

# 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](mailto: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



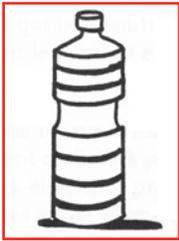
cosmétique



médicaments

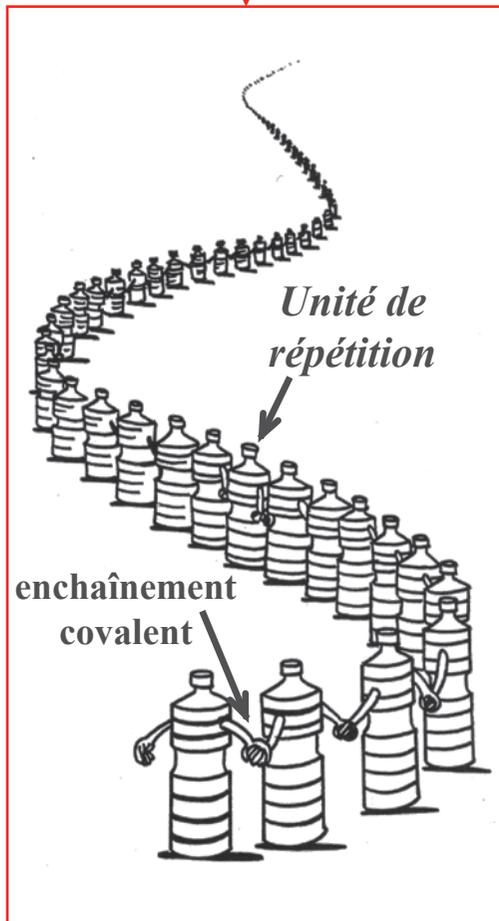
# Définition des polymères

*molécule monomère*

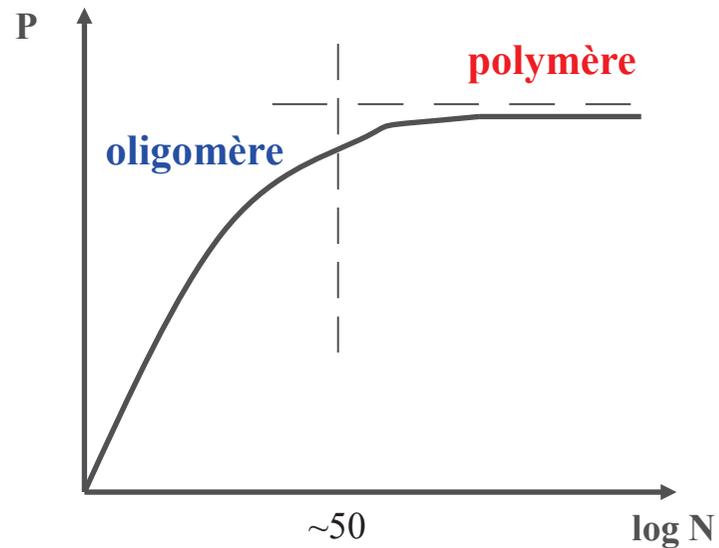


Polymères résultent de *l'enchaînement covalent d'unités répétitives* (ou unités monomères)

*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)

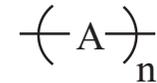


molécule monomère

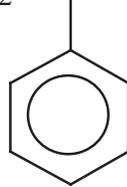
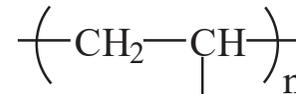
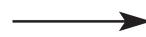
n A

≠

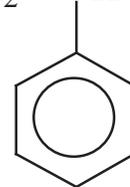
unité de répétition



n CH<sub>2</sub>=CH



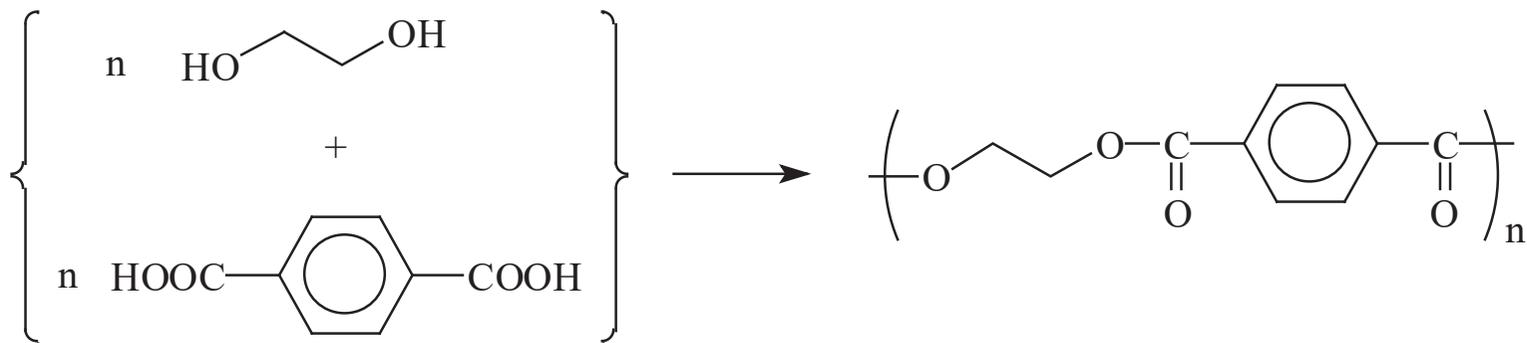
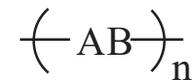
liquide



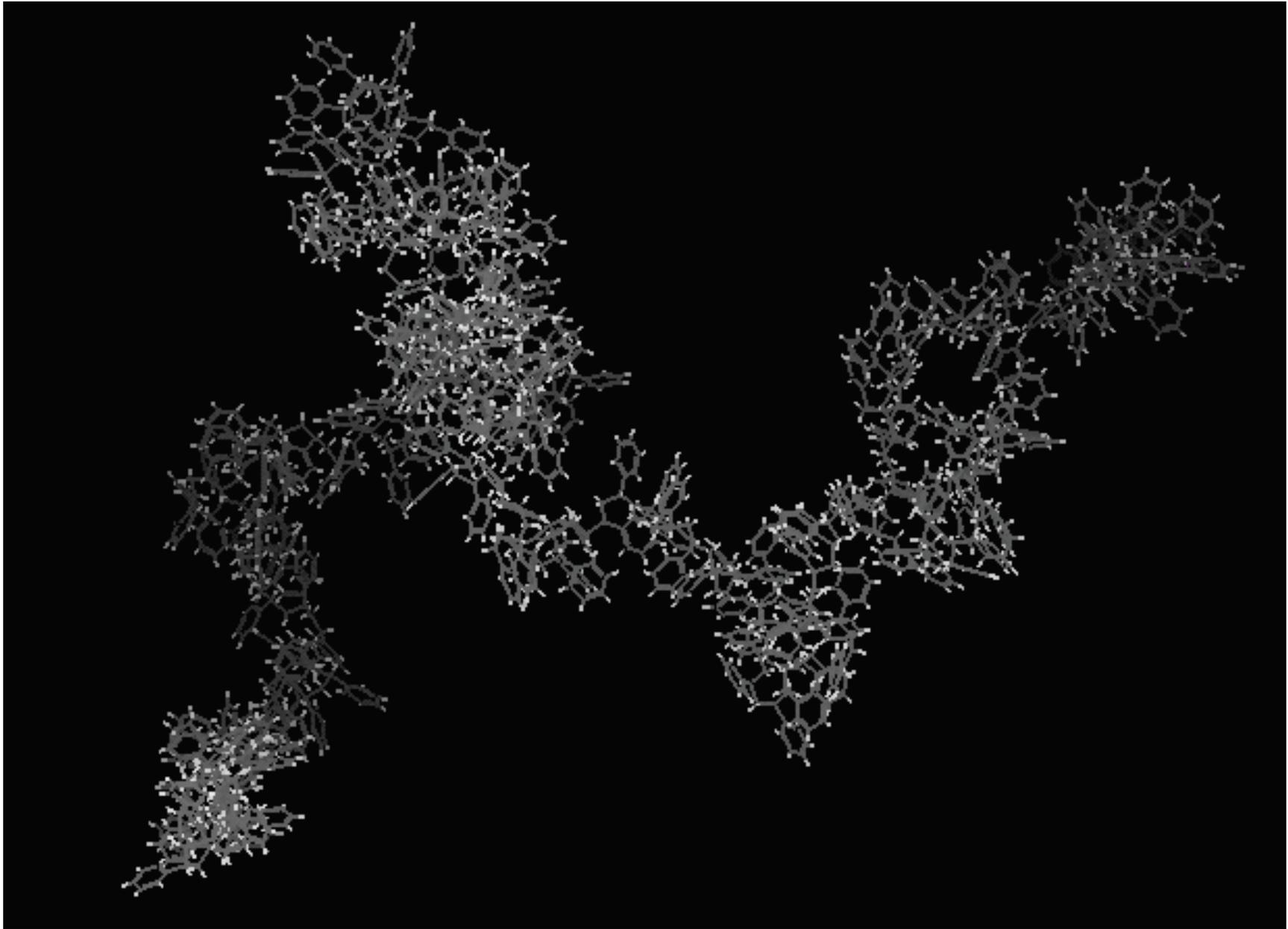
solide



n A-A+ n B-B



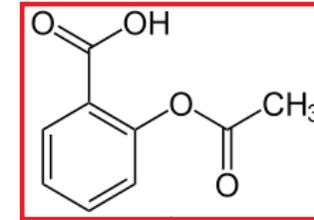
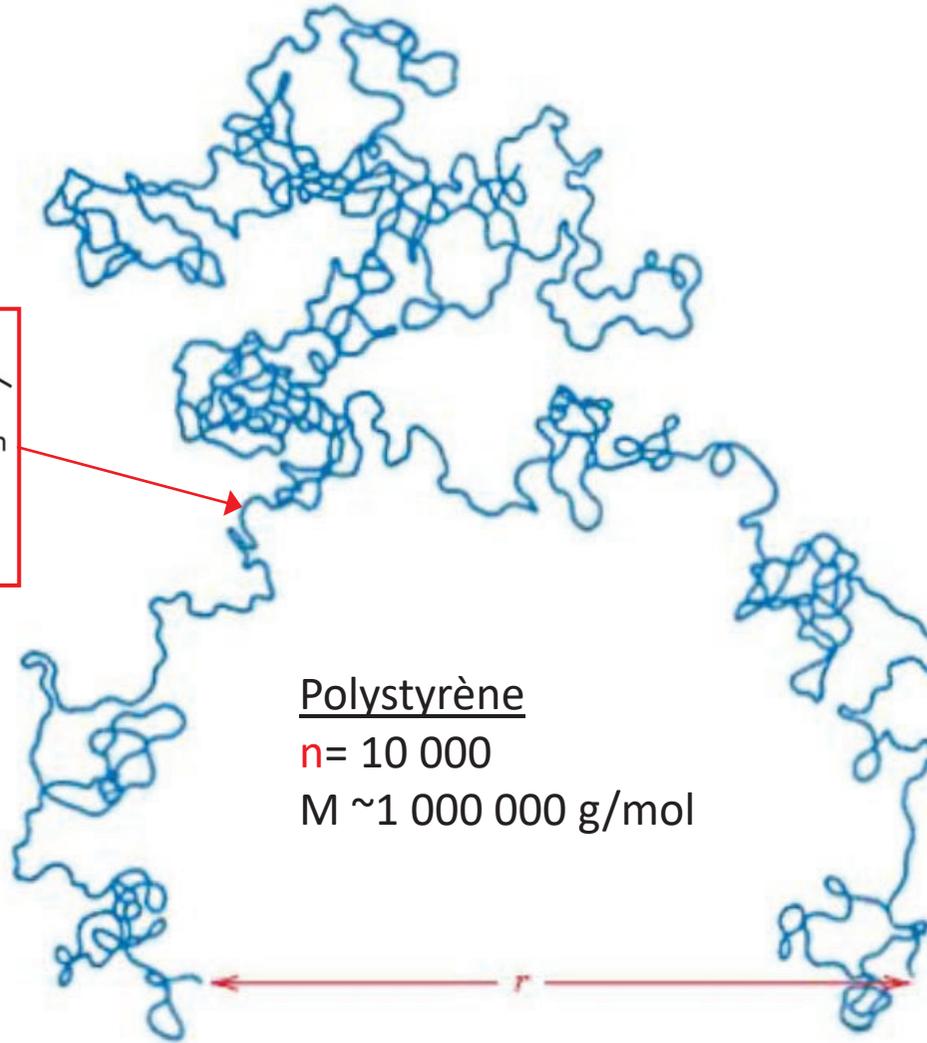
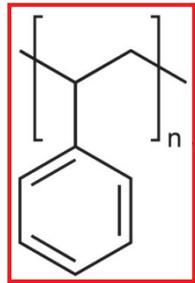
A quoi ressemble un polymère ?



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

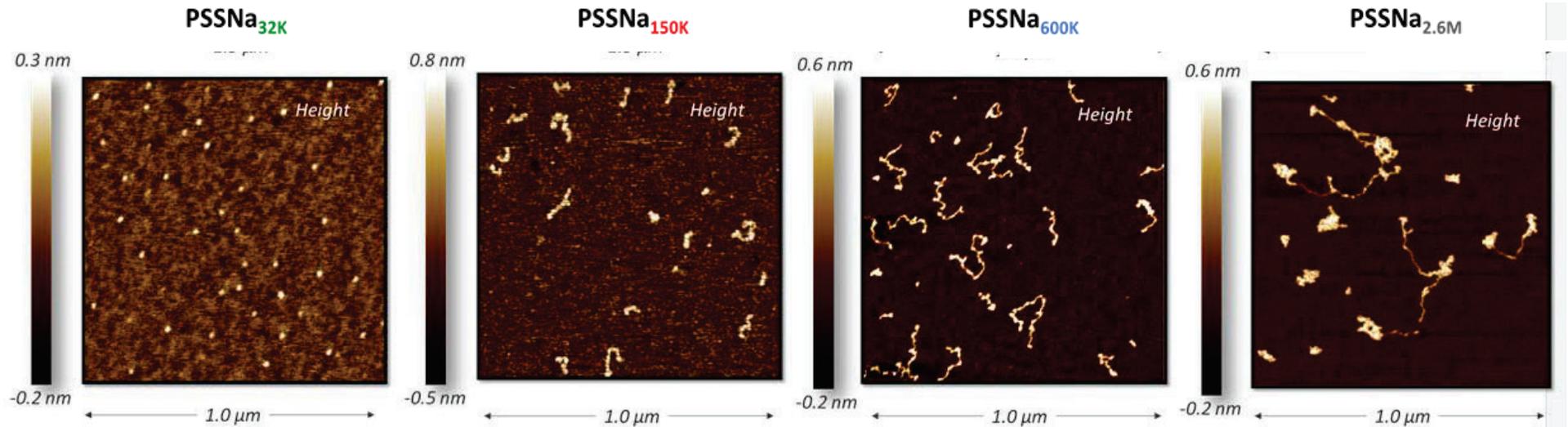
# Les polymères sont de (très) grandes molécules

---

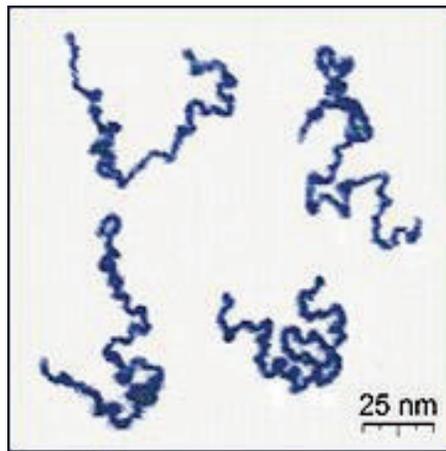


Acide acétylsalicylique  
 $M = 180\ \text{g/mol}$

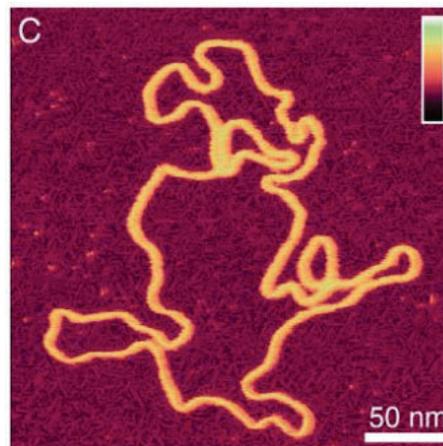
# Visualisation des chaînes individuelles de polymère



