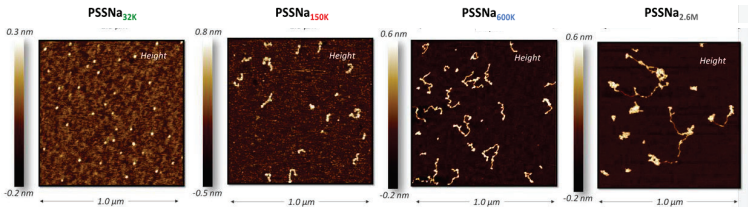


Polystyrène
n= 10 000
M ~1 000 000 g/mol

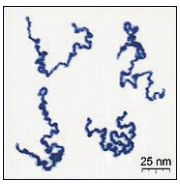


Acide acétylsalicylique
M =180 g/mol

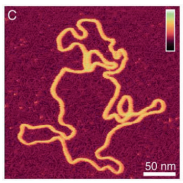
Visualisation des chaînes individuelles de polymère



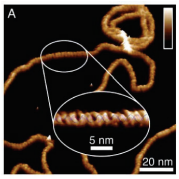
→ Analyse par microscopie à force atomique
(E.Ibarboure/M.Haddou, LCPO, BX INP)



Simulation numérique



ADN de bactérie (plasmide)



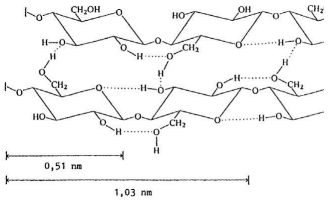
Structure double brin du plasmide

https://www.protocols.io/view/atomic-force-microscopy-of-dna-and-dna-protein-int-bncemate.html

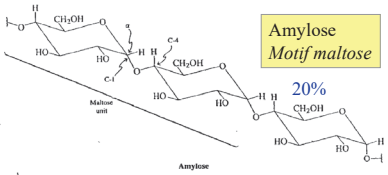
Classement des polymères

Polymères naturels : cellulose et amidon

Cellulose
Motif β-cellobiose

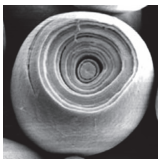


Amylose
Motif maltose

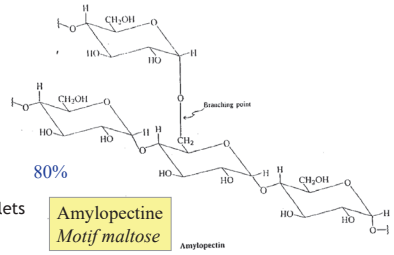


20%

Amidon



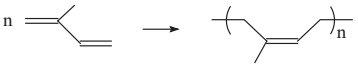
Granule d'amidon
Alternance de domaines amorphes et semi cristallins
→ Structure en feuillets



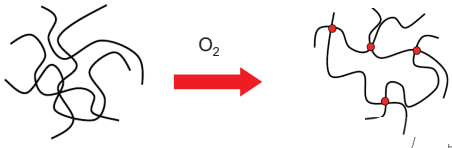
80%

Amylopectine
Motif maltose

Polymères naturels : caoutchouc naturel

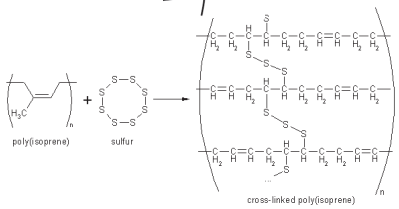


caoutchouc naturel 1,4-cis polyisoprène

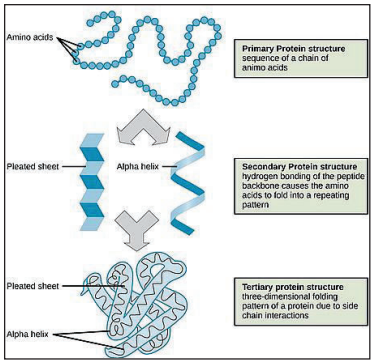


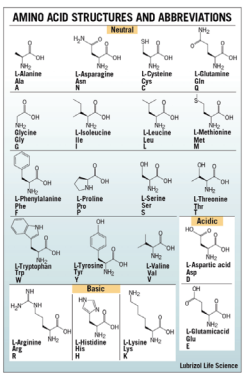
Obtention d'un 'latex'

vulcanisation par le soufre
(Goodyear 1844)



