

Introduction aux polymères

Adèle Gapin

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)
Université de Bordeaux
Allée Geoffroy Saint Hilaire, Bâtiment B8
adèle.gapin@u-bordeaux.fr



Plan du cours

1. Structures et propriétés des polymères
2. Classement des polymères
3. Synthèse des polymères
4. Morphologie des polymères
5. Formulation et mise en œuvre
6. Applications

Structure et propriétés des polymères

Introduction : les polymères ne sont pas uniquement des 'plastiques'



fibres textiles



vêtements de pluie



baskets



additif papier et carton



peintures et colles



additif huile moteur



produits alimentaires

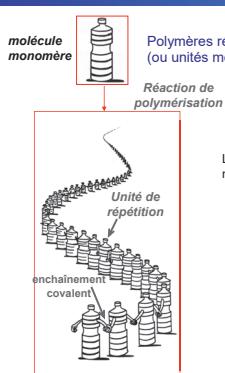


cosmétique

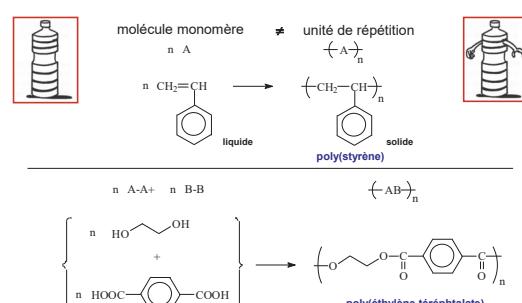


médicaments

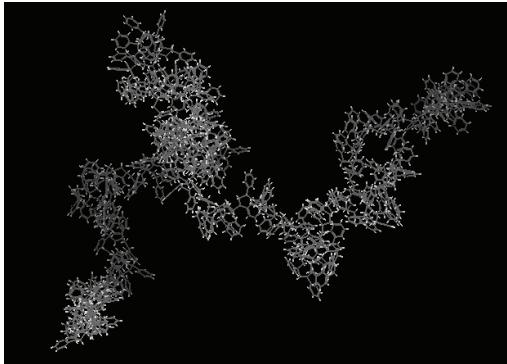
Définition des polymères



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_n

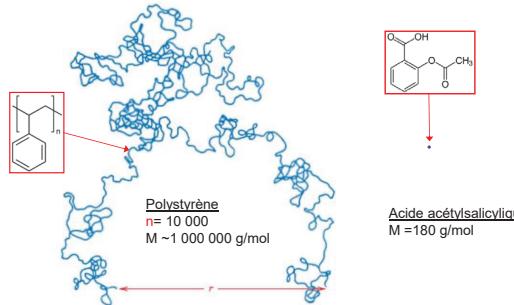


A quoi ressemble un polymère ?