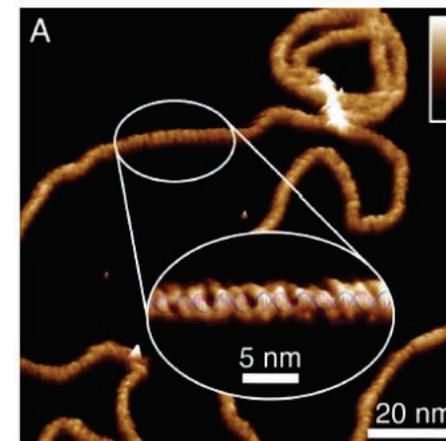
→ Analyse par microscopie à force atomique  
(E.Ibarboure/M.Haddou, LCPO, BX INP)



Simulation numérique



ADN de bactérie  
(plasmide)

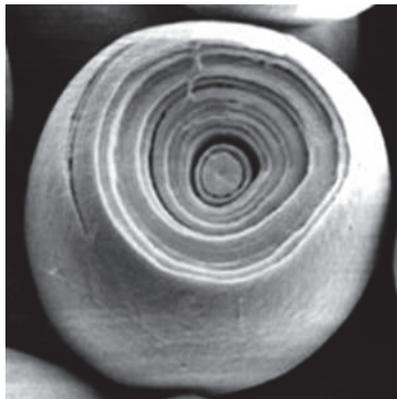
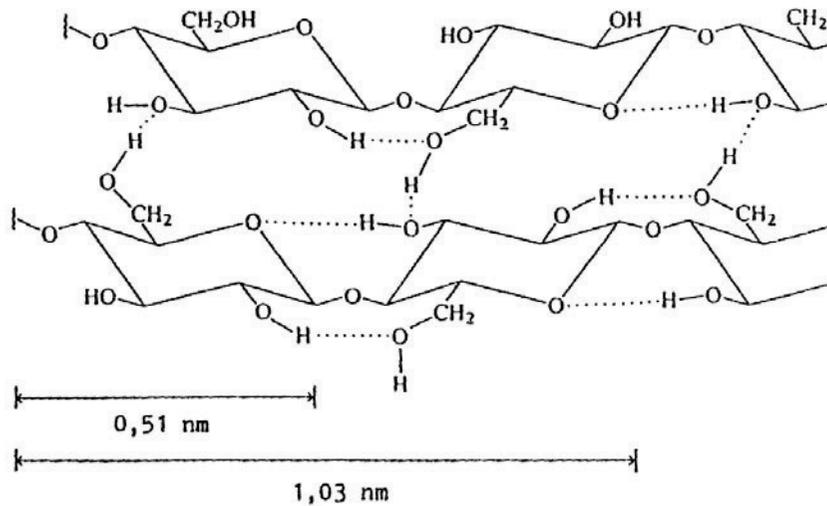


Structure double brin du plasmide

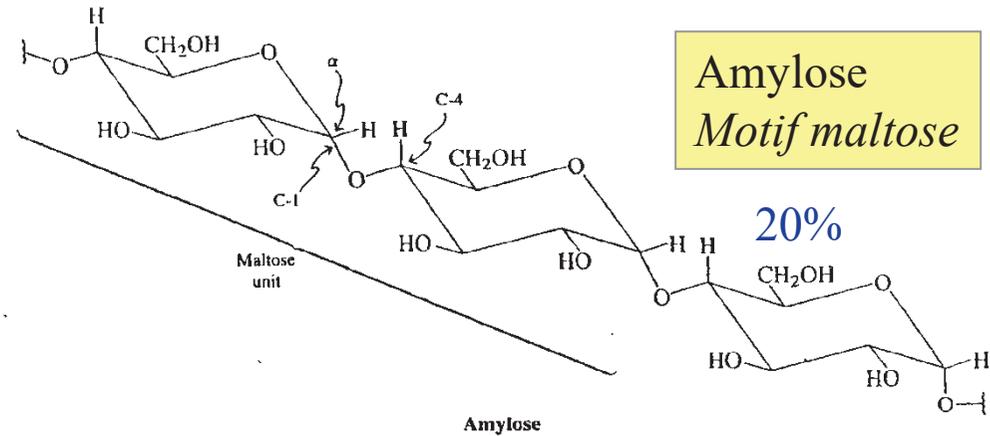
# Classement des polymères

# Polymères naturels : cellulose et amidon

**Cellulose**  
*Motif  $\beta$ -cellobiose*



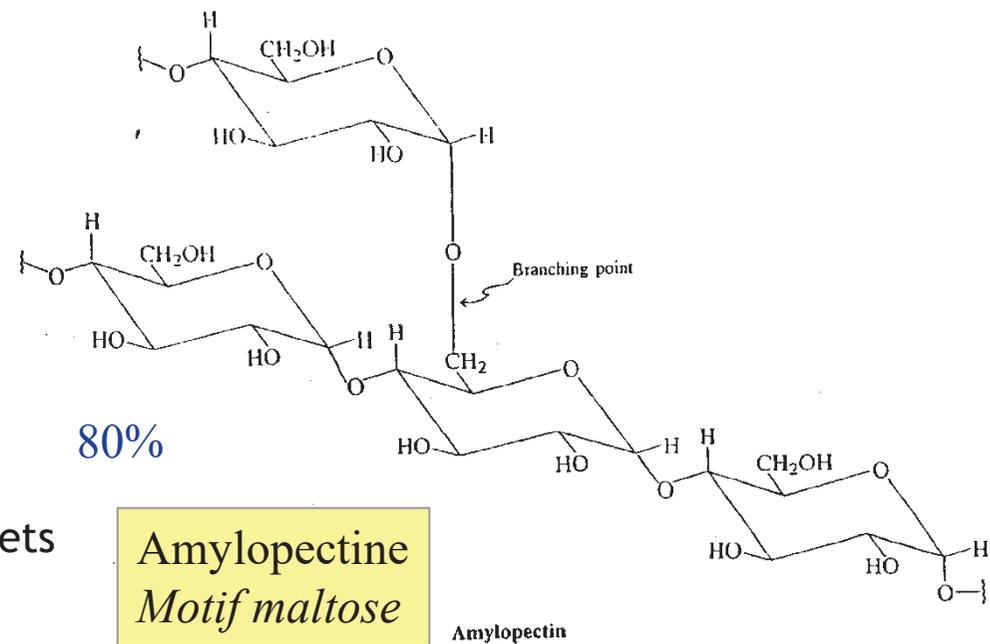
**Granule d'amidon**  
Alternance de  
domaines amorphes  
et semi cristallins  
→ Structure en feuillets



**Amylose**  
*Motif maltose*

20%

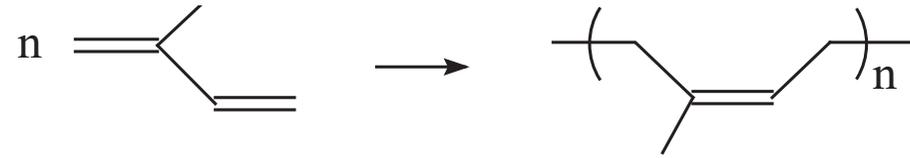
**Amidon**



80%

**Amylopectine**  
*Motif maltose*

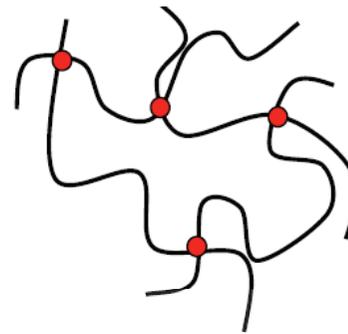
# Polymères naturels : caoutchouc naturel



caoutchouc naturel 1,4-cis polyisoprène

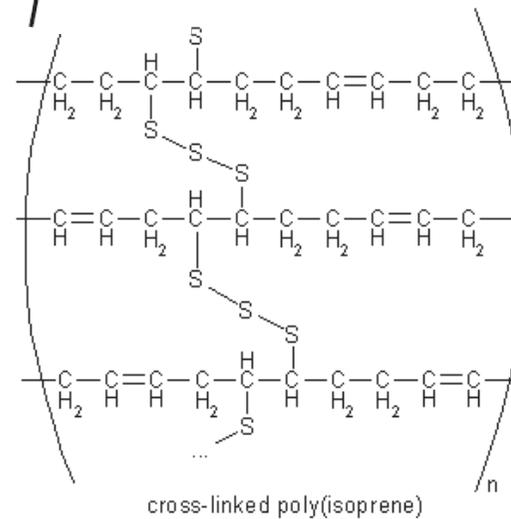
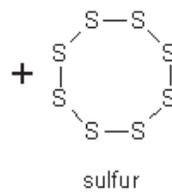
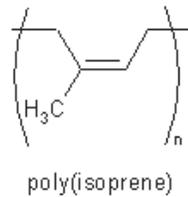


O<sub>2</sub>

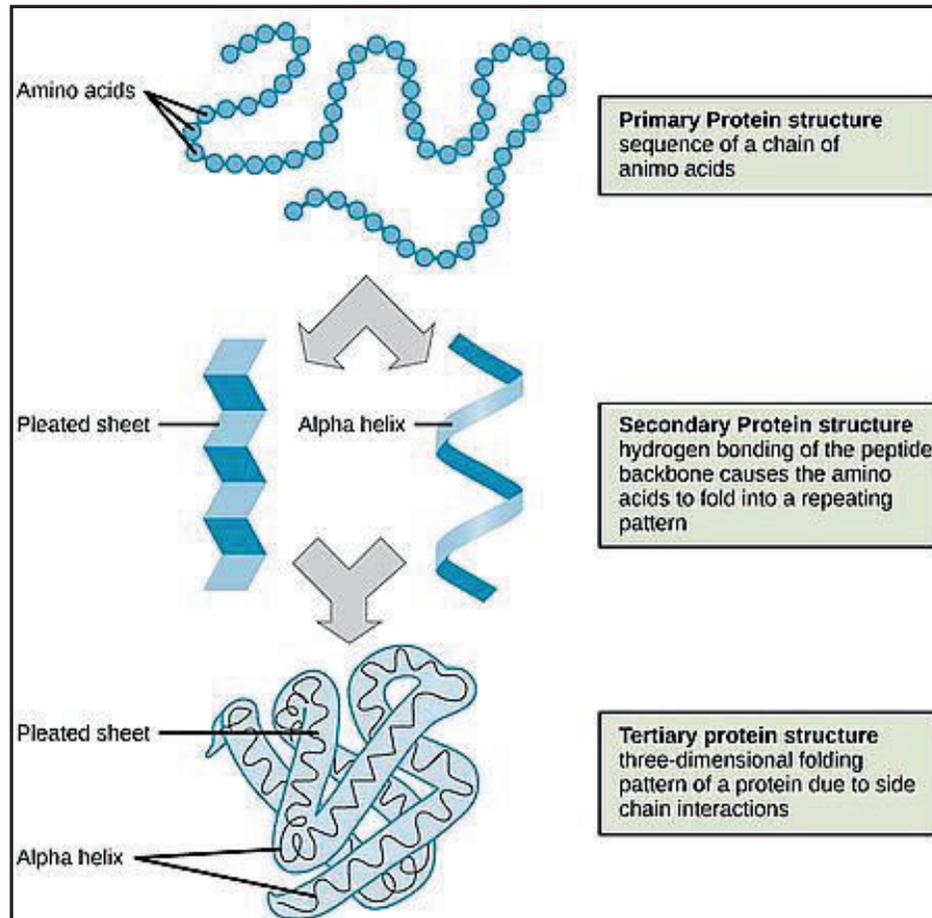


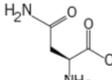
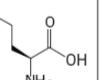
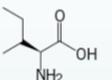
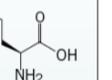
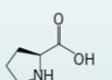
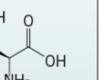
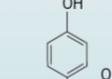
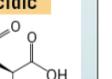
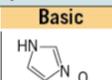
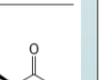
Obtention d'un 'latex'

vulcanisation par le soufre  
( Goodyear 1844)

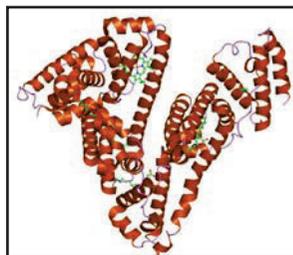


# Polymères naturels : Protéines



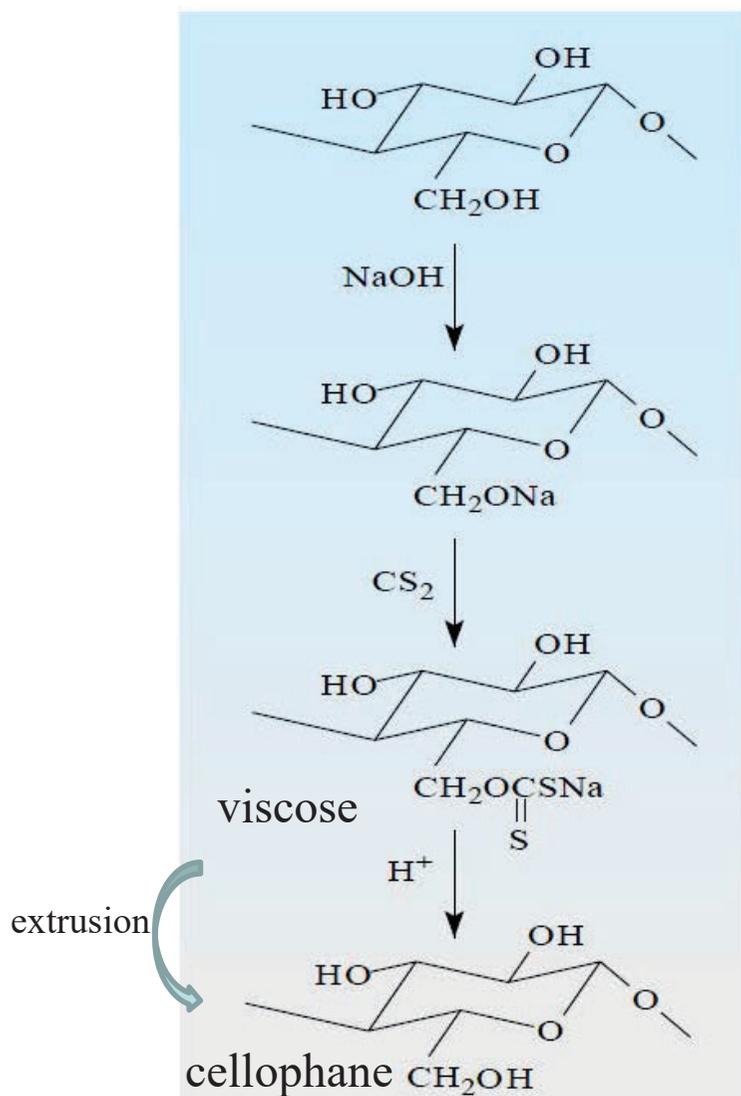
AMINO ACID STRUCTURES AND ABBREVIATIONS			
<b>Neutral</b>			
 <b>L-Alanine</b> Ala A	 <b>L-Asparagine</b> Asn N	 <b>L-Cysteine</b> Cys C	 <b>L-Glutamine</b> Gln Q
 <b>Glycine</b> Gly G	 <b>L-Isoleucine</b> Ile I	 <b>L-Leucine</b> Leu L	 <b>L-Methionine</b> Met M
 <b>L-Phenylalanine</b> Phe F	 <b>L-Proline</b> Pro P	 <b>L-Serine</b> Ser S	 <b>L-Threonine</b> Thr T
<b>Acidic</b>			
 <b>L-Tryptophan</b> Trp W	 <b>L-Tyrosine</b> Tyr Y	 <b>L-Valine</b> Val V	 <b>L-Aspartic acid</b> Asp D
<b>Basic</b>			
 <b>L-Arginine</b> Arg R	 <b>L-Histidine</b> His H	 <b>L-Lysine</b> Lys K	 <b>L-Glutamic acid</b> Glu E

Lubrizon Life Science

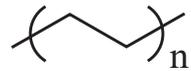


Albumine humaine (66 000 Da)

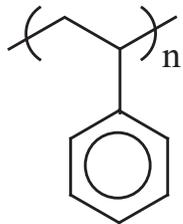
# Polymères artificiels : viscose et cellophane



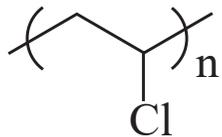
# Polymères synthétiques : issus d'une réaction de polymérisation