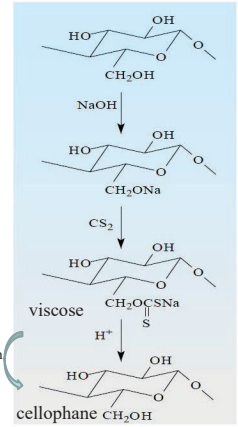
Polymères naturels : Protéines



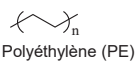


Albumine humaine (66 000 Da)

Polymères artificiels : viscose et cellophane



Polymères synthétiques : issus d'une réaction de polymérisation


Polyéthylène (PE)

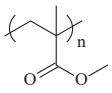
Polystyrène (PS)

poly(chlorure de vinyle) (PVC)

Polypropylène (PP)

poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE)

Surfaces très hydrophobes


poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) : plexiglas

transparent

Un peu d'histoire sur les POLYMERES

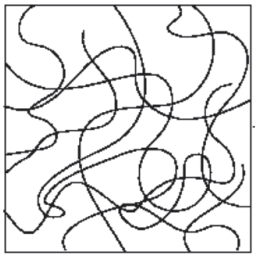
• Si nous ne considérons que les matières plastiques artificielles ou synthétiques, la date de leur apparition peut être précisée à 1885. C'est à ce moment en effet que les frères Hyatt inventèrent le Celluloïd.
• Vint ensuite, au début du siècle, la Galalithe.
• Ces deux premiers plastiques dérivent de substances naturelles : la ***cellulose*** pour le ***Celluloïd***, la ***caséine*** pour la ***Galalithe***, et non de corps chimiques purs.
• En 1907, une étape décisive fut franchie lorsque Baekeland prépara par *polycondensation* de deux molécules simples, le ***phénol*** et le ***formol***, la ***Bakélite***.

• Vinrent ensuite les études théoriques de **Staudinger**, père de la chimie des hauts polymères et créateur du mot macromolécule. A partir de 1930, elles servirent de point de départ aux grandes découvertes faites dans le domaine des plastiques et des élastomères.

• Les travaux de **Carothers**, qui vers 1935 conduisirent aux polyamides, en sont directement issus.
• Il en est de même de l'œuvre récente de **Ziegler et Natta** (Nobel 1963) mettant en évidence le rôle de la régularité structurale sur les propriétés des macromolécules. Elle a permis la découverte de nouvelles matières aux propriétés physiques et mécaniques remarquables.

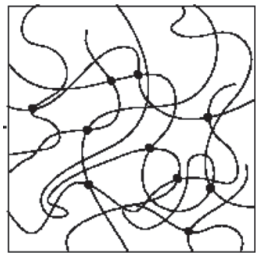
Synthèse des polymères

Deux grandes familles de polymères


Polymère linéaire

MATERIAUX **THERMOPLASTIQUES**
(les PLUS COURANTS)

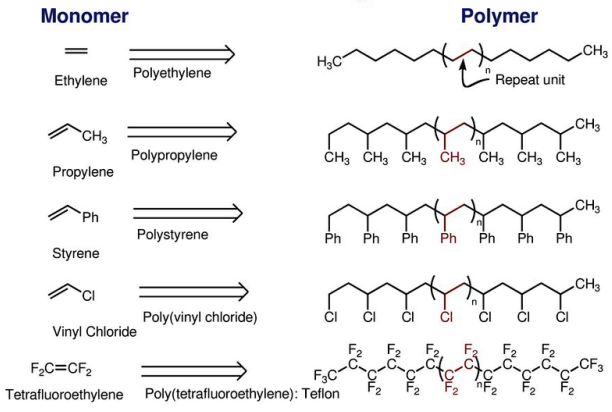
Matière qui se ramollit (ou fond) au dessus d'une température caractéristique et redevient dure sous cette même température. Le cycle peut être répété. Un polymère linéaire est potentiellement **recyclable**.