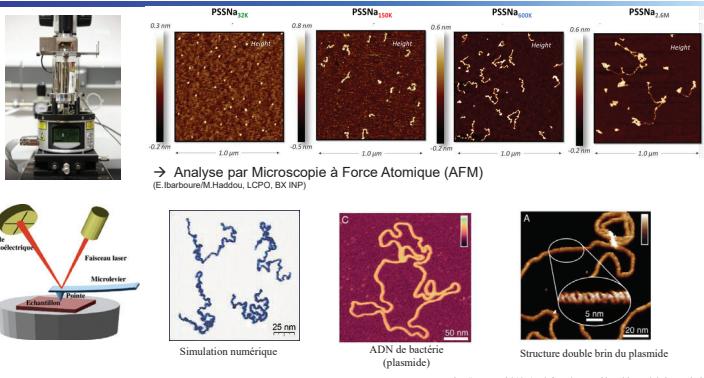


Simulation d'une (petite) chaîne de polystyrène de 240 motifs

Les polymères sont de (très) grandes molécules

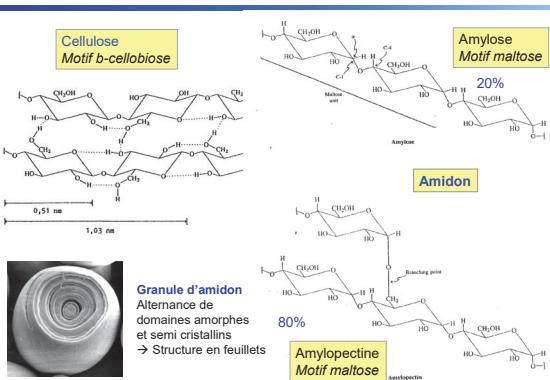


Visualisation des chaînes individuelles de polymère

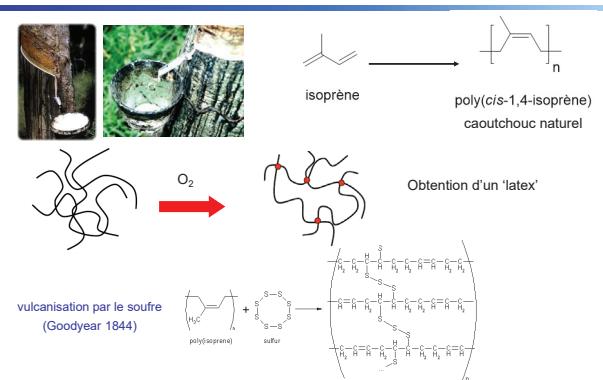


Classement des polymères

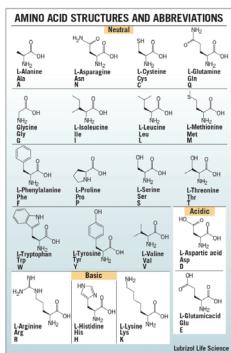
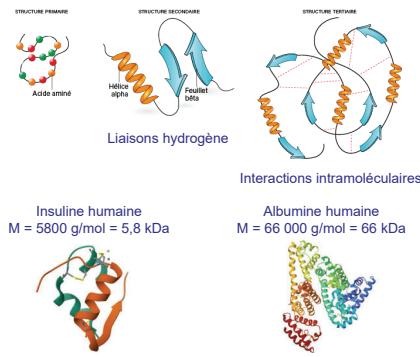
Polymères naturels : cellulose et amidon



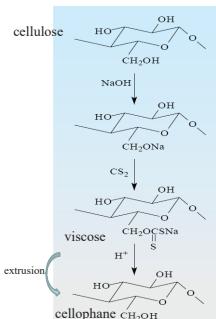
Polymères naturels : caoutchouc naturel



Polymères naturels : les protéines

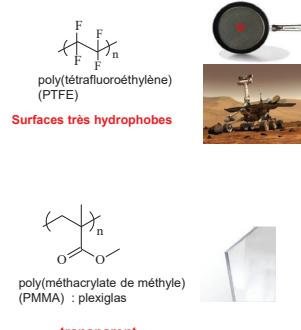
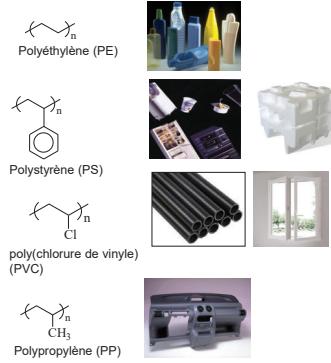


Polymères artificiels : viscose et cellophane (à partir de la cellulose)



Jacques Brandenberger (1908)

Polymères synthétiques : issus d'une réaction de polymérisation

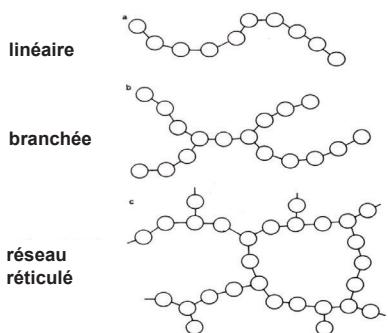


Un peu d'histoire sur les polymères

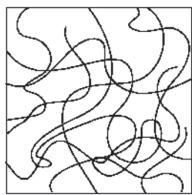
- Si nous ne considérons que les matières plastiques artificielles ou synthétiques, la date de leur apparition peut être précisée à 1885. C'est à ce moment en effet que les frères Hyatt inventèrent le Celluloid.
 - Vint ensuite, au début du siècle, la Galalithe.
 - Ces deux premiers plastiques dérivent de substances naturelles : la **cellulose** pour le **Celluloid**, 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 structurelle sur les propriétés des macromolécules. Elle a permis la découverte de nouvelles matières aux propriétés physiques et mécaniques remarquables.