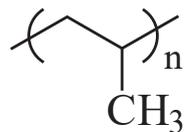
Polyéthylène (PE)



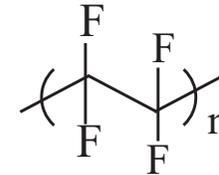
Polystyrène (PS)



poly(chlorure de vinyle)  
(PVC)

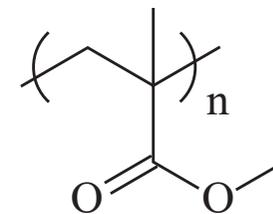


Polypropylène (PP)



poly(tétrafluoroéthylène)  
(PTFE)

**Surfaces très hydrophobes**



poly(méthacrylate de méthyle)  
(PMMA) : plexiglas

**transparent**



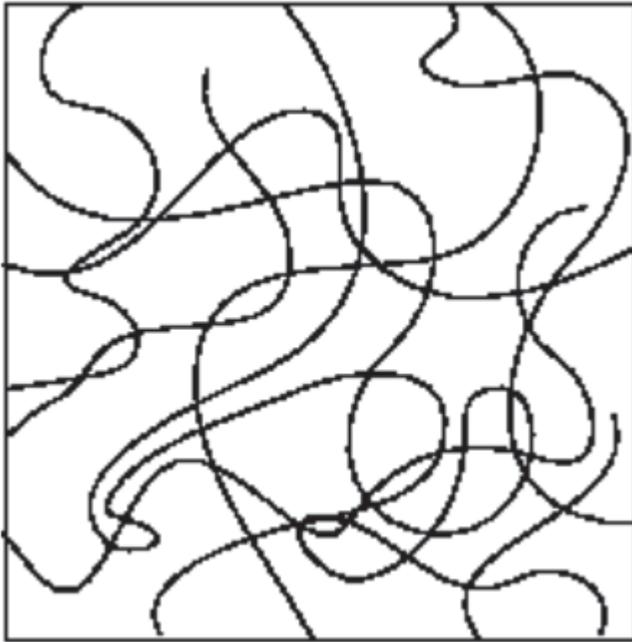
## Un peu d'histoire sur les POLYMERES

- 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

---

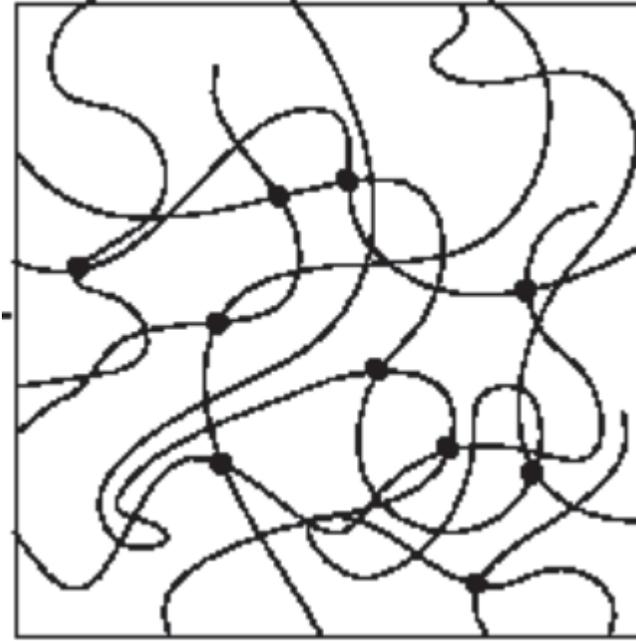


**Polymère linéaire**

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**.



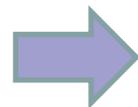
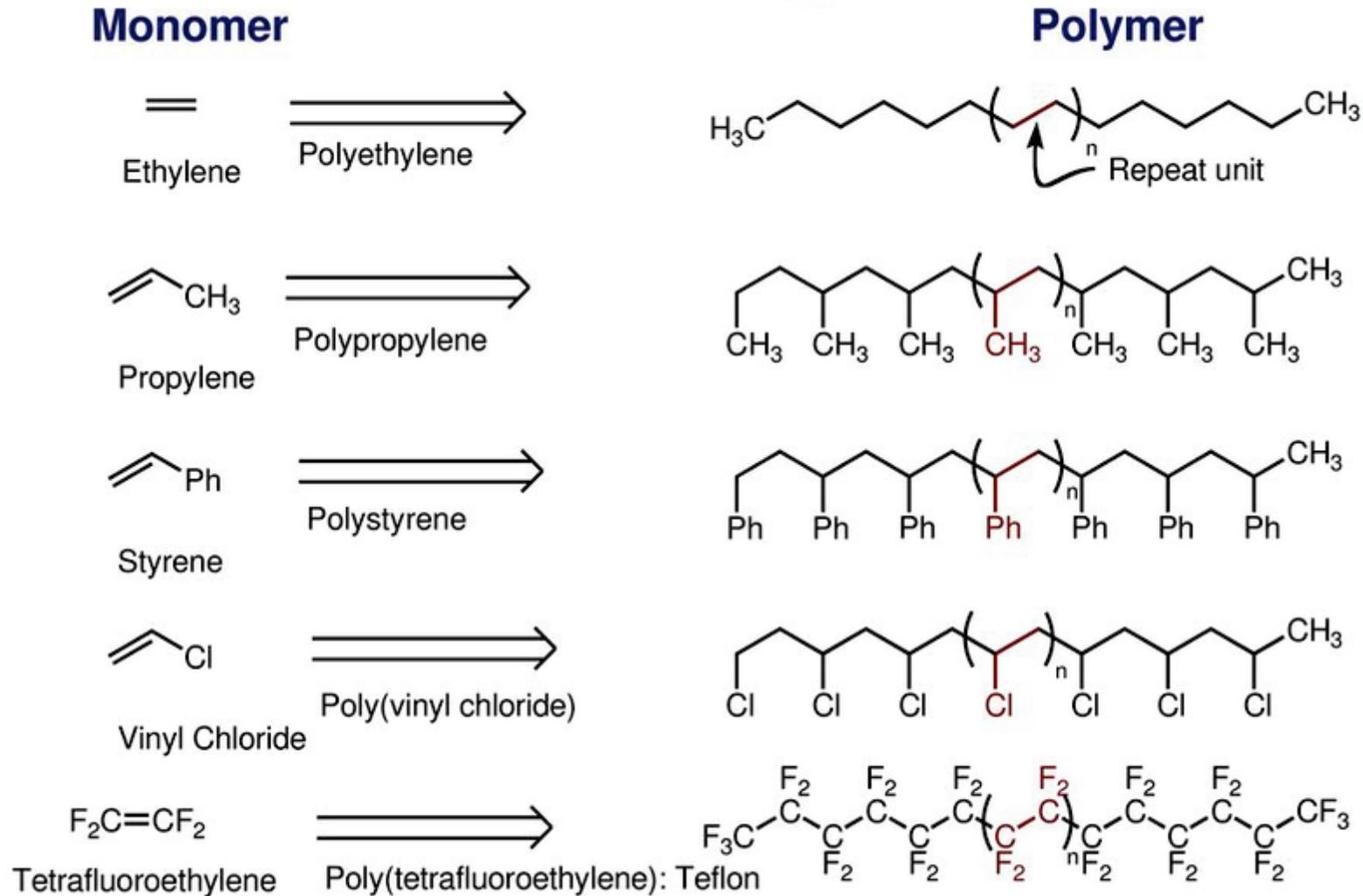
**Réseau polymère (3D)**

MATERIAUX **THERMODURCISSABLES**

(ou **ELASTOMERES**)

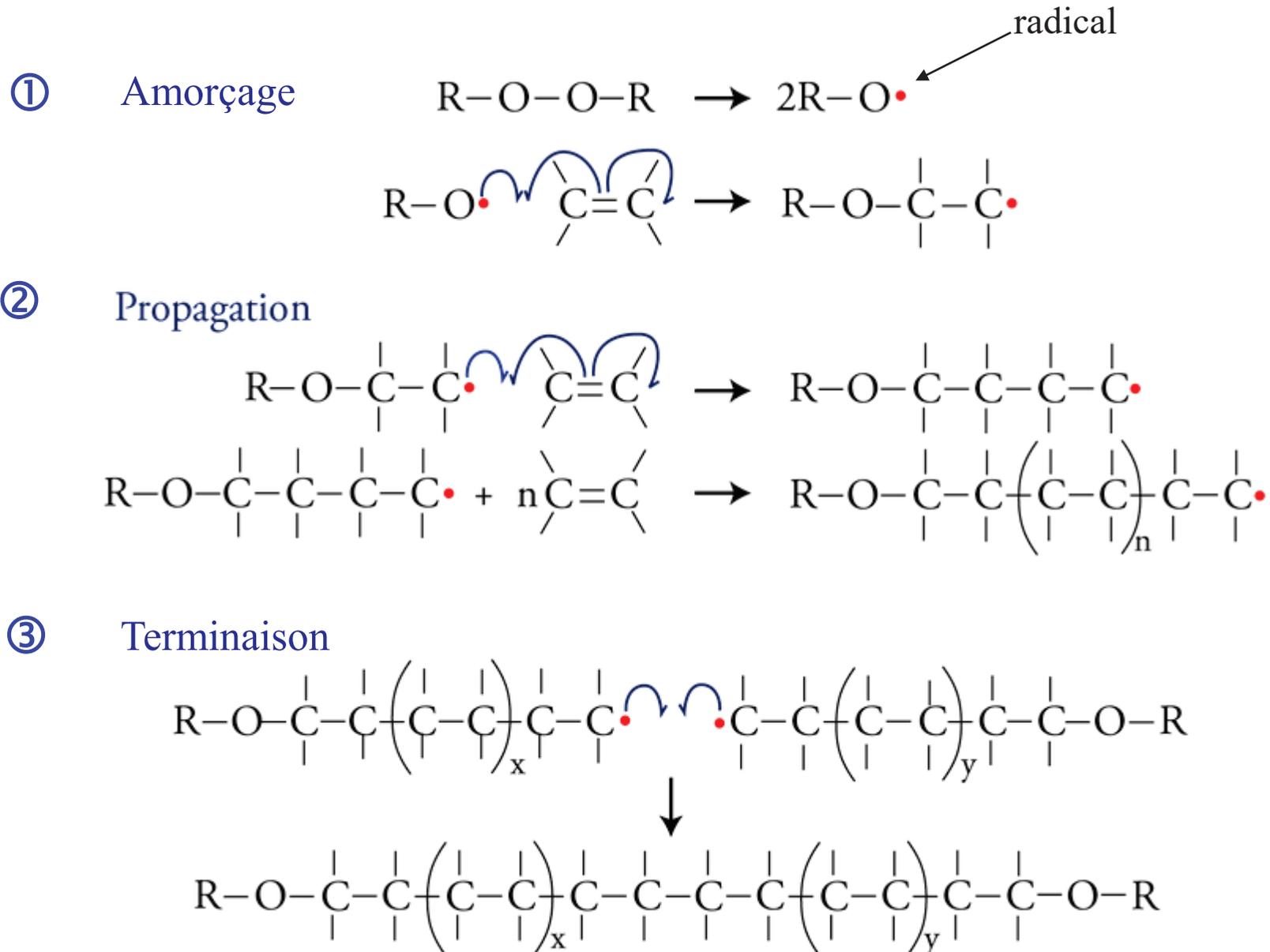
Matière plastique **INSOLUBLE** et **INFUSIBLE** à cause de leur structure tridimensionnelle. Ces matériaux ne sont **pas recyclables** !

# Comment sont synthétisés les polymères LINEAIRES ?



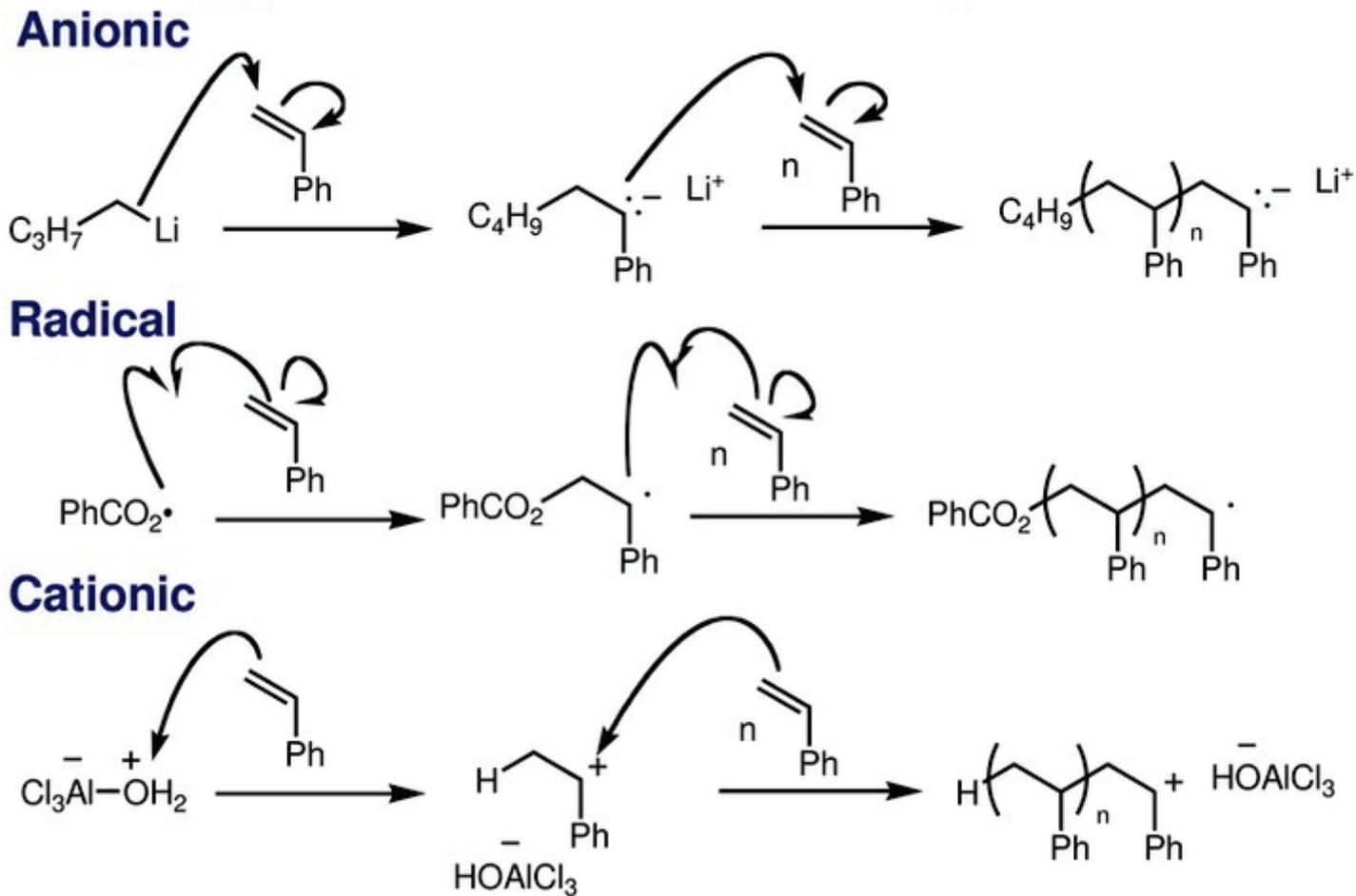
polymérisation en '**chaîne**'

