

Introduction aux polymères

Adèle Gapin

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)

Université de Bordeaux

Allée Geoffroy Saint Hilaire, Bâtiment B8

adele.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

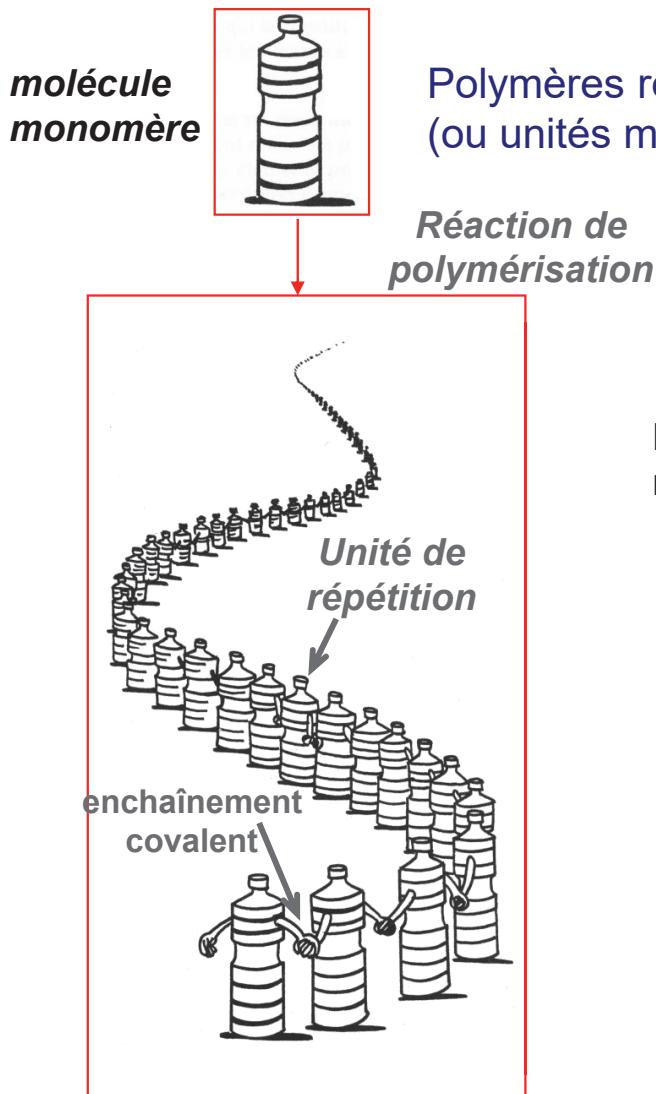