Réseau polymère (3D)

MATERIAUX **THERMODURCISSABLES**
(ou ELASTOMERES)

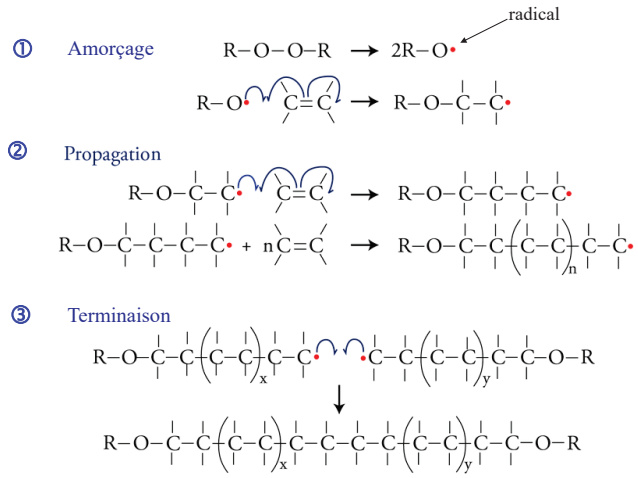
Matière plastique **INSOLUBLE** et **INFUSIBLE** à cause de leur structure tridimensionnelle. Ces matériaux ne sont **pas recyclables !**

Comment sont synthétisés les polymères LINEAIRES ?

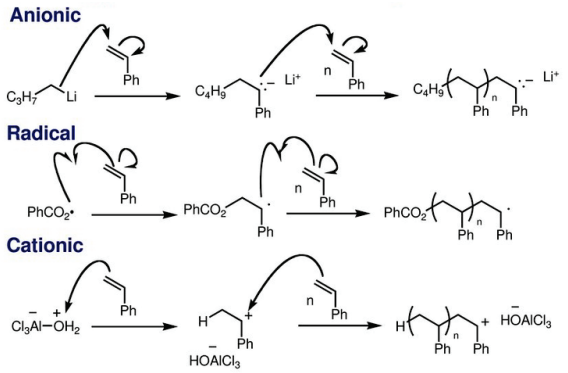


polymérisation en **'chaîne'**

Exemple de polymérisation en chaîne : la polymérisation **RADICALAIRE**

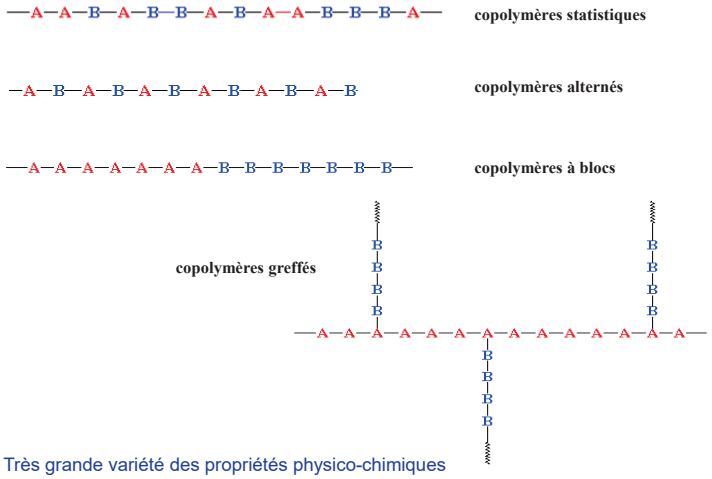


3 types de polymérisation en chaîne ('addition polymerization')



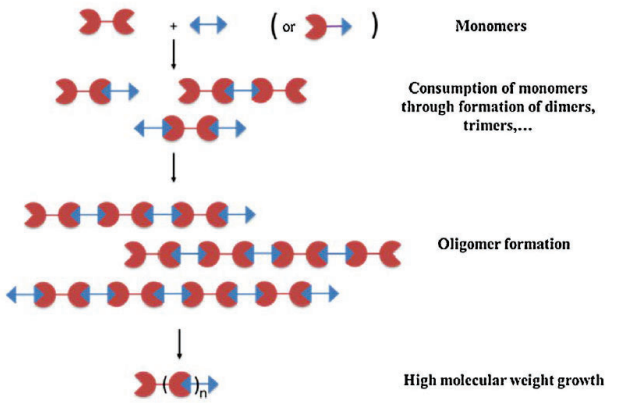
Masse molaire : jusqu'à plusieurs millions de g/mol ! (N > 10000)