# 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



**copolymères statistiques**

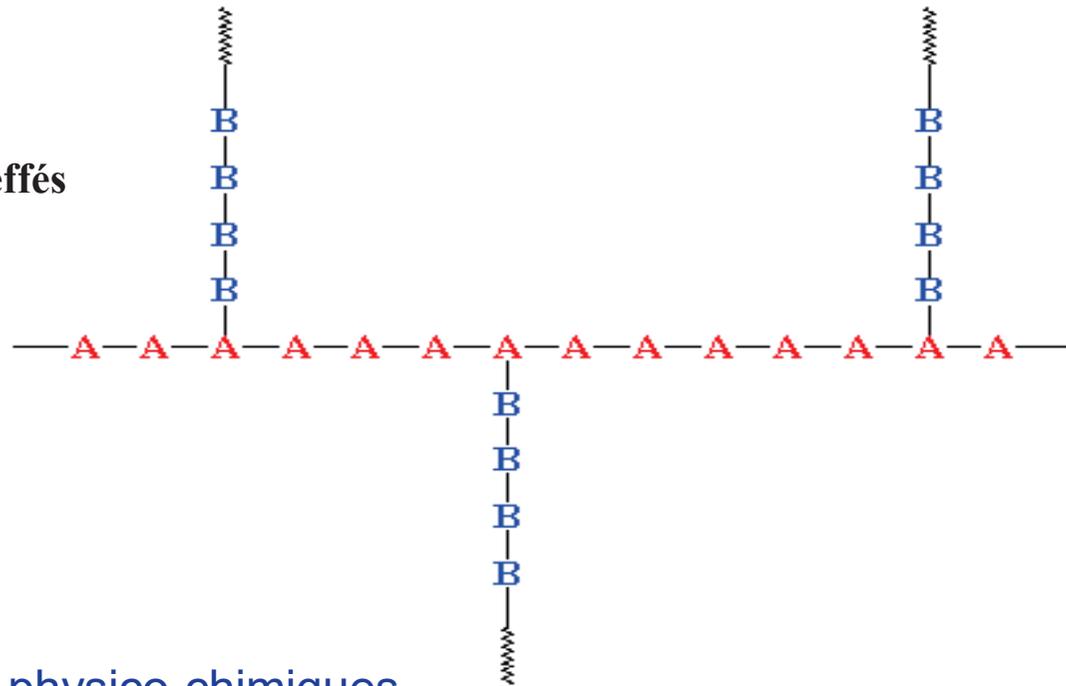


**copolymères alternés**



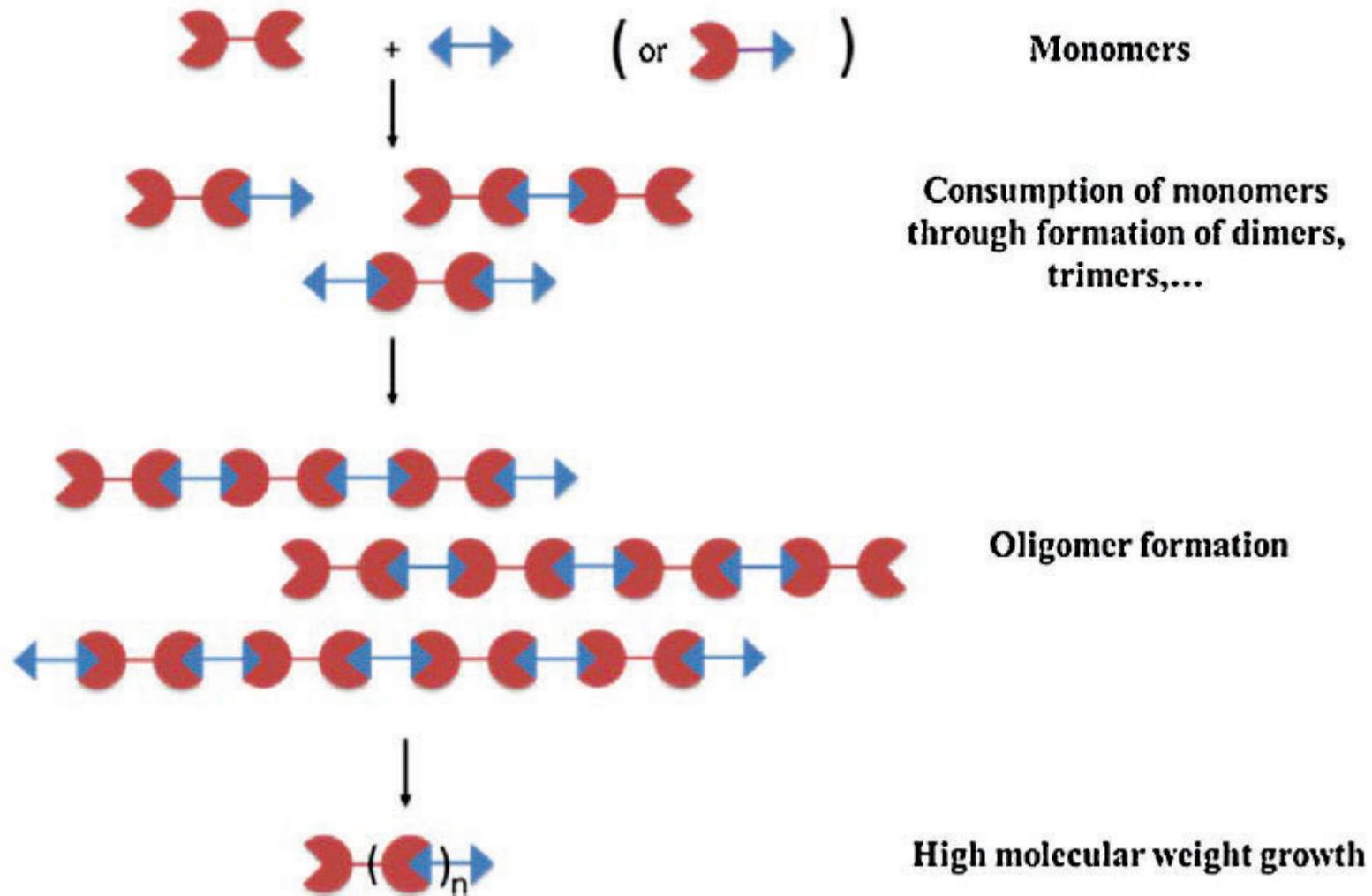
**copolymères à blocs**

**copolymères greffés**



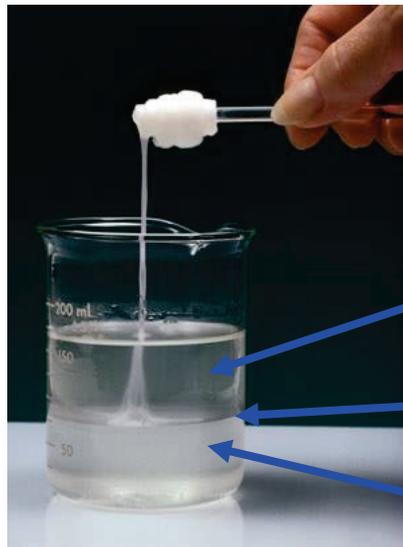
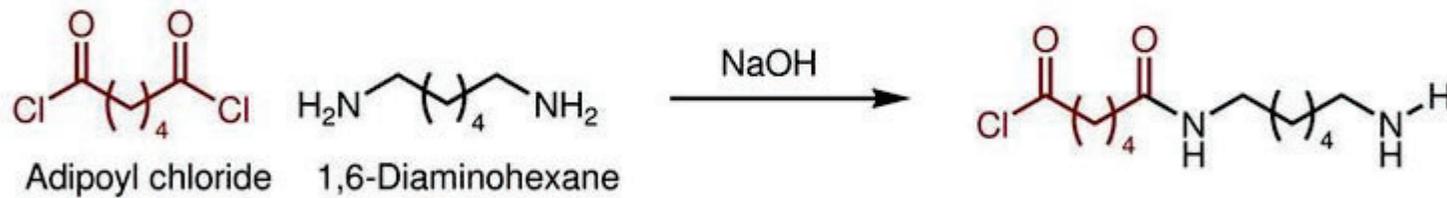
Très grande variété des propriétés physico-chimiques

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

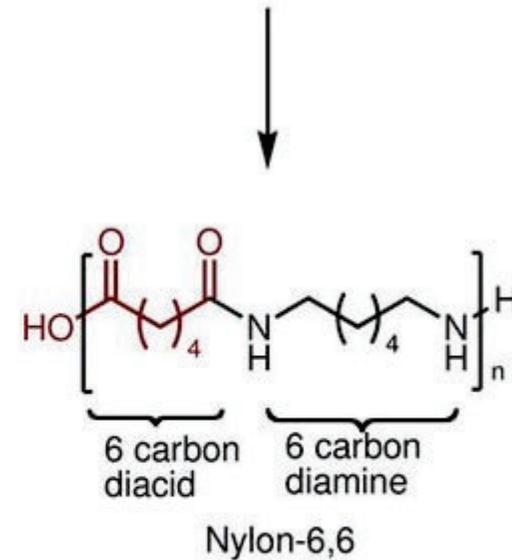


# Exemple de de polymérisation par étapes

## Nylon-6,6

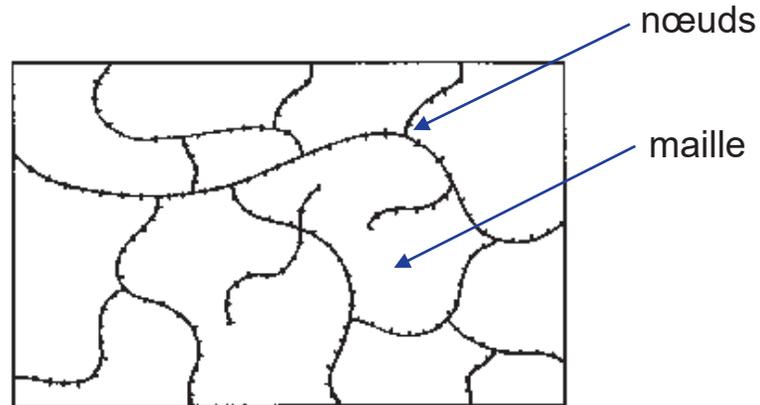
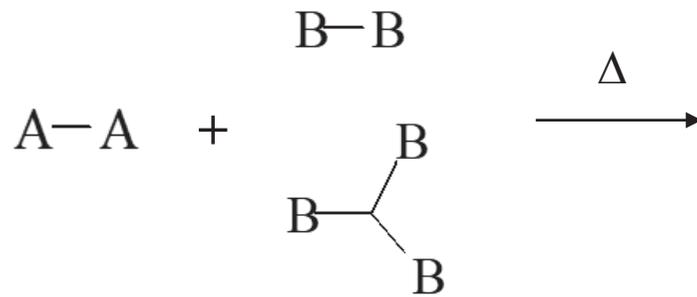


- Adipoyl chloride in hexane
- Nylon 6,6
- Diamine, NaOH, in H<sub>2</sub>O

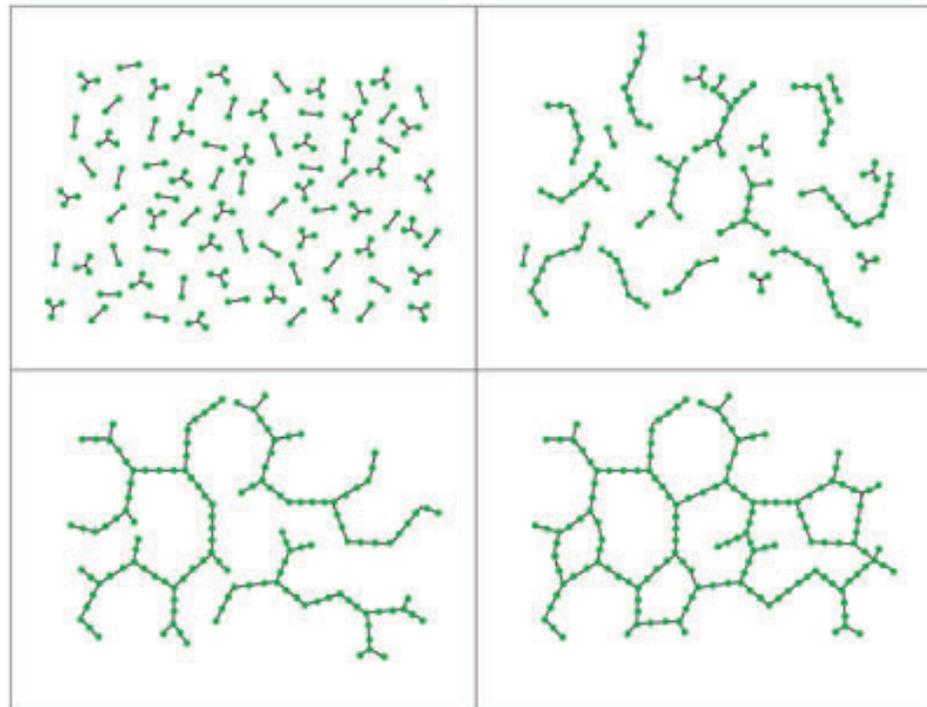


# Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

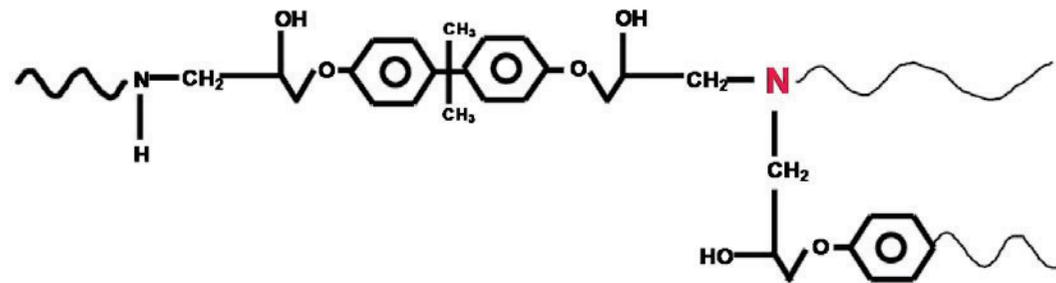
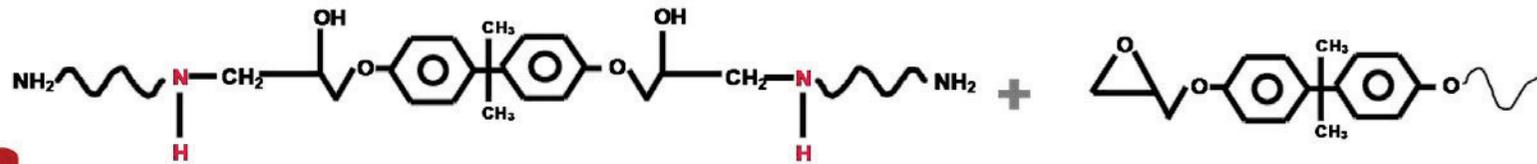
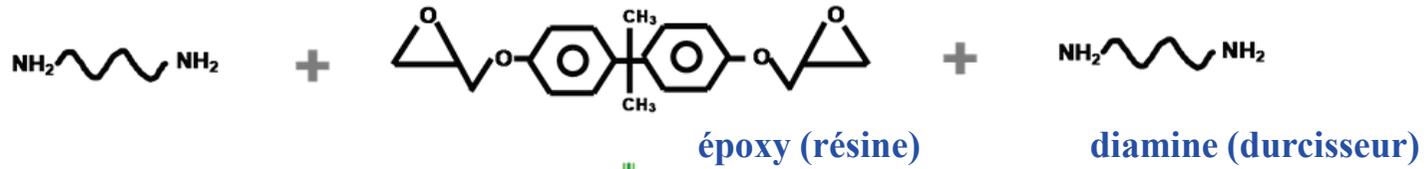
## ① Thermodurcissables



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



# Thermodurcissables : colle époxy

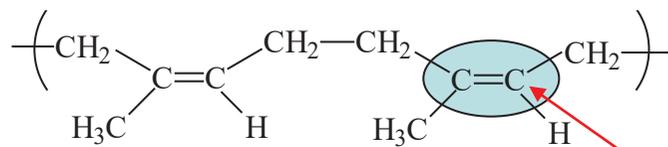


époxy-diamine

# Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

## ② Elastomères

*vulcanisation par le soufre du caoutchouc naturel*

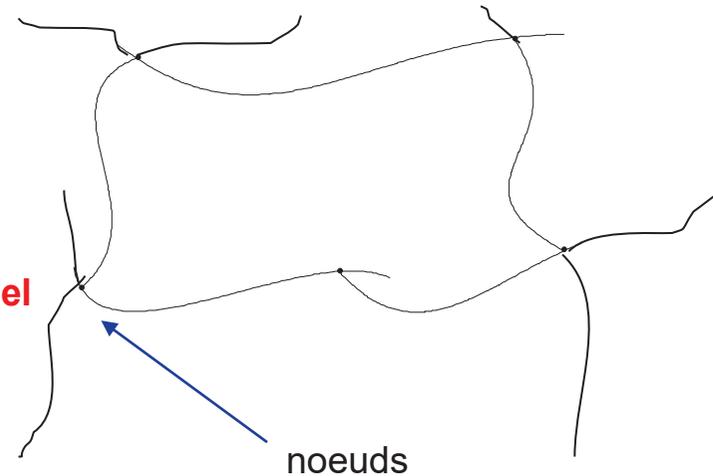


Caoutchouc naturel

Site réactionnel

S<sub>8</sub>

Δ



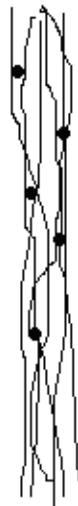
noeuds

réseau lâche (faible densité réticulation)