cosmétique



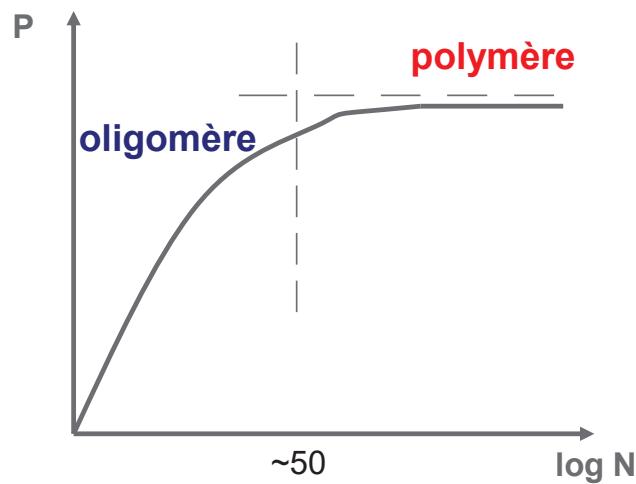
médicaments

Définition des polymères

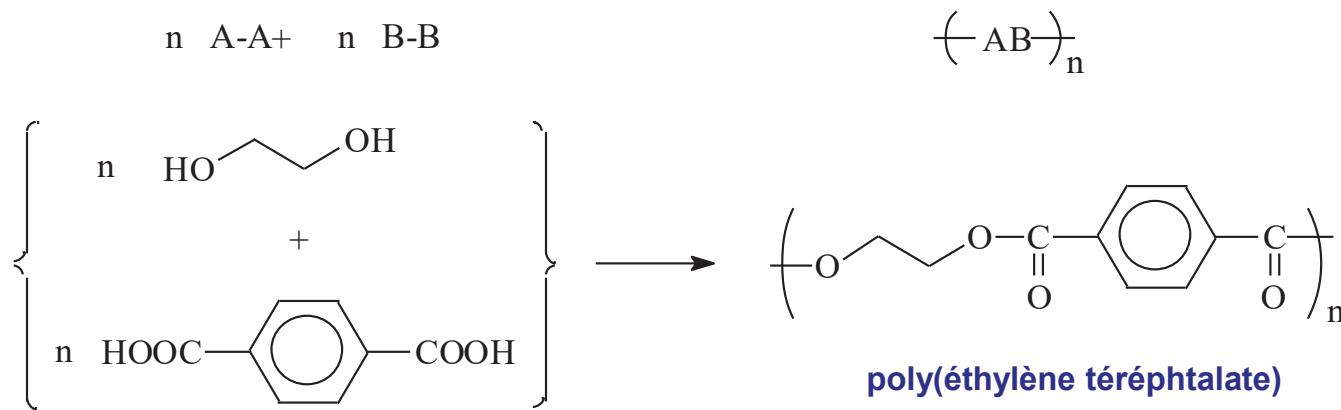
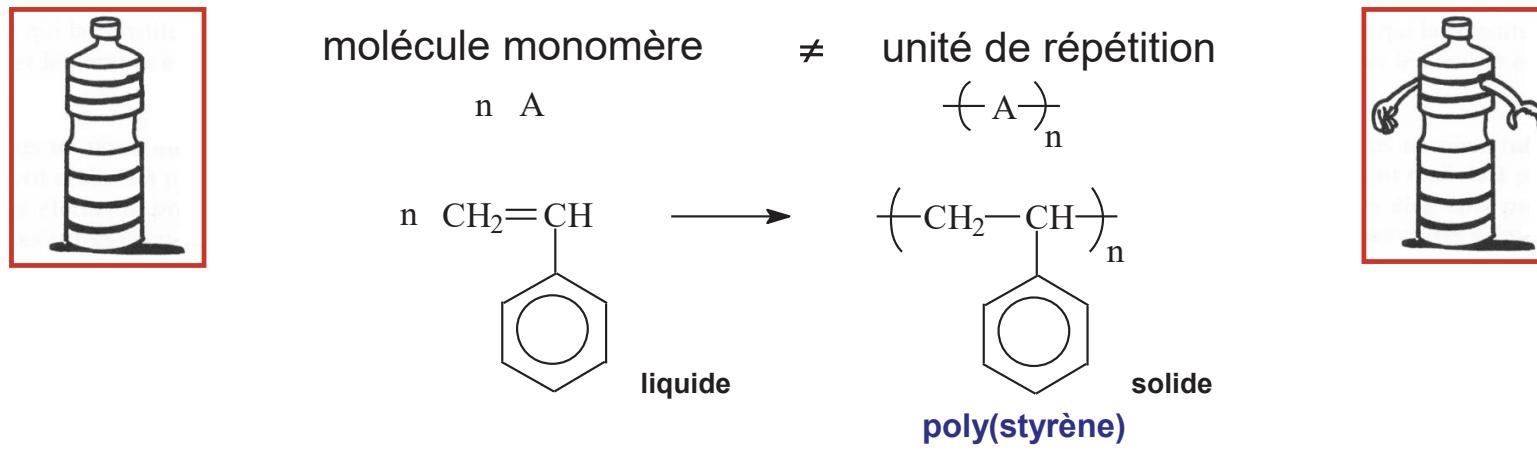


Polymères résultent de *l'enchaînement covalent d'unités répétitives* (ou unités monomères)