Copolymères



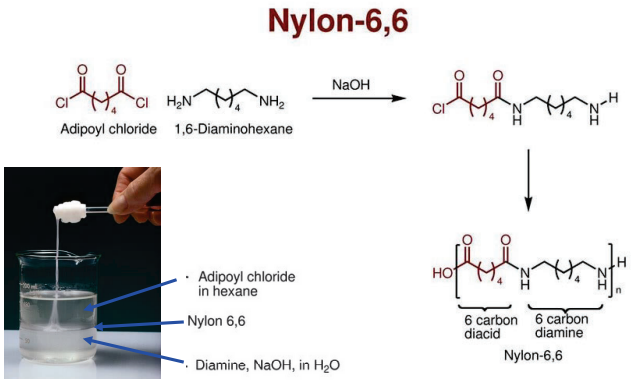
Très grande variété des propriétés physico-chimiques

Polymères linéaires : La polymérisation **par étapes ('step growth polymerization')**



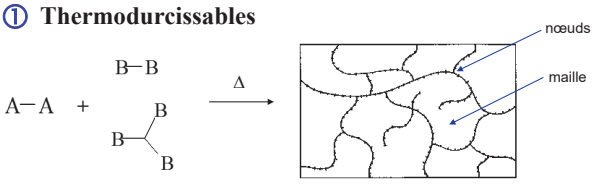
Progress in Polymer Science 90 (2019) 164–210

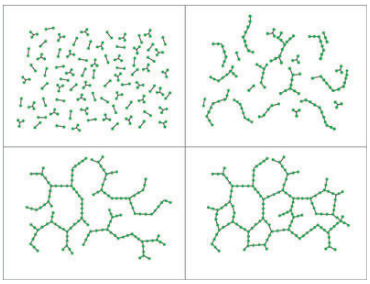
Exemple de de polymérisation **par étapes**



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

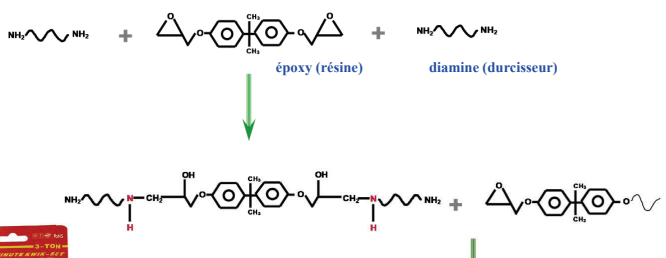
① Thermodurcissables





Polymère qui durcit sous l'action d'une énergie (la chaleur par exemple) ; prend sa forme définitive ; réseau 3D

Thermodurcissables : colle époxy

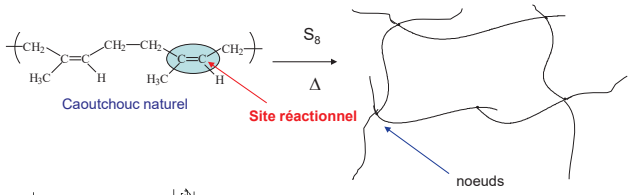


époxy-diamine

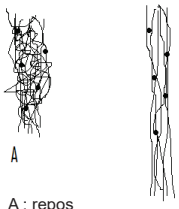
Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

② Elastomères

vulcanisation par le soufre du caoutchouc naturel



réseau lâche (faible densité réticulation)

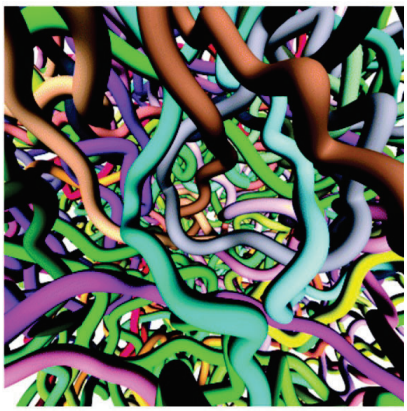


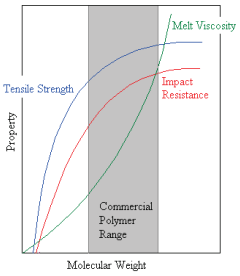
A : repos
B : étiré

Polymère présentant des propriétés **élastiques** pouvant supporter de très grandes déformations avant rupture ; réseau 3D

Morphologie des polymères

LA propriété essentielle des matériaux polymères …

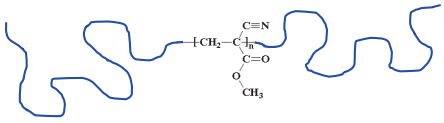




…est l'enchevêtrement des chaînes.