A

A : repos



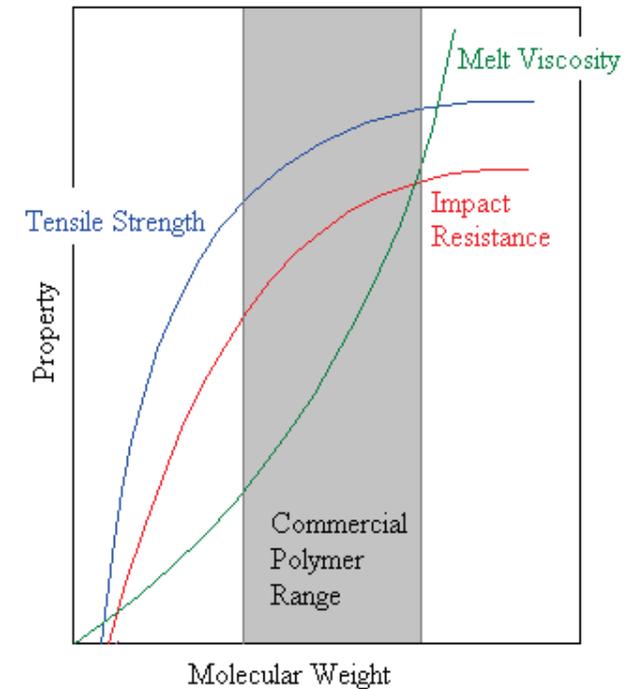
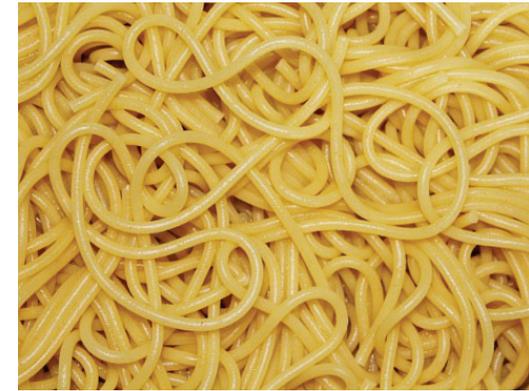
B

B : étiré

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

# Morphologie des polymères

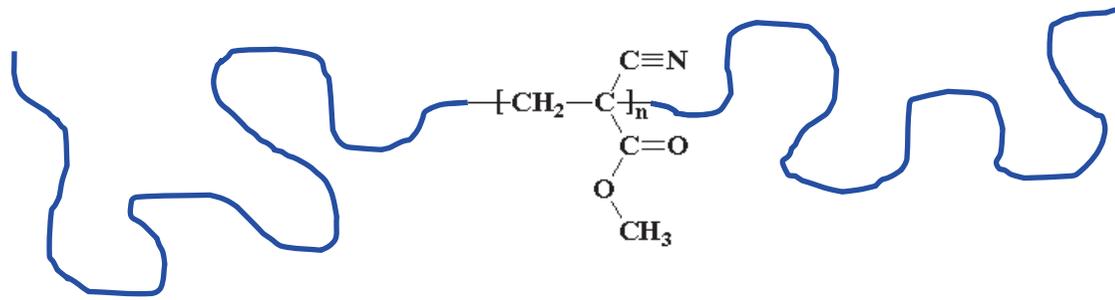
# LA propriété essentielle des matériaux polymères ...



...est l'entchevêtrément des chaînes.

# Masse (molaire) critique d'enchevêtrement

Masse molaire polymère = Masse molaire unité répétition \* Nombre unités



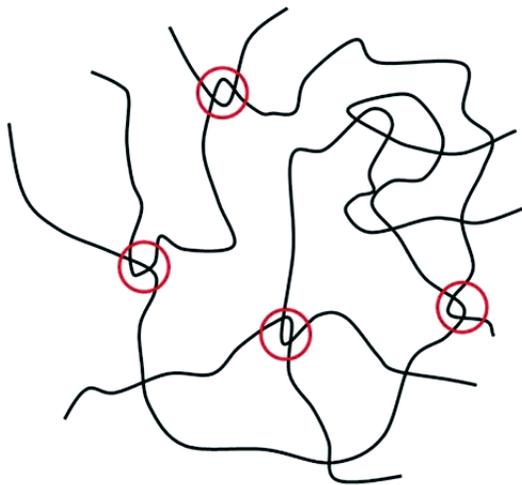
Polycyanoacrylate de méthyle

$M_{\text{unité}} = 111 \text{ g/mol}$

Si  $N=100$ ,  $M_{\text{polymère}} = 11100 \text{ g/mol}$

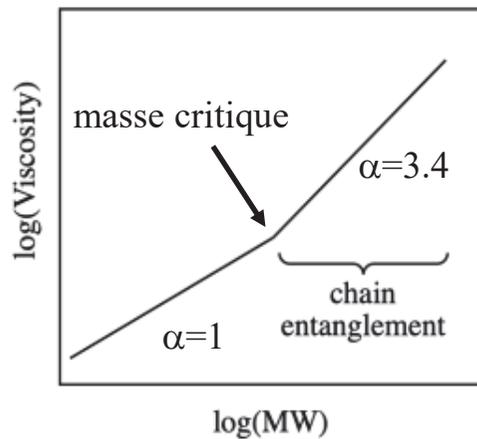
Si  $N= 1000$ ,  $M_{\text{polymère}} = 111000 \text{ g/mol}$

**Etat enchevêtré quand  $M$  polymère  $>$   $M_c$  (masse critique)**



Topological entanglement

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



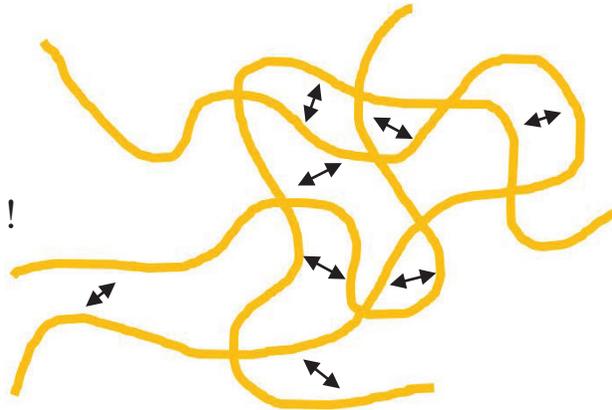
## Exemples de valeurs de $M_c$

- Polyéthylène 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

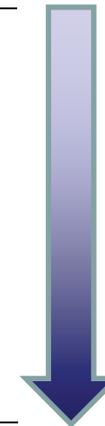
- Cohésion 'physique' ! enchevêtrements (entanglements)
- Cohésion 'chimique' : forces de van der Waals, liaison H, ...

Interactions  
faibles mais  
nombreuses !



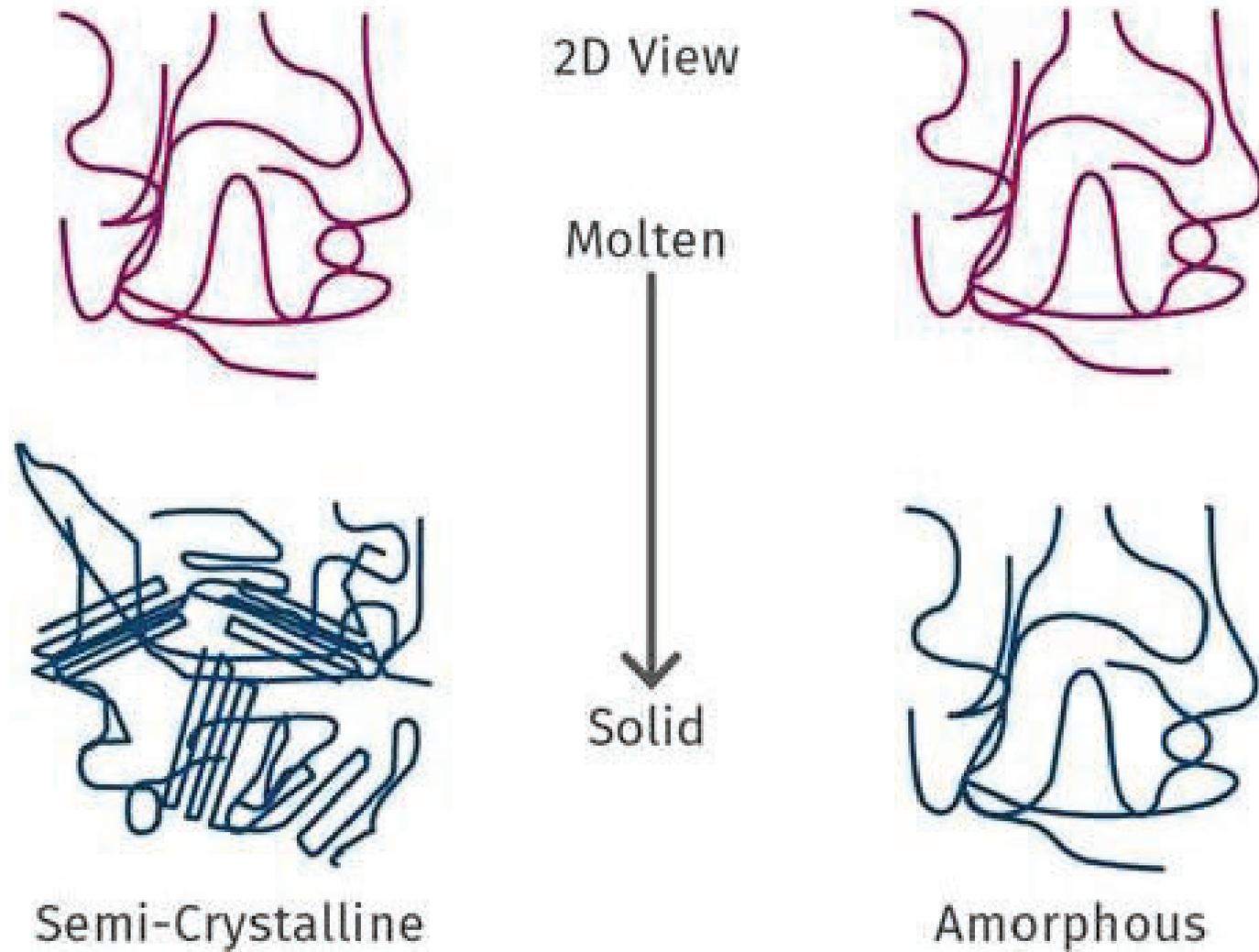
Polymères	Unité de répétition	Densité d'Énergie Cohésive (J/cm <sup>3</sup> )
polyéthylène	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	259
Polyisobutylène	—CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	272
Polyisoprène	—CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> —	280
Polystyrène	—CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	310
Poly(méthacrylate de méthyle)	—CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )—	347
Poly(acétate de vinyle)	—CH <sub>2</sub> CH(OCOCH <sub>3</sub> )—	368
Poly(chlorure de vinyle)	—CH <sub>2</sub> CHCl—	381
Poly(téréphtalate d'éthylène)	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	477
Poly(hexaméthylène adipamide)	—NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO—	774
Polyacrylonitrile	—CH <sub>2</sub> CHCN—	992

Force des interactions  
entre les chaînes



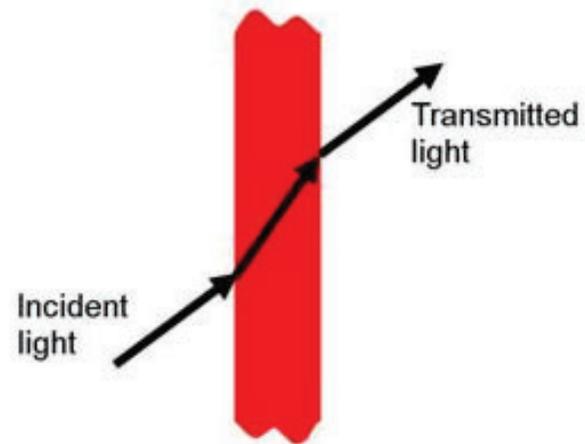
# Morphologie des polymères *thermoplastiques* (linéaires)

---

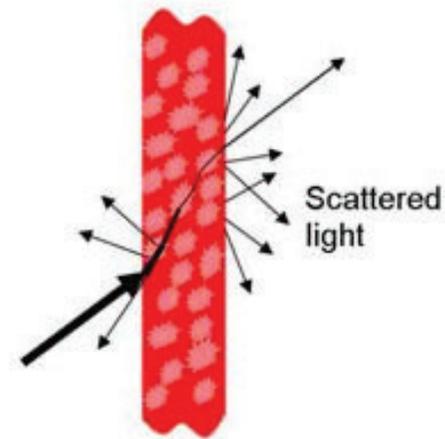


# Morphologie des polymères *thermoplastiques*

---



Amorphous

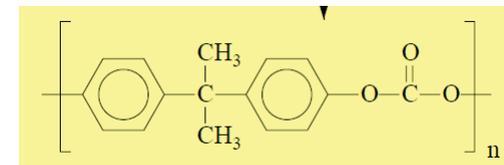
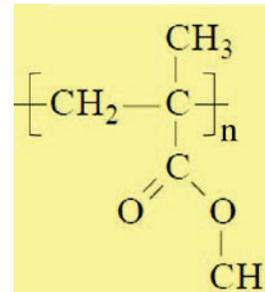
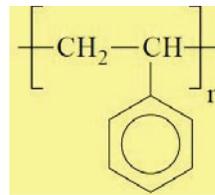


Semi-crystalline

# Polymères amorphes

---

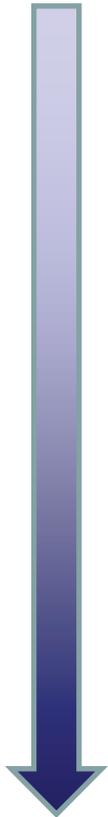
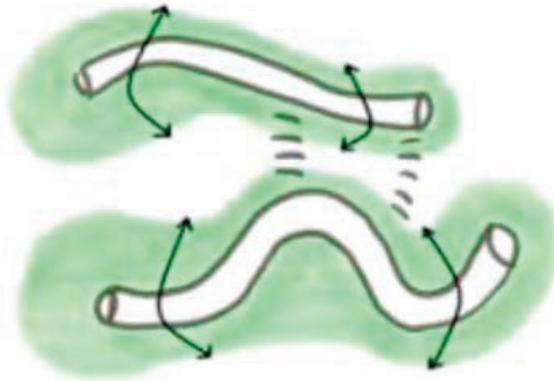
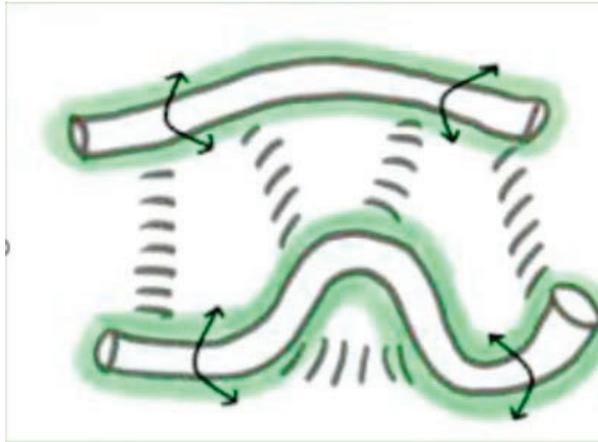
- Polystyrène
- Polyméthacrylate de méthyle
- Polycarbonate
- ...