Synthèse des polymères

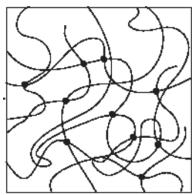
Les 3 principales architectures des chaînes polymères



Influence de l'architecture sur les propriétés



Polymerne linéaire



Réseau polymère (3D)

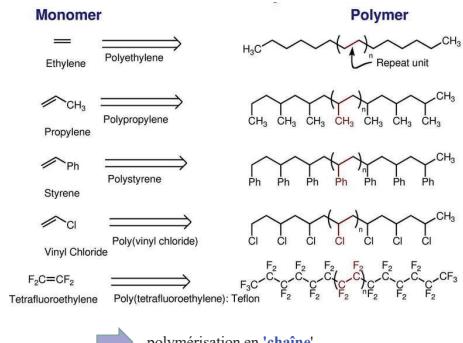
MATERIAUX **TERMOPLASTIQUES** (les PLUS COURANTS)

MATERIAUX **TERMODURCISSEABLES** (ou ELASTOMERES)

Matière qui se ramollie (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.

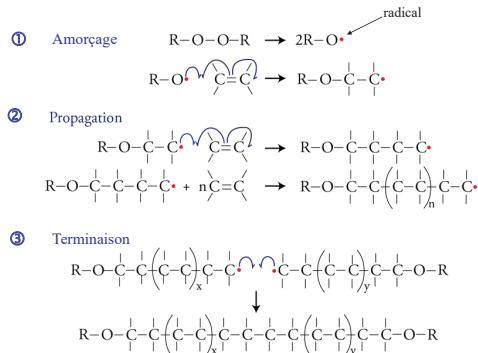
Matière plastique **INSOLUBLE** et **INFUSIBLE** à cause de leur structure tridimensionnelle. Ces matériaux ne sont pas recyclables !

Comment sont synthétisés les polymères LINEAIRES ?

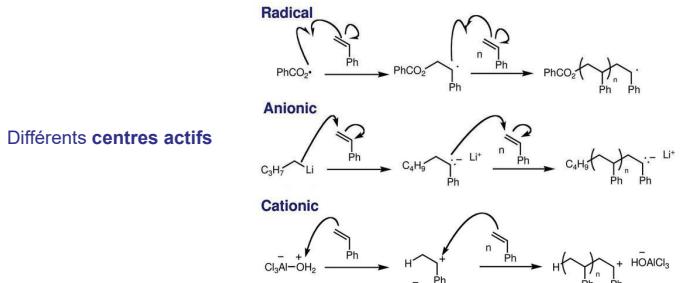


→ polymérisation en 'chaîne'

Exemple de polymérisation en chaîne : la polymérisation RADICALAIRE



3 types de polymérisation en chaîne ('chain-growth polymerization')



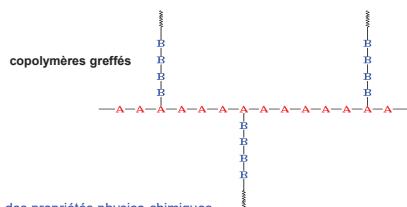
Masse molaire : jusqu'à plusieurs millions de g/mol ! ($N > 10000$)

Copolymères

—A—A—B—A—B—B—A—B—A—B—B—B—A— copolymères statistiques

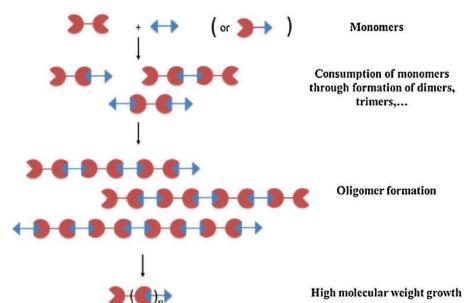
—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B— copolymères alternés

—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B— copolymères à blocs



Très grande variété des propriétés physico-chimiques

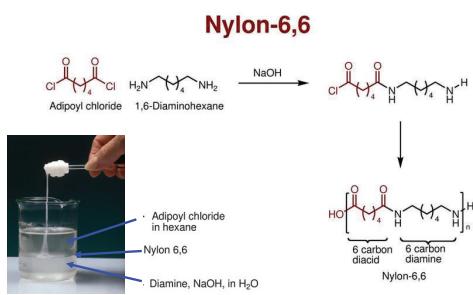
Polymères linéaires : La polymérisation par étapes ('step growth polymerization')