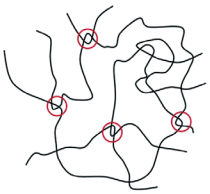
Masse (molaire) critique d'enchevêtrement

Masse molaire polymère = Masse molaire unité répétition * Nombre unités



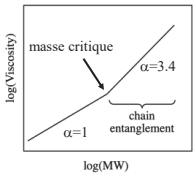
Polycyanoacrylate de méthyle
$M_{unité}$ = 111 g/mol
Si N=100, $M_{polymère}$ = 11100 g/mol
Si N= 1000, $M_{polymère}$ = 111000 g/mol

Etat enchevêtré quand M polymère > Mc (masse critique)



Topological entanglement

$$\eta_0 = k\overline{M}_w^{\ \alpha}$$



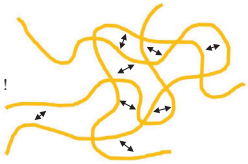
Exemples de valeurs de Mc

- Polyethylène 3500 g/moL
- Polymétacrylate de méthyle 29500 g/mol
- Polydiméthylsiloxane 24500 g/mol
- Polyacétate de vinyle 24500 g/mol
- Polystyrène 31200 g/mol

Cohésion dans les matériaux polymères

- Cohésion 'physique' ! enchevêtrements (entanglements)
- Cohésion 'chimique' : forces de van der Waals, liaison H, …

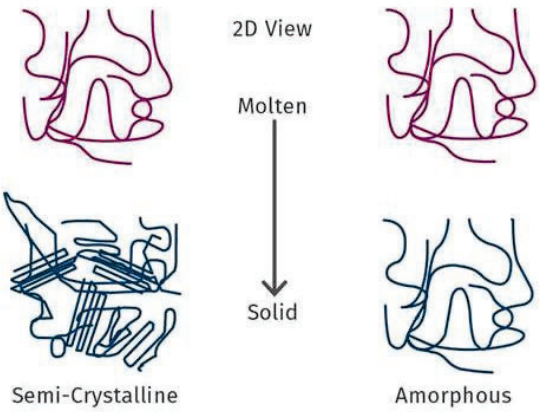
Interactions faibles mais nombreuses !



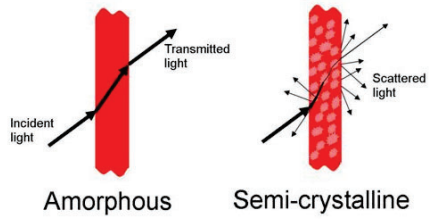
Polymères	Unité de répétition	Densité d'Energie Cohésive (J/cm^3)
polyéthylène	—CH_2CH_2—	259
Polyisobutylène	—$CH_2C(CH_3)_2$—	272
Polyisoprène	—$CH_2C(CH_3)$=$CHCH_2$—	280
Polystyrène	—$CH_2CH(C_6H_5)$—	310
Poly(méthacrylate de méthyle)	—$CH_2C(CH_3)(COOCH_3)$—	347
Poly(acétate de vinyle)	—$CH_2CH(OCOCH_3)$—	368
Poly(chlorure de vinyle)	—CH_2CHCl—	381
Poly(téréphtalate d'éthylène)	—$CH_2CH_2OCOC_6H_4COO$—	477
Poly(hexaméthylène adipamide)	—$NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO$—	774
Polyacrylonitrile	—CH_2CHCN—	992

Force des interactions entre les chaînes

Morphologie des polymères ***thermoplastiques*** (linéaires)

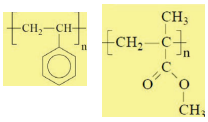


Morphologie des polymères ***thermoplastiques***



Polymères amorphes

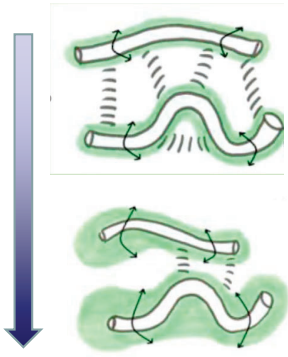
- Polystyrène
- Polyméthacrylate de méthyle
- Polycarbonate
- …

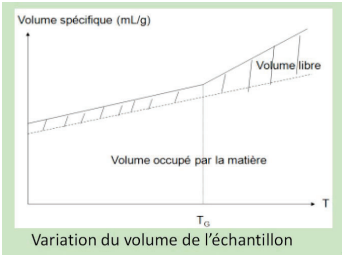


Plexiglas

Polymères amorphes : la température de transition vitreuse (T_G)