Plexiglas

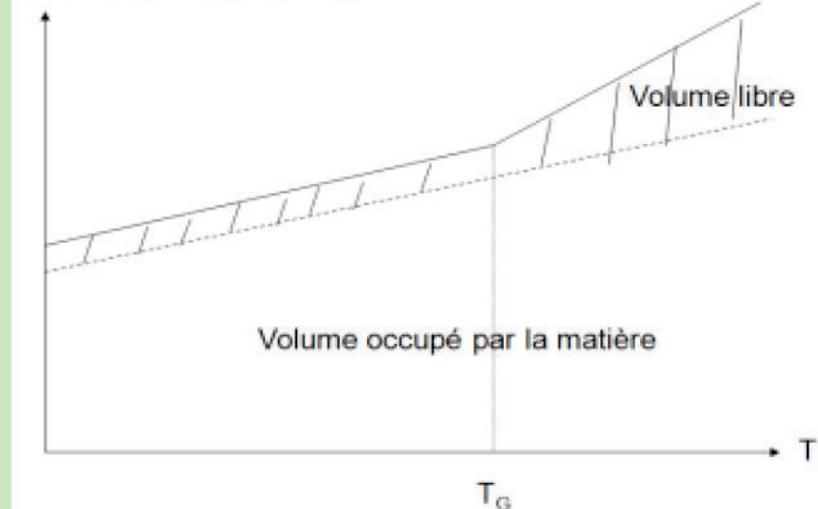
# Polymères amorphes : la température de transition vitreuse ( $T_G$ )

## Le volume libre



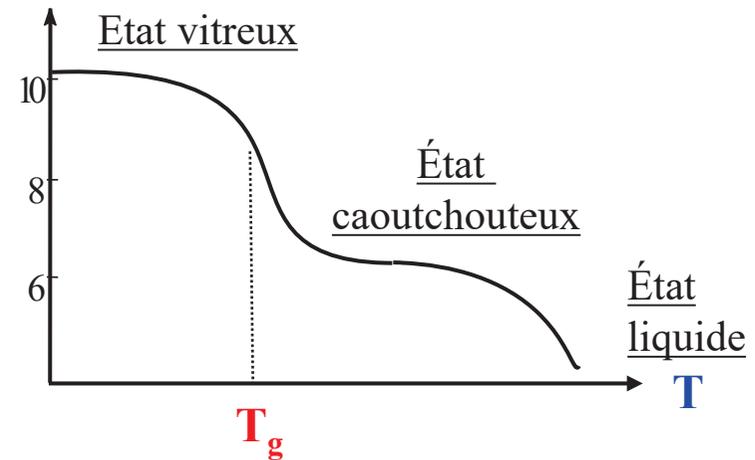
T

Volume spécifique (mL/g)

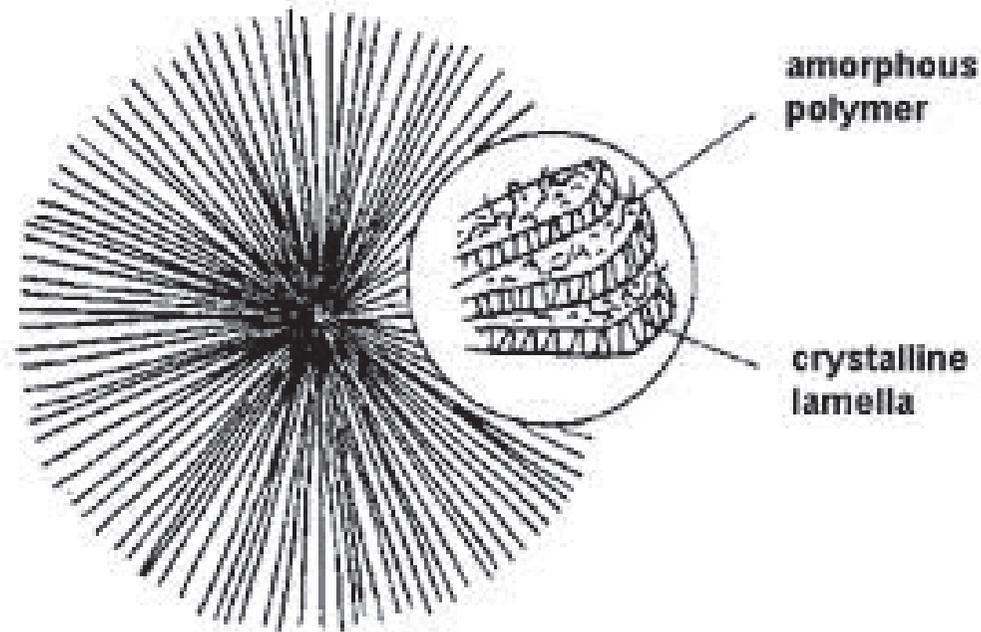


Variation du volume de l'échantillon

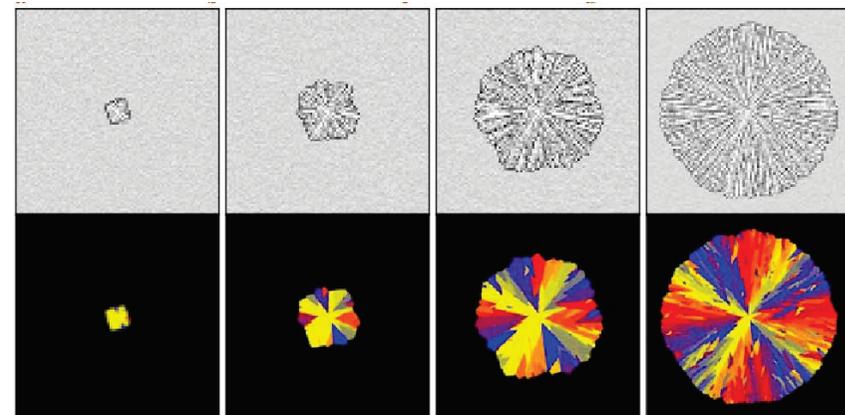
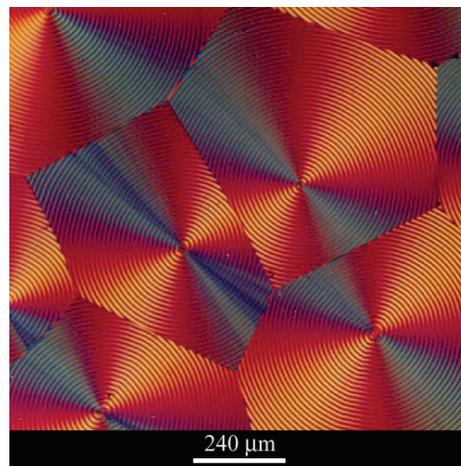
## E: module de Young



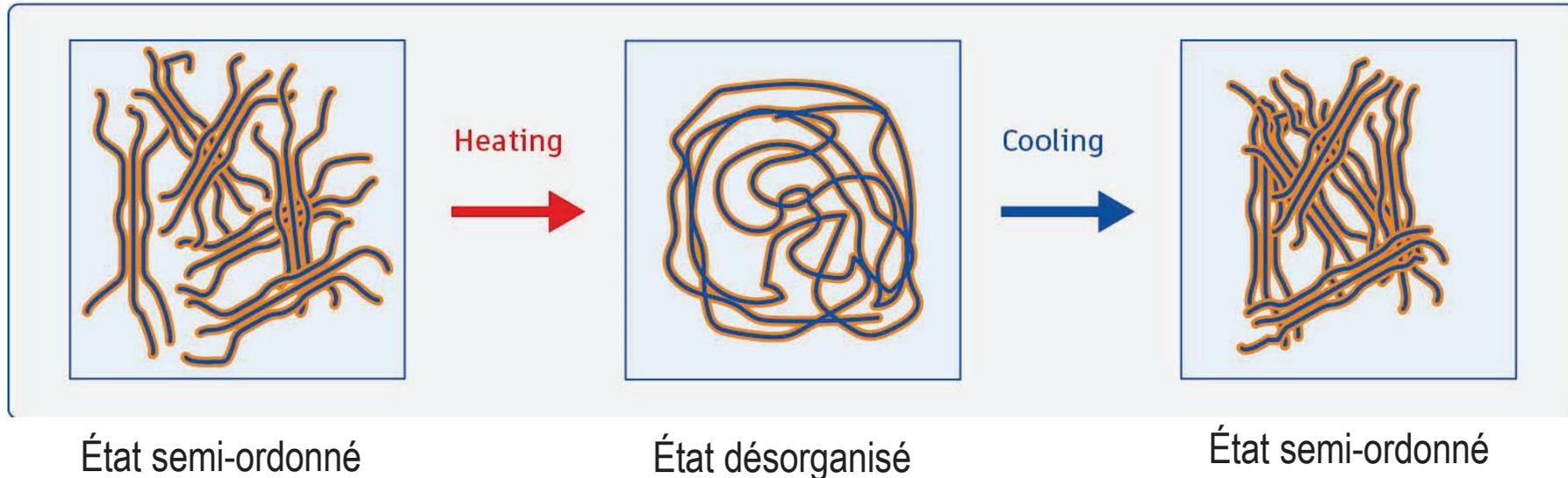
# Morphologie des polymères semi-cristallins: sphérolites



Sphérolites de polyhydroxybutyrate observés en microscopie à lumière polarisée



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



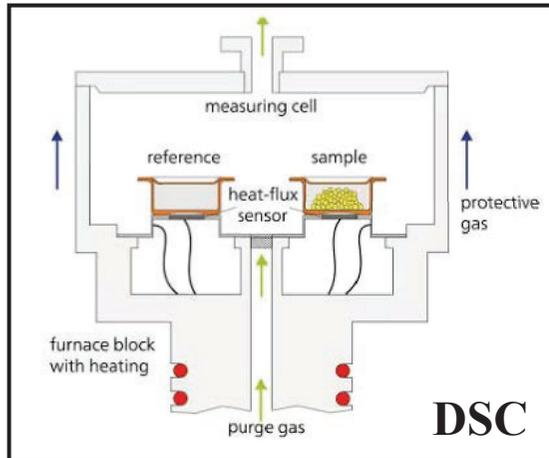
<i>Material</i>	<i>Glass Transition Temperature [°C (°F)]</i>	<i>Melting Temperature [°C (°F)]</i>
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
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'

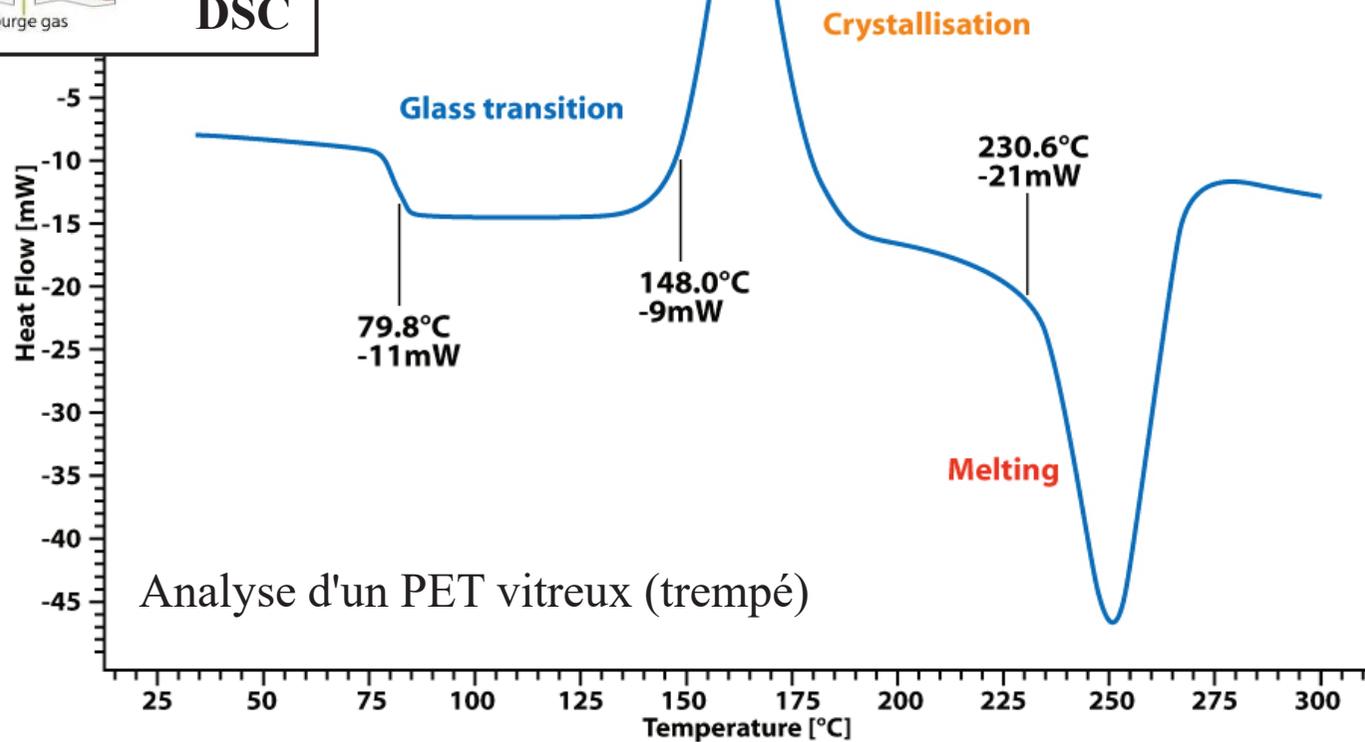
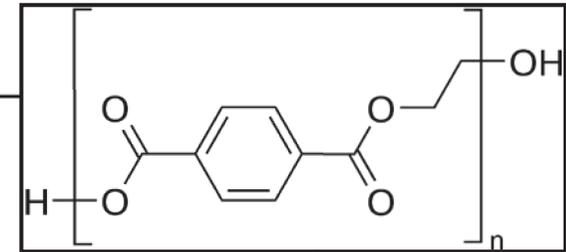
$T_G$  et  $T_M$  augmentent avec la complexité des polymères

# Caractérisation thermique des polymères

## Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)



Polyéthylène téréphtalate



# Caractérisation structurale des polymères

## Diffraction des RX

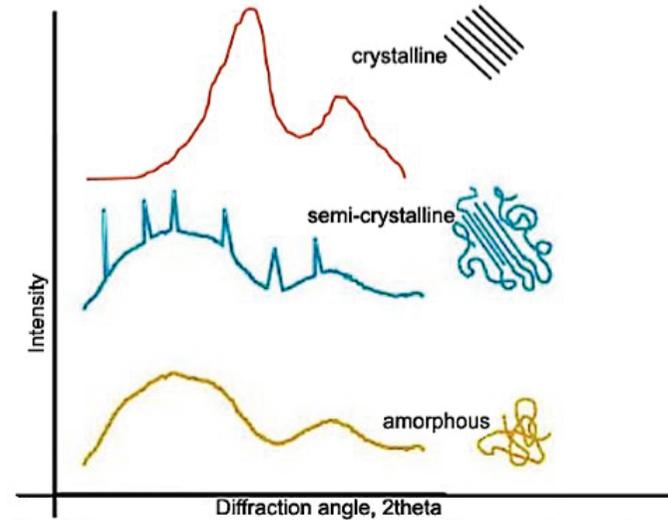
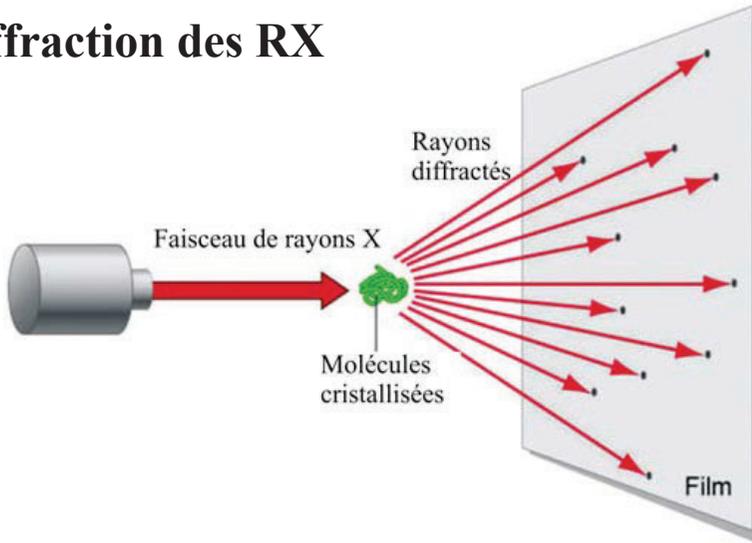
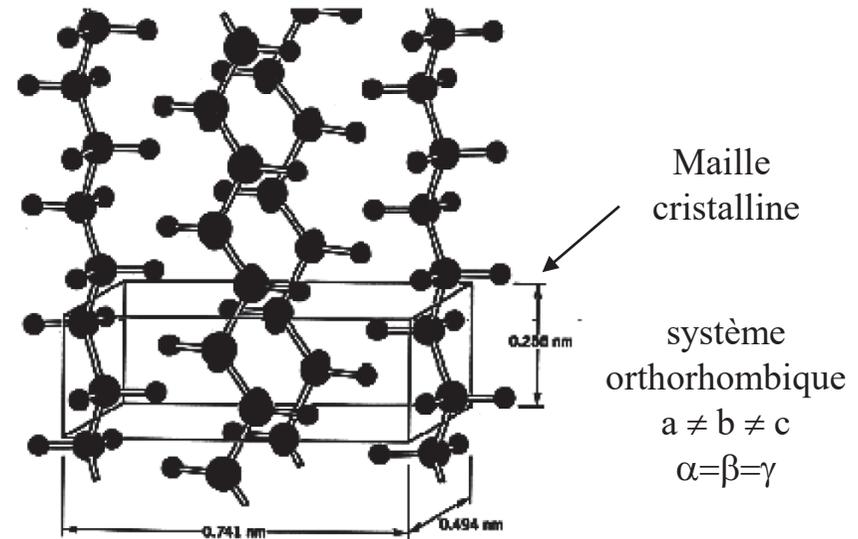
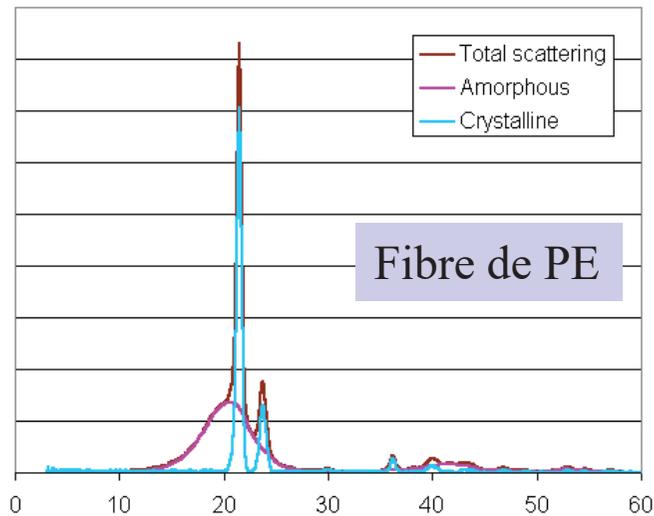
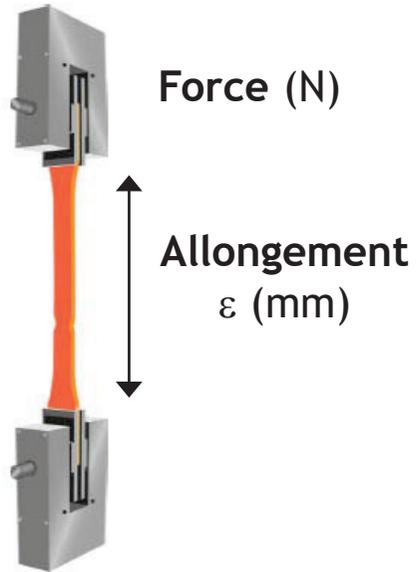