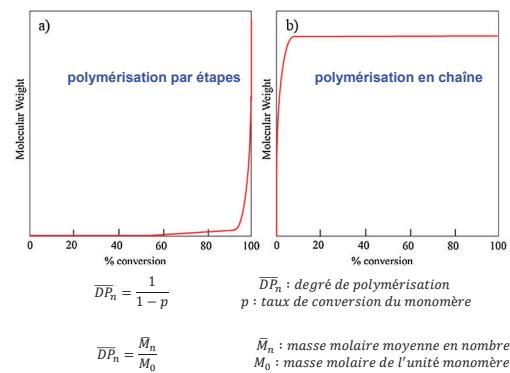
Exemple de polymérisation par étapes



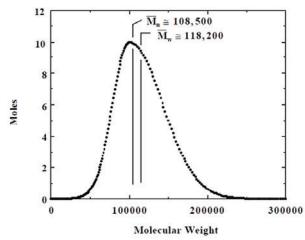
Wallace H. Carothers



Masse molaire et conversion du monomère



Masse molaire moyenne des polymères et dispersité



Masse molaire moyenne en nombre

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

N_i : nombre de macromolécules
 M_i : masse de chaque espèce i

Masse molaire moyenne en masse

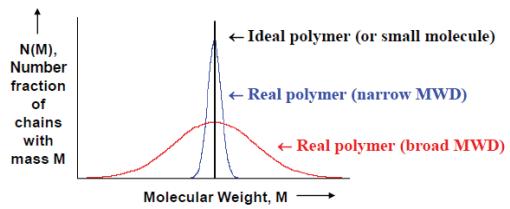
$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

w_i : fractions massiques de chaque espèce i
 M_i : masse de chaque espèce i

Dispersité

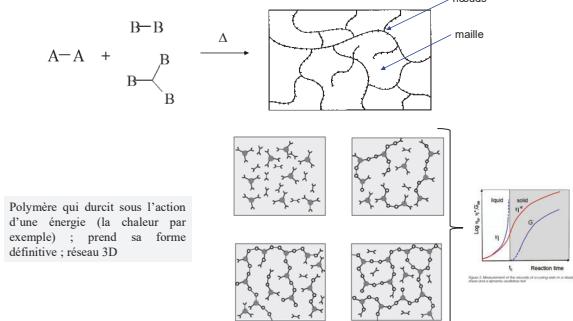
$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Masse molaire moyenne des polymères et dispersité

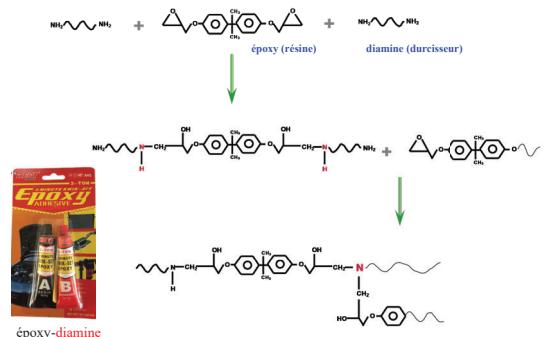


Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

① Thermodurcissables

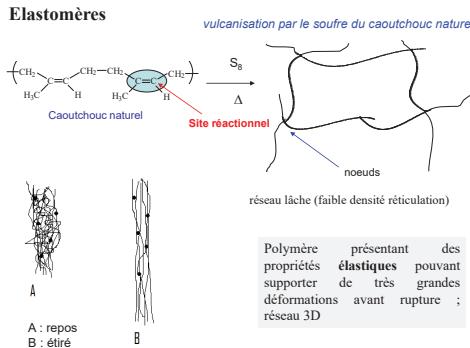


Thermodurcissables : colle époxy



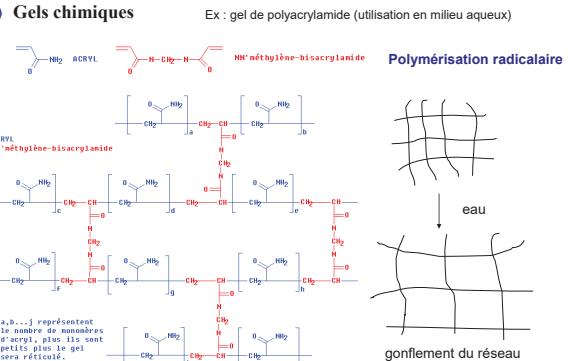
Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

② Elastomères



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

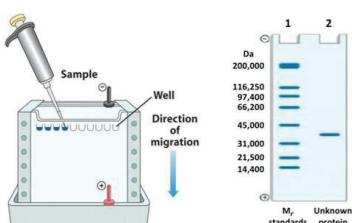
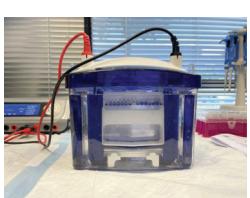
③ Gels chimiques