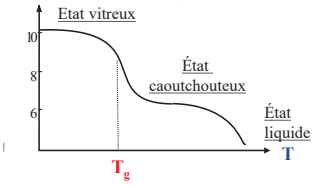
Le volume libre



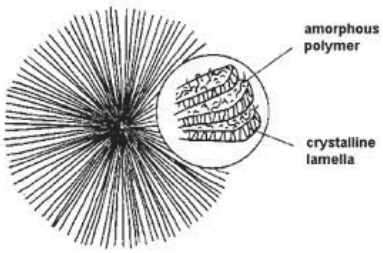


Variation du volume de l'échantillon

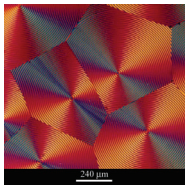
E: module de Young

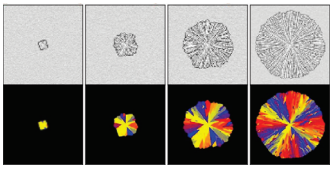


Morphologie des polymères semi-cristallins: sphérolites



Sphérolites de polyhydroxybutyrate observés en microscopie à lumière polarisée





Polymères semi-cristallins : La température de fusion (T_M)

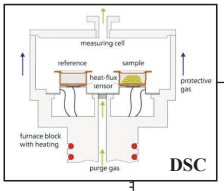
Material	*Glass Transition Temperature [°C (°F)]*	*Melting Temperature [°C (°F)]*
Polyethylene (low density)	−110 (−165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	−97 (−140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	−90 (−130)	137 (279)
Polypropylene	−18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

T_G faible pour des polymères 'simples'

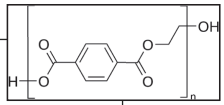
T_G et T_M augmentent avec la complexité des polymères

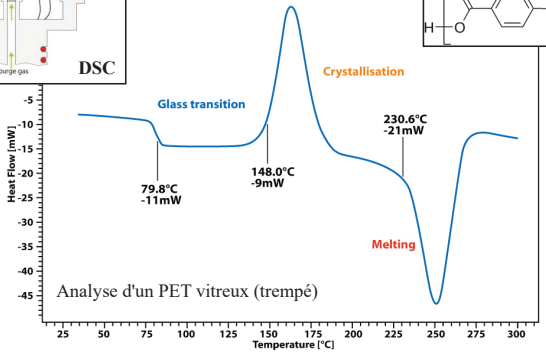
Caractérisation thermique des polymères

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)



Polyéthylène téréphtalate

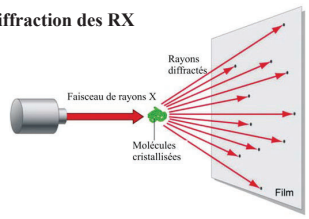


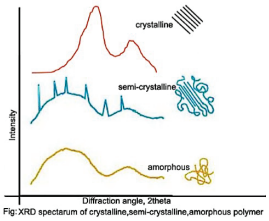


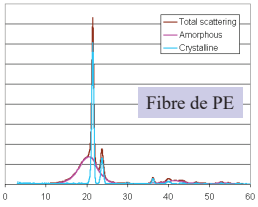
Analyse d'un PET vitreux (trempé)

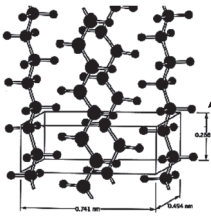
Caractérisation structurale des polymères