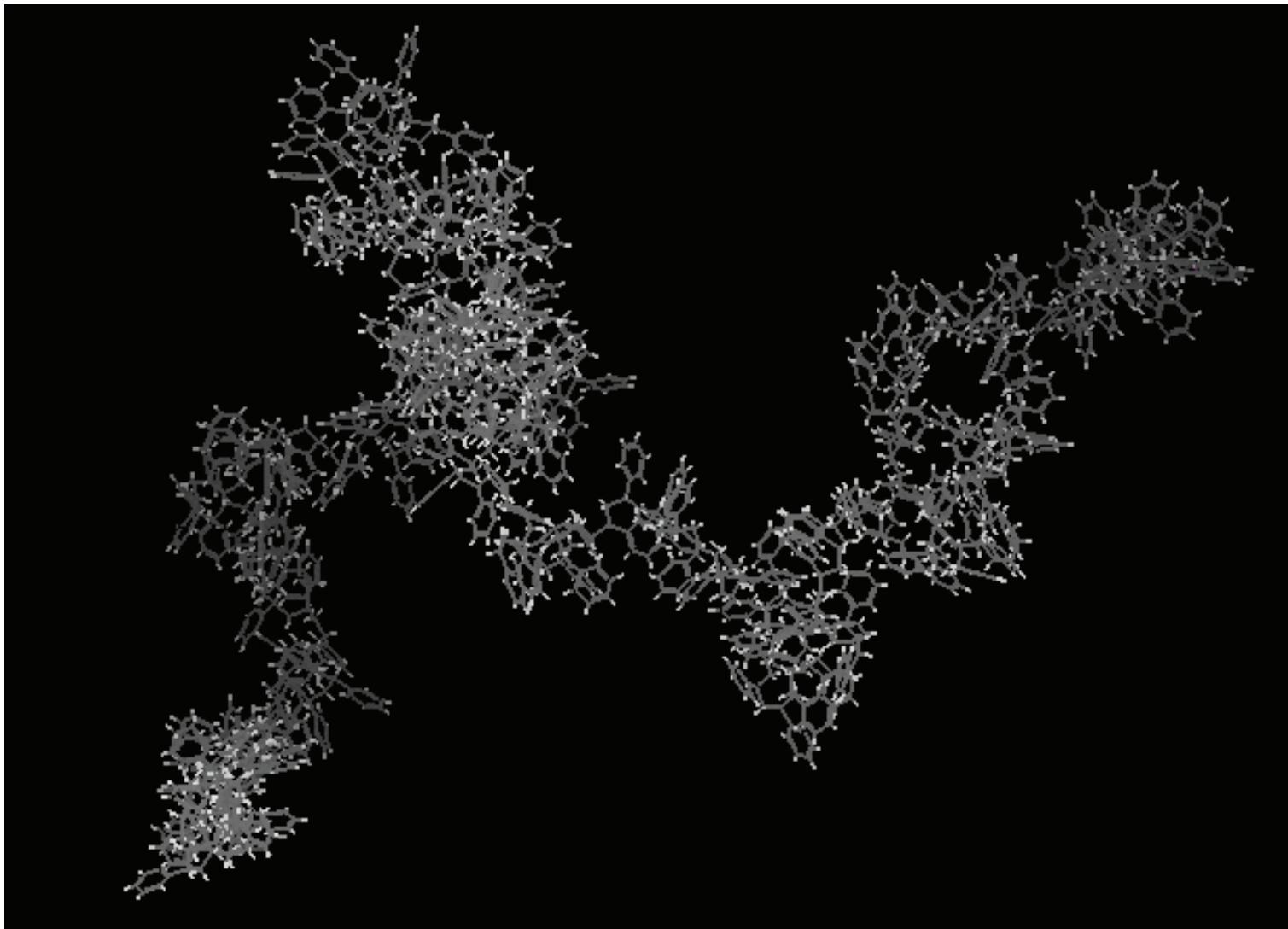
Les propriétés évoluent de façon continue entre les petites molécules et les macromolécules jusqu'au seuil (plateau) polymère.