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

Application des gels chimiques : séparation d'un mélange d'acides nucléiques

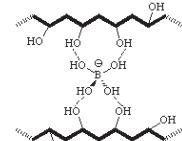
Électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium = SDS-PAGE



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

④ Gels physiques

Ex : le 'slime' : alcool polyvinyle + tétraborate de sodium (borax)

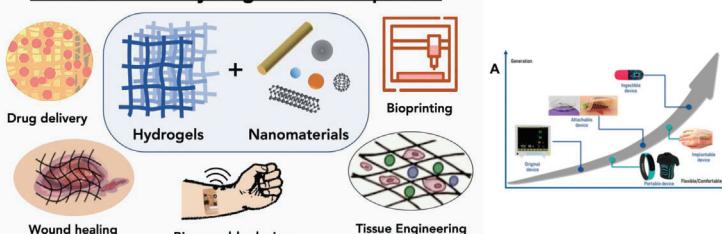


- Il casse net lorsqu'on le brusque, mais coule très lentement lorsqu'on le suspend.
- Il peut s'étirer sur plusieurs mètres sous son propre poids.
- Deux morceaux de Slime® peuvent fusionner lorsqu'on les mélange.
- Posé sur une surface lisse, le Slime® s'étale en forme de flaque circulaire.
- Déposé dans un récipient, il en prend lentement la forme.

Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

Application des hydrogels en médecine

Multifunctional Hydrogel Nanocomposites

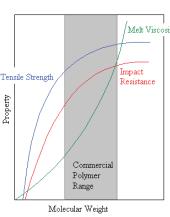


Morphologie des polymères

LA propriété essentielle des matériaux polymères ...



...est l'enchevêtrement des chaînes.

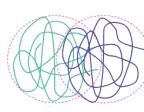


Masse (molaire) critique d'enchevêtrement

L'enchevêtrement régit les propriétés d'écoulement du polymère

Etat enchevêtré quand M polymère > M_c (masse critique)

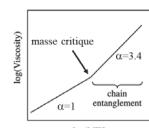
La masse critique est reliée à la rigidité de la chaîne de polymère



Viscosité intrinsèque $[\eta]$

$$[\eta] = KM_v^\alpha$$

Relation de Mark-Houwink-Sakurada



Exemples de valeurs de M_c
 Polyéthylène 3500 g/mol
 Polyméthacrylate de méthyle 29500 g/mol
 Polydiméthylsiloxane 24500 g/mol
 Polyacrylate de vinyle 24500 g/mol
 Polystyrène 31200 g/mol

K et α varient en fonction du couple solvant/polymère :
 $\alpha = 0.5 \rightarrow$ solvant idéal (conditions théta)
 $\alpha = 1 \rightarrow$ bon solvant mais non idéal
 $\alpha > 1 \rightarrow$ particule semi-rigide ou rigide

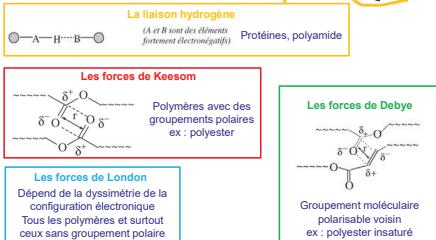
Cohésion dans les matériaux polymères

La cohésion dépend de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires

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

Force	Model	Basic	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Covalent		Nuclei-shared e- par	150-1000	H-H
Nonbonding (intermolecular)		Ion-charge-dipole charge	40-800	Na...O ²⁻
		Polar bond to H- dipole (H-EN or N, O, F)	10-40	H-...O-Cl
Dipole-dipole		Dipole charges	5-25	H-O-H
Ion-induced dipole		Ion charge-polarizable e- cloud	3-15	PF ³⁺ ...O ₂ ⁻
Dipole-induced dipole		Dipole charge-polarizable e- cloud	2-10	H-O-C=C
Dispersion (London)		Polarizable e- cloud	0.05-40	F-F-F-F

Interactions faibles mais nombreuses !