Diffraction des RX







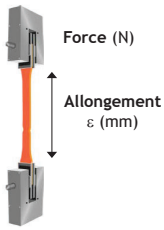


Maille cristalline

système orthorhombique
$a \neq b \neq c$
$\alpha=\beta=\gamma$

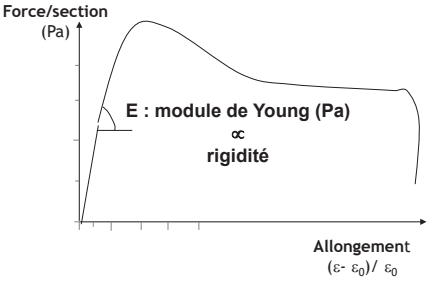
Caractérisation mécanique des polymères

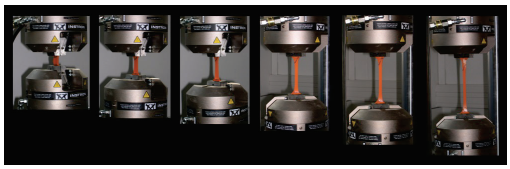
Test de traction



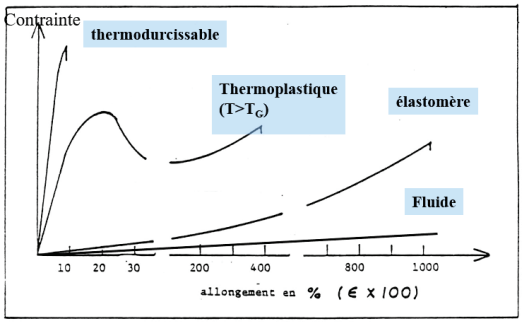
Force (N)

Allongement
ε (mm)



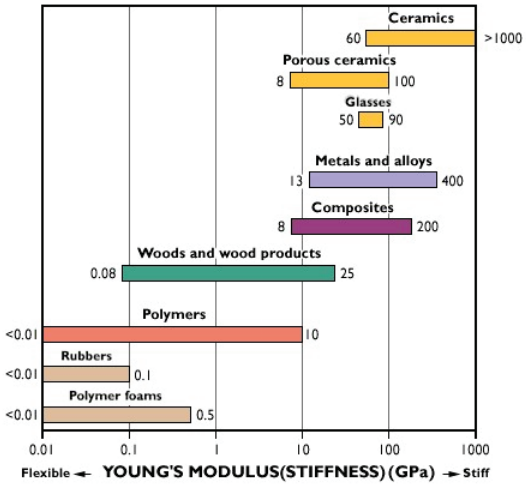


Caractérisation mécanique des polymères



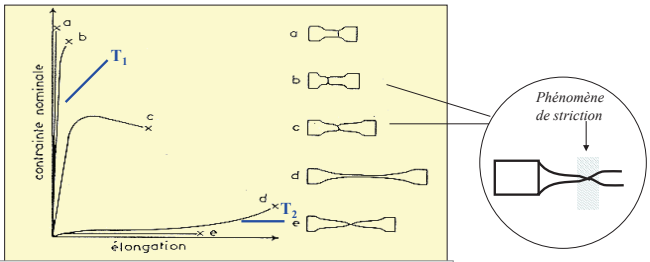
Contrainte σ : $\sigma = F/S$ $(N/m^2 = Pa)$
Allongement ε : $\varepsilon = \Delta l / l_0$ (%)
Module d'Young E : $E = \sigma / \varepsilon$ ou $(E = d\sigma / d\varepsilon)$

Module de Young des principaux matériaux



Comportements Mécaniques d'un Polymère en fonction de T

Un même matériau → différents types de comportements mécaniques à **différentes T**



comportement mécanique d'un polymère à T variable

Trois domaines :
. Solide rigide *(a,b)*
. Solide plastique ou caoutchouteux *(c,d)*
. Fluide *(e)*

T de changement de comportement

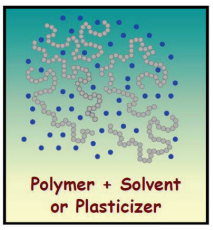
Transitions de phase
T_1 ; T_2

Formulation et mise en œuvre

Principaux Additifs et Charges pour Polymères

• A l'origine : dépasser certaines limitations des polymères (Ex: rendre PVC flexible, éliminer les effets néfastes de hν ou de Δ, obtenir des matériaux résistants au feu, …)
• Puis : améliorer les conditions de transformation (Ex: lubrifiants, « processing aids »)
• Et aussi : modifier la forme, la fonction et les propriétés mécaniques(Ex : agent gonflant pour mousses, agent de couplage pour adhésion interfaciale entre polymère et charges, …)

- Antioxydants
- Désactivateurs de métaux
- Stabilisants anti-UV, absorbeurs d'UV
- Lubrifiants
- Plastifiants
- « Aides aux procédés »
- Charges et Renforts minéraux
- Renforts fibreux
- Colorants et Pigments
- Agents ignifugeants
- Agents antistatiques
- promoteurs d'adhésion
- Biostabilisants
- Agents gonflants
- Agents de nucléation



PVC +
un peu de plastifiant

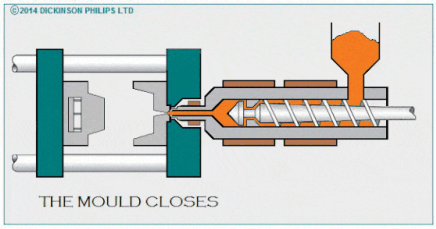
PVC +
beacuoup de plastifiants !