Fig: XRD spectrum of crystalline, semi-crystalline, amorphous polymer

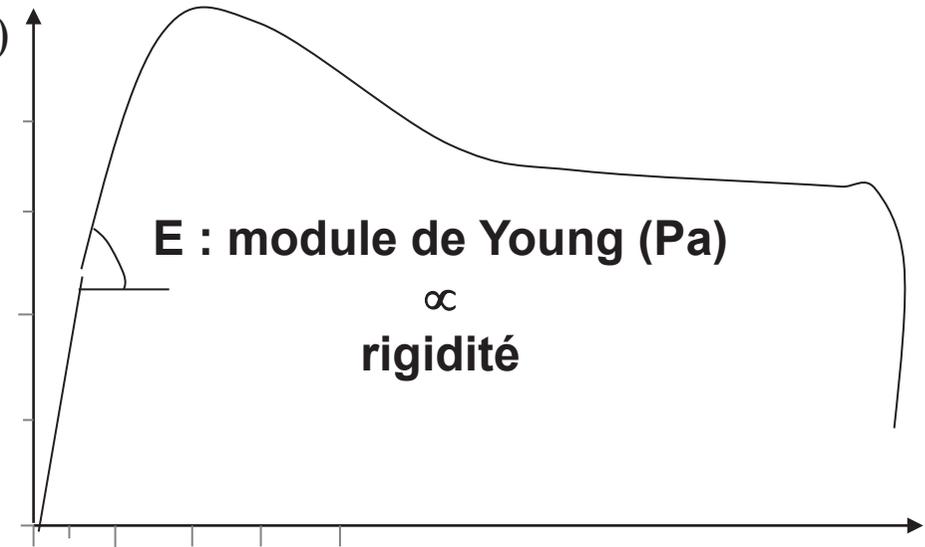


# Caractérisation mécanique des polymères

## Test de traction



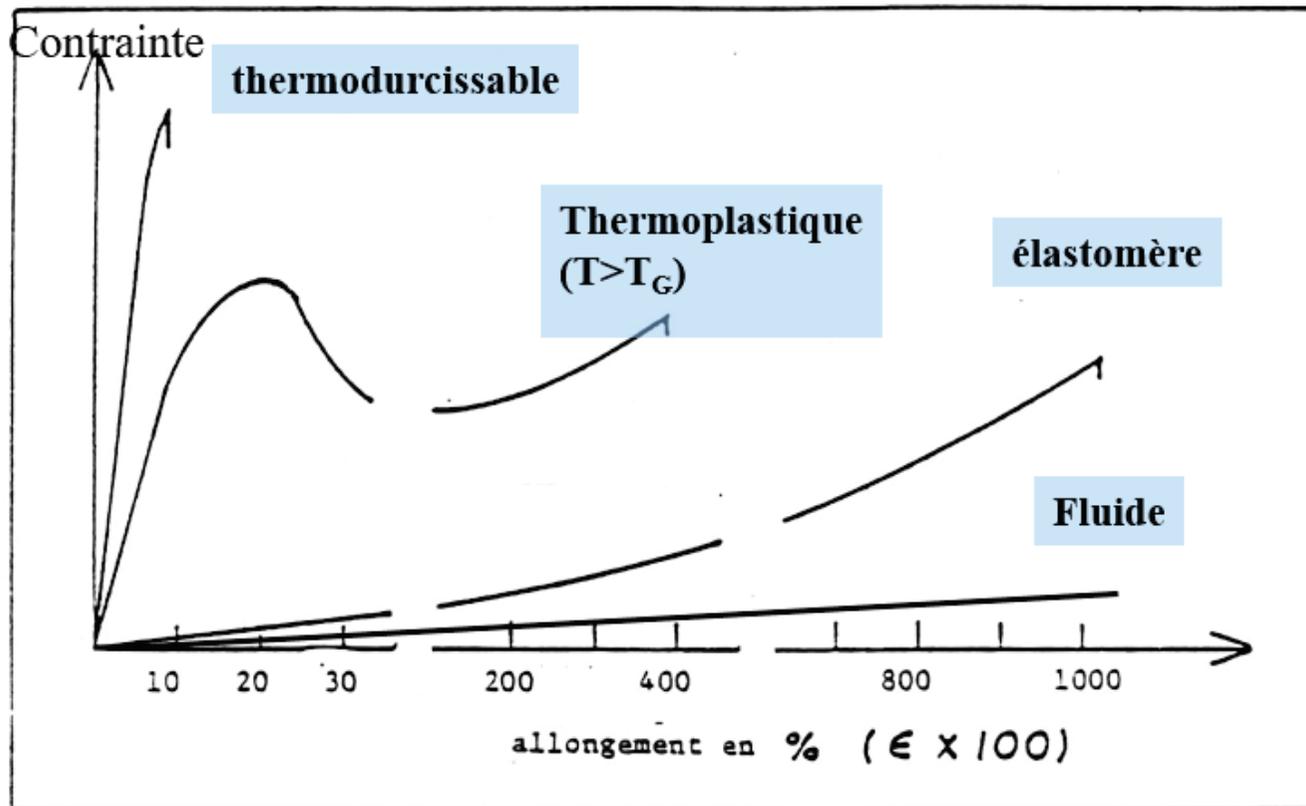
Force/section  
(Pa)



Allongement  
 $(\varepsilon - \varepsilon_0) / \varepsilon_0$



# Caractérisation mécanique des polymères

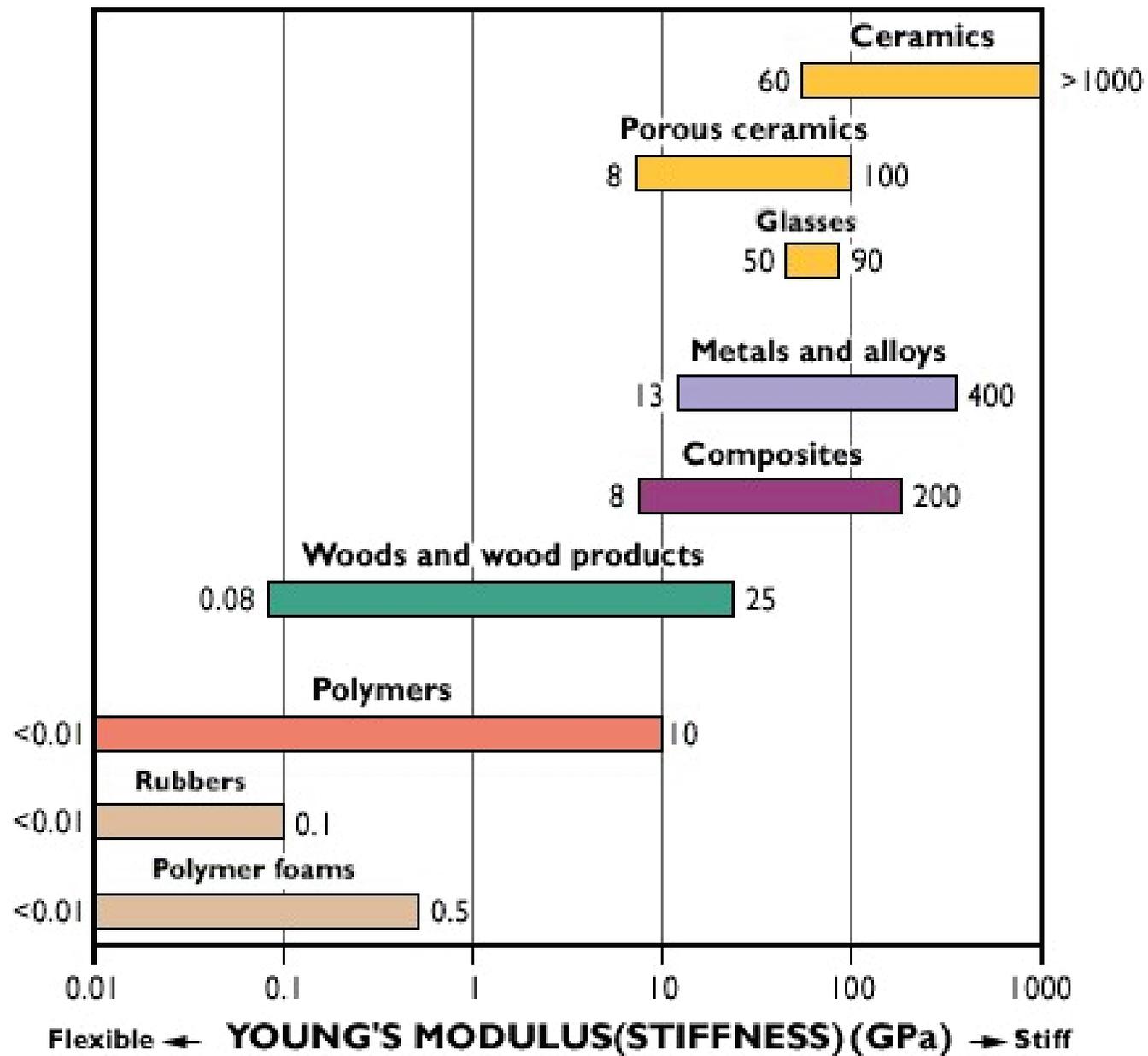


**Contrainte  $\sigma$**  :  $\sigma = F/S$  ( $N/m^2 = Pa$ )

**Allongement  $\varepsilon$**  :  $\varepsilon = \Delta l/l_0$  (%)

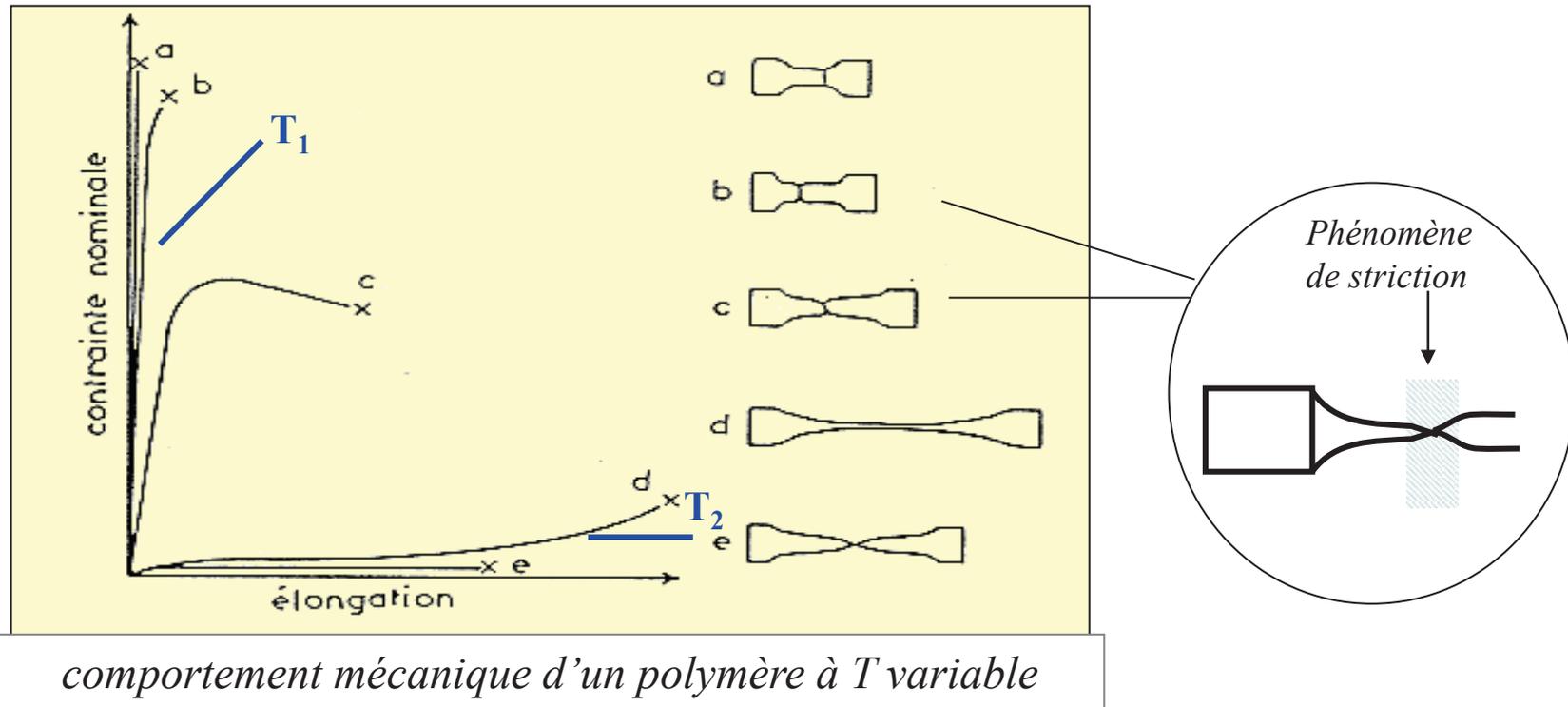
**Module d'Young  $E$**  :  $E = \sigma / \varepsilon$  ou ( $E = d\sigma / d\varepsilon$ )

# Module de Young des principaux matériaux



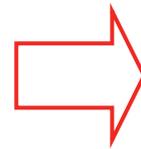
# Comportements Mécaniques d'un Polymère en fonction de T

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



Trois domaines :

- . Solide rigide (a,b)
- . Solide plastique ou caoutchouteux (c,d)
- . Fluide (e)



T de changement de comportement

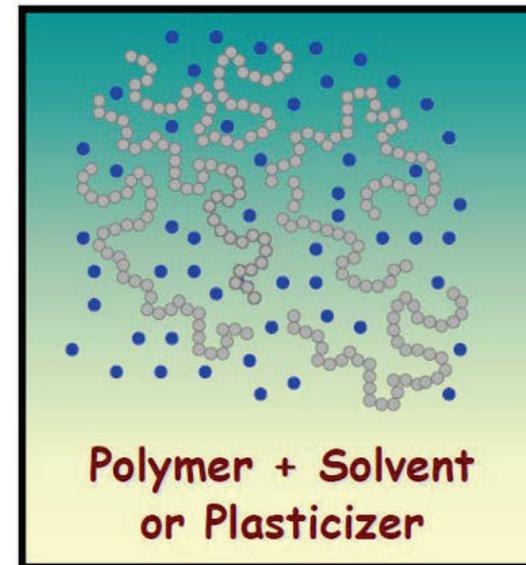
Transitions de phase  
 $T_1 ; T_2$

# 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  $h\nu$  ou de  $\Delta$ , 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 +  
beaucoup de plastifiants !