Conformation des chaînes et morphologie

conformation statistique → Amorphe

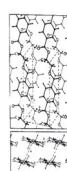
pelote statistique



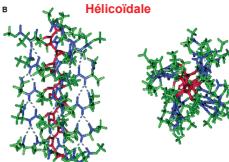
Absence de régularité des enchaînements ou de la configuration
= Désordre maximal

conformation régulière → Cristallin

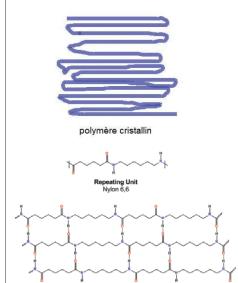
plaïnaire



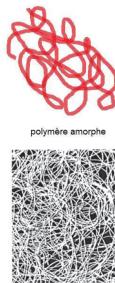
B Hélicoïdale



Morphologie des polymères *thermoplastiques* (linéaires)

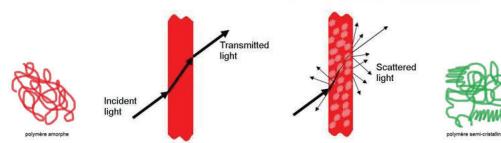


Structure ordonnée
Hautes propriétés mécaniques

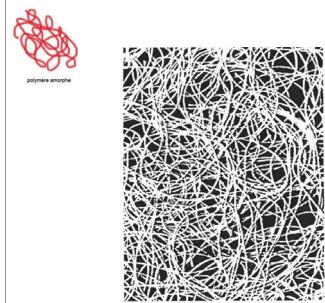


Mélange de parties amorphes et de parties cristallines

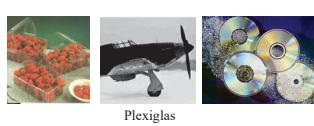
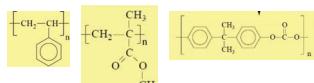
Morphologie des polymères *thermoplastiques*



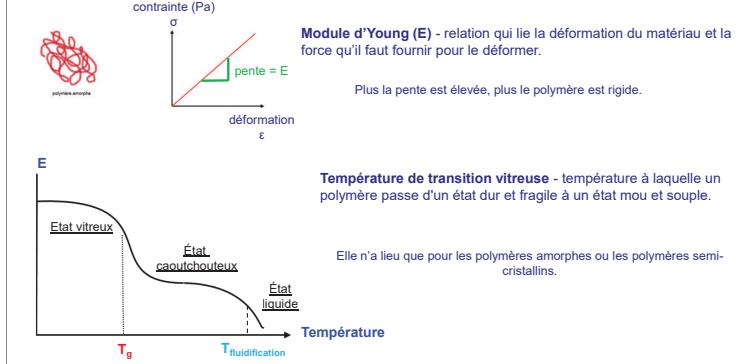
Polymères amorphes



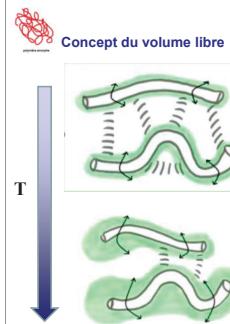
- Polystyrène
- Polyméthacrylate de méthyle
- Polycarbonate
- ...



Polymères amorphes : la température de transition vitreuse (T_g)



Polymères amorphes : la température de transition vitreuse (T_g)



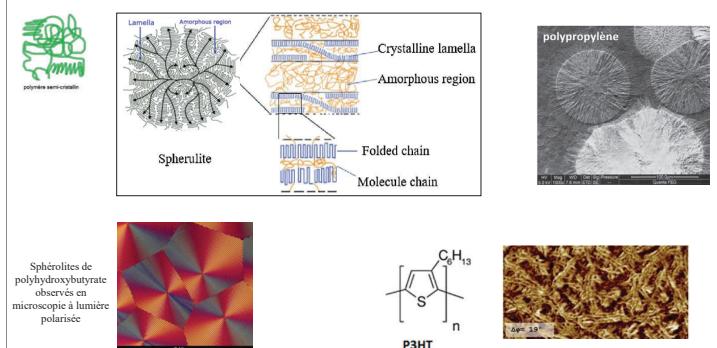
La T_g reflète la mobilité de la chaîne principale et des chaînes en dérivation. Elle est liée :

- à la **flexibilité** des liaisons des chaînes.
- au **volume libre** qui reflète la place entre les chaînes.

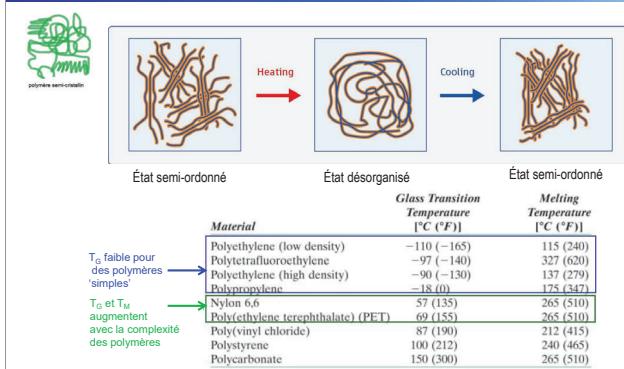
Le volume libre **augmente avec la température** : l'amplitude des oscillations augmente.