Mise en œuvre des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont sous forme de poudre ou de granule

Ils fondent sous l'effet de la chaleur → mise en forme (moule, filière)

Ils peuvent être recyclés !

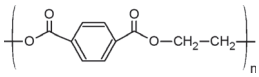


Moulage par injection

Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

DACRON (1950)

Polytéréphtalate d'éthylène (PET)

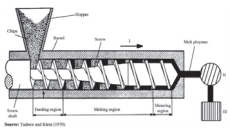


famille des polyesters

Structure rigide
M~ 20 000 g/mol
Semi-cristallin (30-40%)

T_G = 67-127°C
T_M = 245-255°C
Module de Young: 2.2 – 3.5 GPa

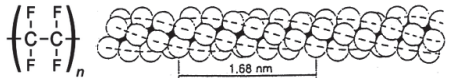
Extrusion de fibres



Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

PTFE

Polytétrafluorure d'éthylène

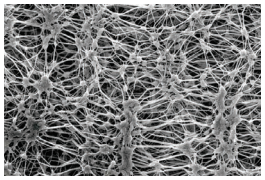


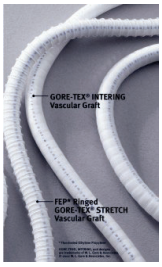
Structure rigide
Chimiquement inerte
Semi-cristallin (30-40%)

$M > 10^5$ g/mol
T_G = 20-22°C
T_M = 322-327°C
Module de Young: 0.3-0.7 GPa

ePTFE (GORE-TEX)

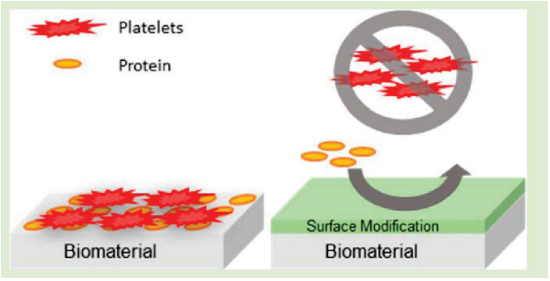
Polytétrafluorure d'éthylène expansé
Matériau microporeux obtenu sous étirement





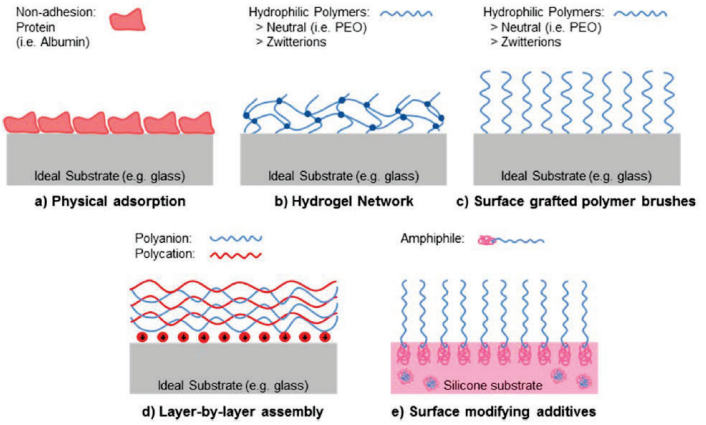
6. Traitements de surface

Adsorption de protéines et formation d'un thrombus

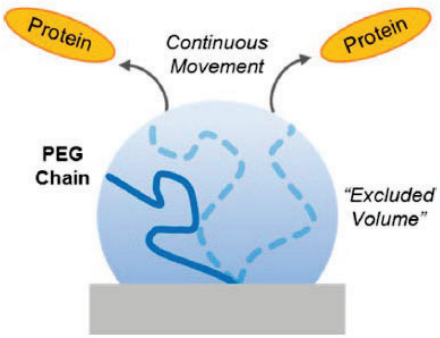


Adsorption protéines dépend
- Hydrophilie/hydrophobie de la surface
- Charges + ou –
- Rugosité
- Porosité
- …

Modification de surface des matériaux polymères



PEGylation des surfaces



FIN