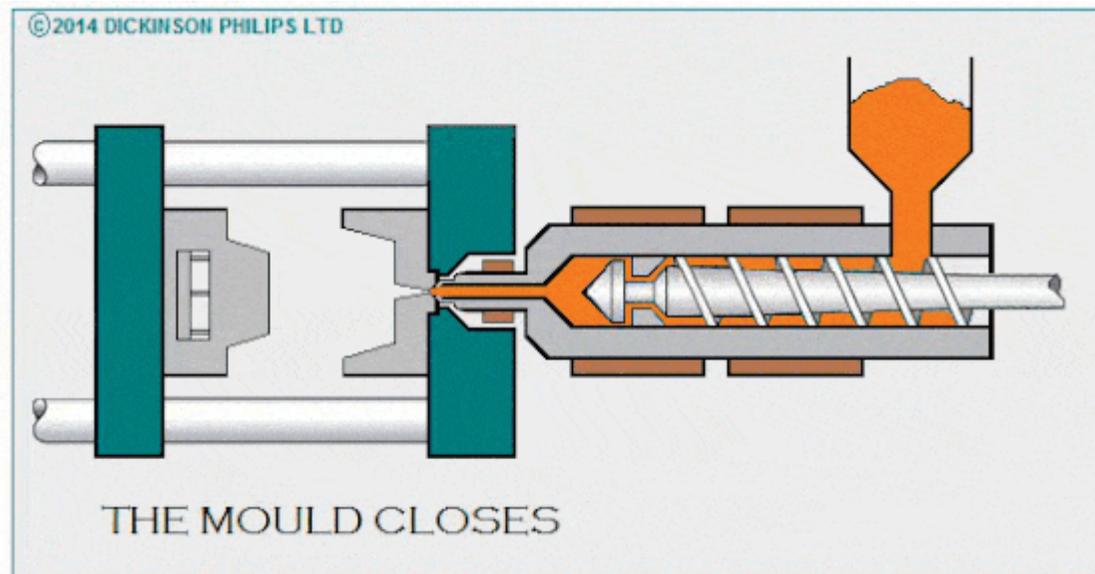
# Mise en œuvre des thermoplastiques

---

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 !

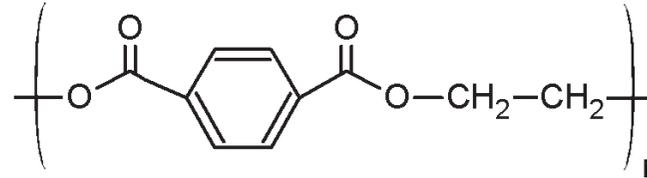


Moulage par injection

# Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

## DACRON (1950)

Polytéréphtalate d'éthylène (PET)



famille des  
polyesters

Structure rigide

$M \sim 20\,000$  g/mol

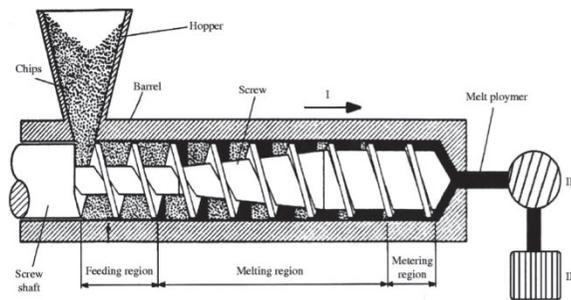
Semi-cristallin (30-40%)

$T_G = 67-127^\circ\text{C}$

$T_M = 245-255^\circ\text{C}$

Module de Young: 2.2 – 3.5 GPa

## Extrusion de fibres



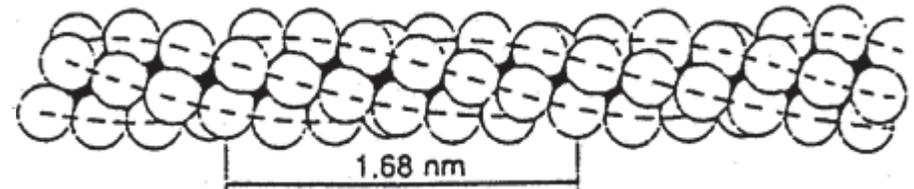
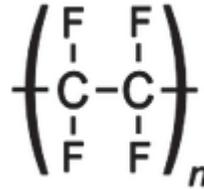
Source: Tadmor and Klein (1970)



# Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

## PTFE

Polytétrafluorure d'éthylène



Structure rigide

Chimiquement inerte

Semi-cristallin (30-40%)

$M > 10^5$  g/mol

$T_G = 20-22^\circ\text{C}$

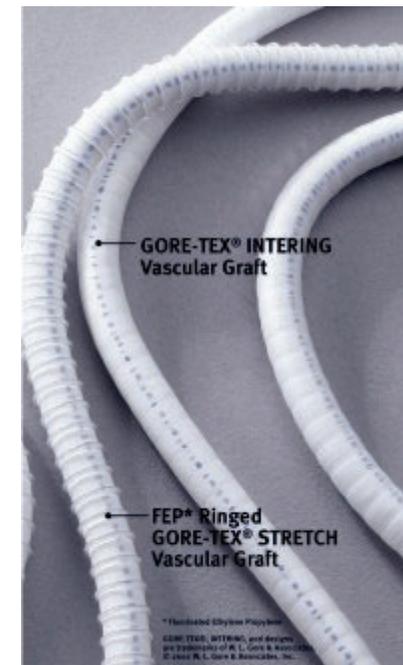
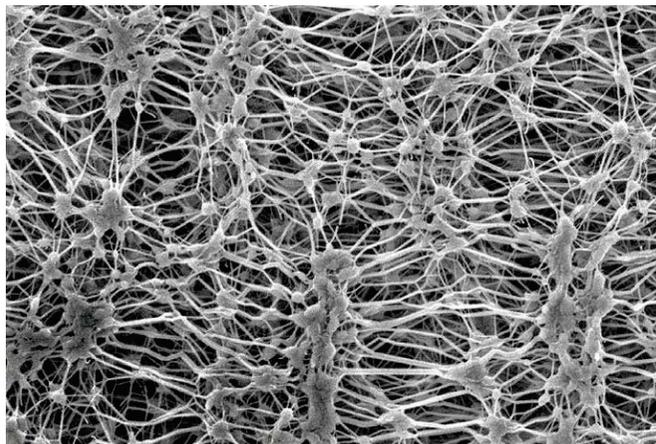
$T_M = 322-327^\circ\text{C}$

Module de Young: 0.3-0.7 GPa

## ePTFE (GORE-TEX)

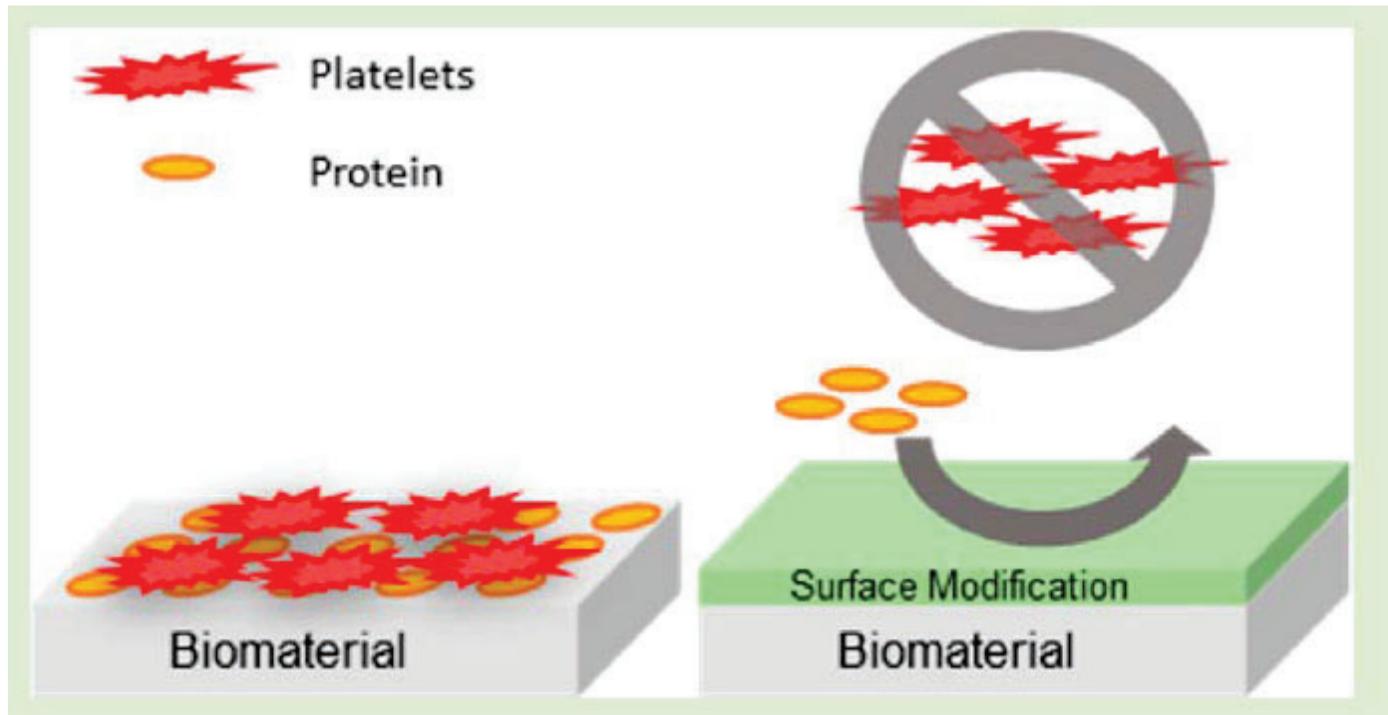
Polytétrafluorure d'éthylène expansé

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

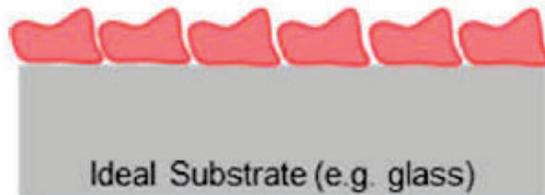
Non-adhesion:  
Protein  
(i.e. Albumin)



Hydrophilic Polymers:  
> Neutral (i.e. PEO)  
> Zwitterions

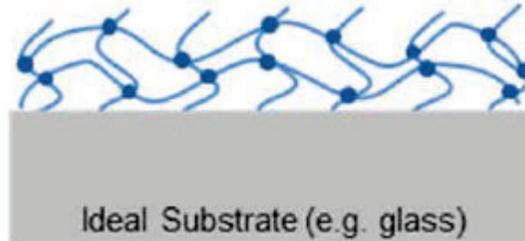


Hydrophilic Polymers:  
> Neutral (i.e. PEO)  
> Zwitterions



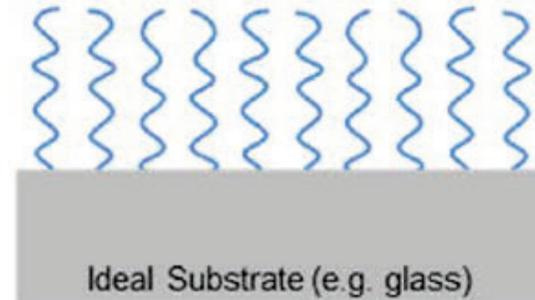
Ideal Substrate (e.g. glass)

**a) Physical adsorption**



Ideal Substrate (e.g. glass)

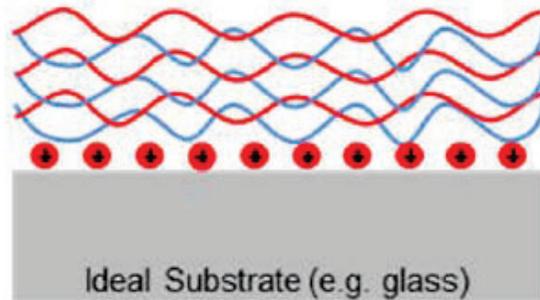
**b) Hydrogel Network**



Ideal Substrate (e.g. glass)

**c) Surface grafted polymer brushes**

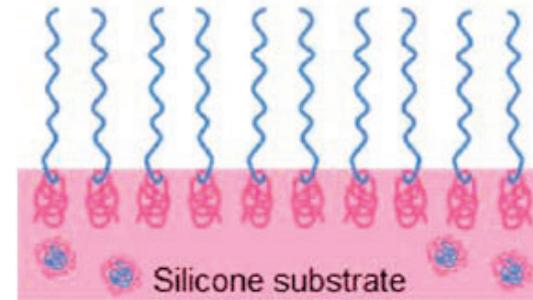
Polyanion:   
Polycation: 



Ideal Substrate (e.g. glass)

**d) Layer-by-layer assembly**

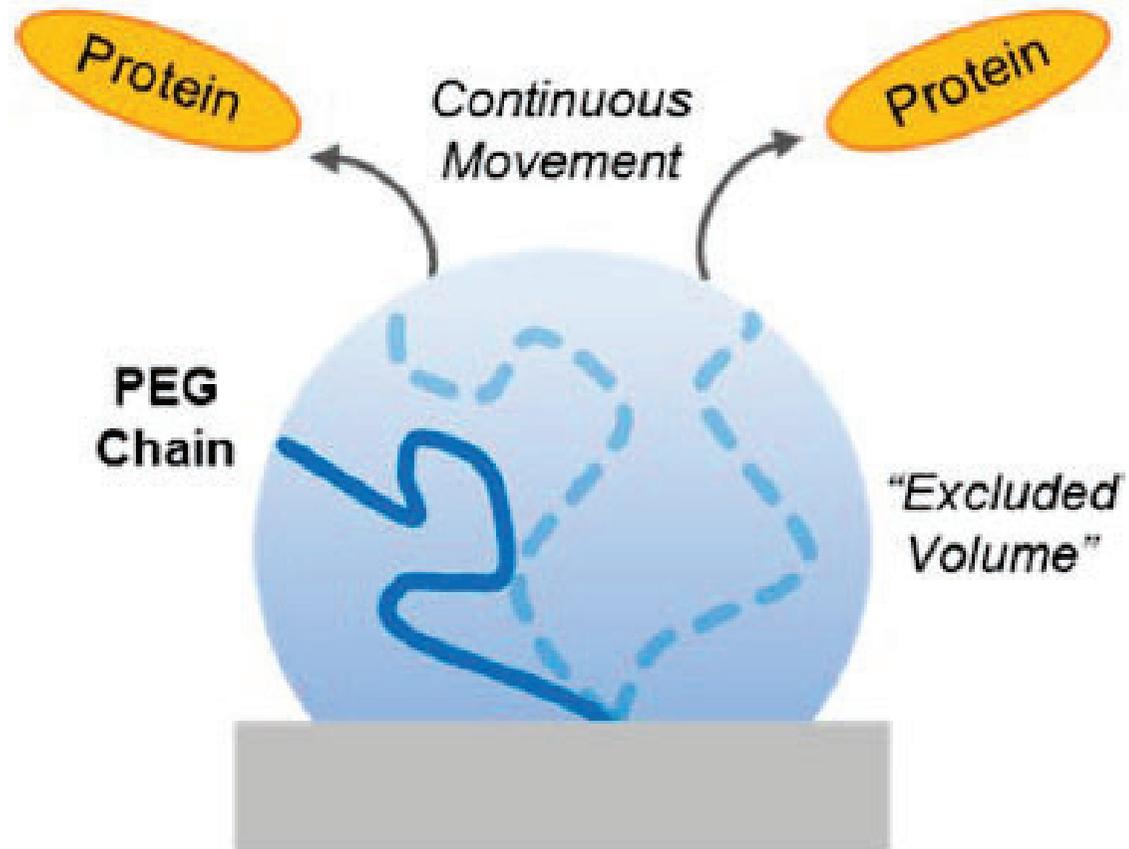
Amphiphile: 



Silicone substrate

**e) Surface modifying additives**

# PEGylation des surfaces



FIN