Plus il y a de volume libre et plus la T_g est basse.

Morphologie des polymères semi-cristallins



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



Caractérisation thermique des polymères

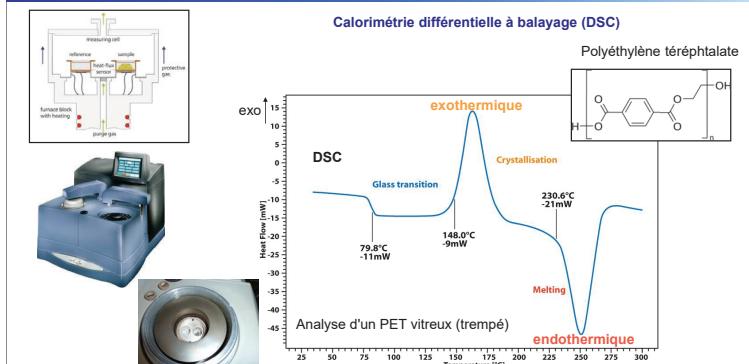
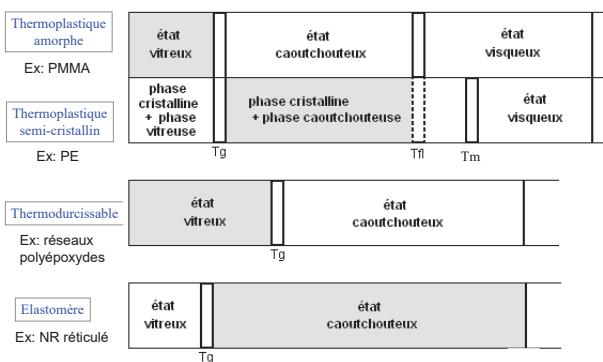
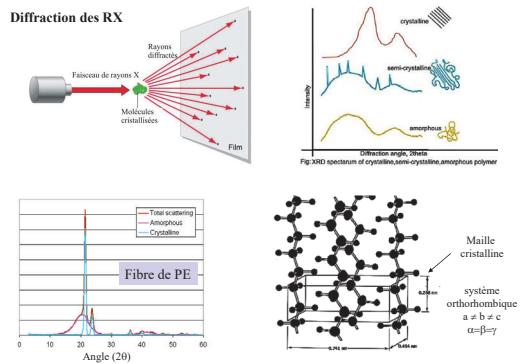


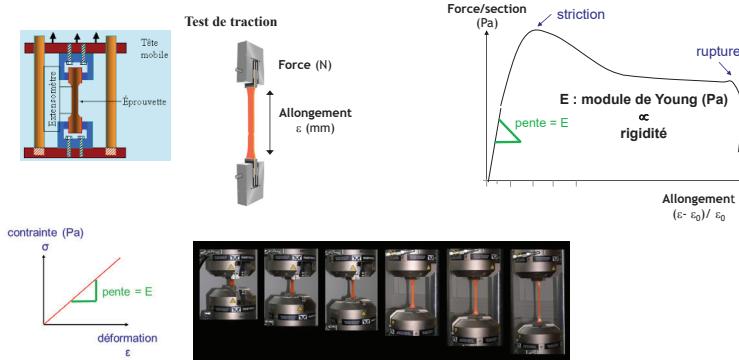
Diagramme d'état des polymères



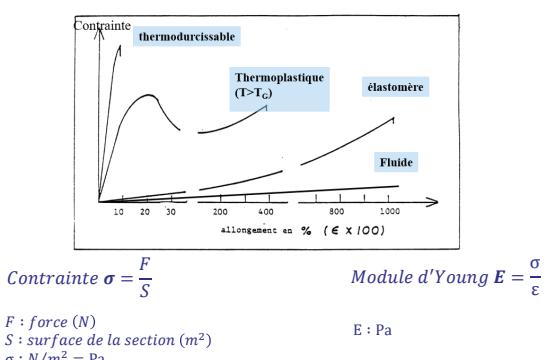
Caractérisation structurale des polymères



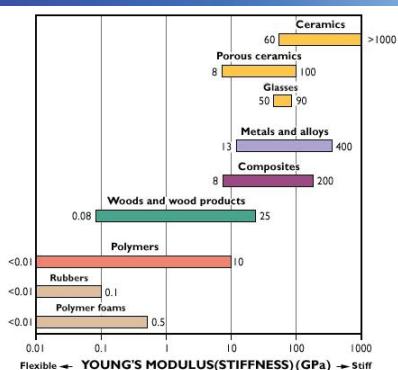
Caractérisation mécanique des polymères



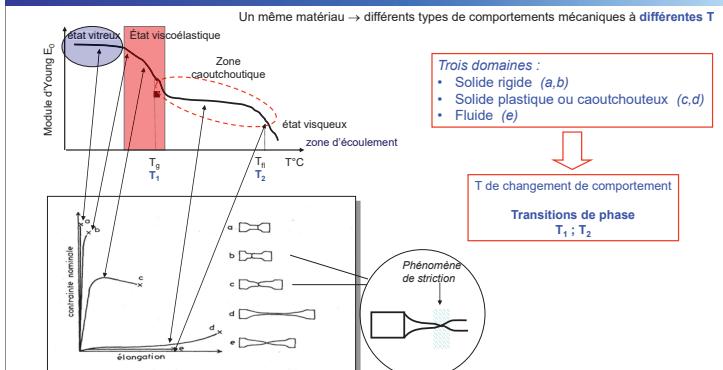
Caractérisation mécanique des polymères



Module de Young des principaux matériaux



Comportements Mécaniques d'un Polymère en fonction de T

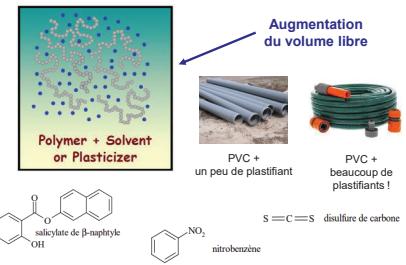


Formulation et mise en œuvre

Principaux Additifs et Charges pour Polymères

- dépasser certaines limitations des polymères (Ex: rendre PVC flexible, obtenir des matériaux résistants au feu...)
- améliorer les conditions de transformation (Ex: lubrifiants...)
- modifier la forme, la fonction et les propriétés mécaniques (Ex: agent gonflant pour mousse, agent de couplage pour adhésion interfaciale entre polymère et charges, ...)

- Antioxydants
- Désactivateurs de métaux
- Stabilisateurs 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

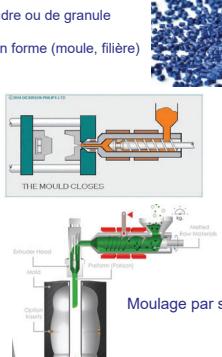
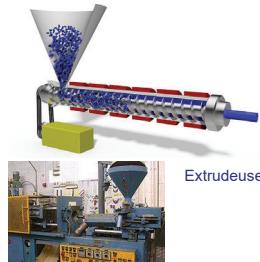


Mise en œuvre des thermoplastiques

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



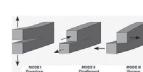
Les polymères...plus que des matériaux!

« Versatilité » des matériaux polymères

Propriétés mécaniques modulables

- **dureté** (densité du réseau, interactions...),
- **ténacité** (interactions moléculaires, rigidité et orientation des chaînes...),
- **élasticité** (caoutchoutique, mobilité des liaisons, faiblesse des interactions, T_g ...),
- **résilience** (mélanges hétérogènes...),
- etc.

Ténacité : résistance aux fissures



Résilience : Capacité à absorber de l'énergie d'un choc en se déformant

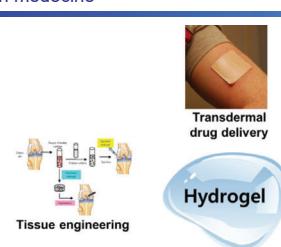


Propriétés inhérentes à la nature polymère :

- transparence,
- isolation thermique,
- plasticité,
- isolation électrique,
- mémoire de forme,
- isolation phonique,
- amphiphilic (amphiphathic),
- conductivité électrique,
- biodégradabilité contrôlée,
- absence de tension de vapeur
- adhésion contrôlée,
- viscosité des solutions,
- solvatation préférentielle,
- pouvoir gélifiant,
- porosité membranaire,
- mesomorphisme,
- processabilité,
- filmabilité,
- etc.

Applications

Les hydrogels en médecine



PEGylation des surfaces