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_n.

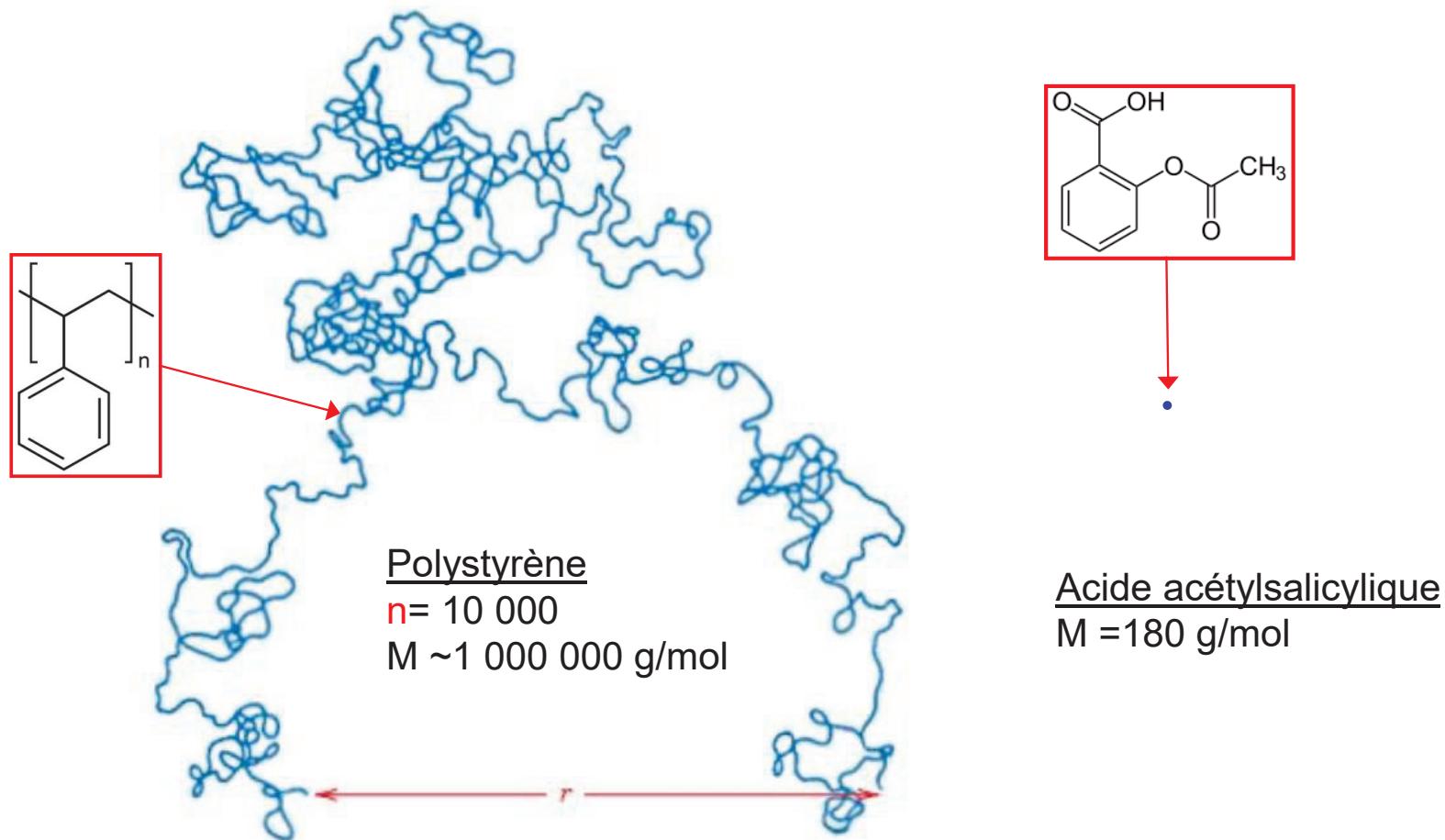


A quoi ressemble un polymère ?

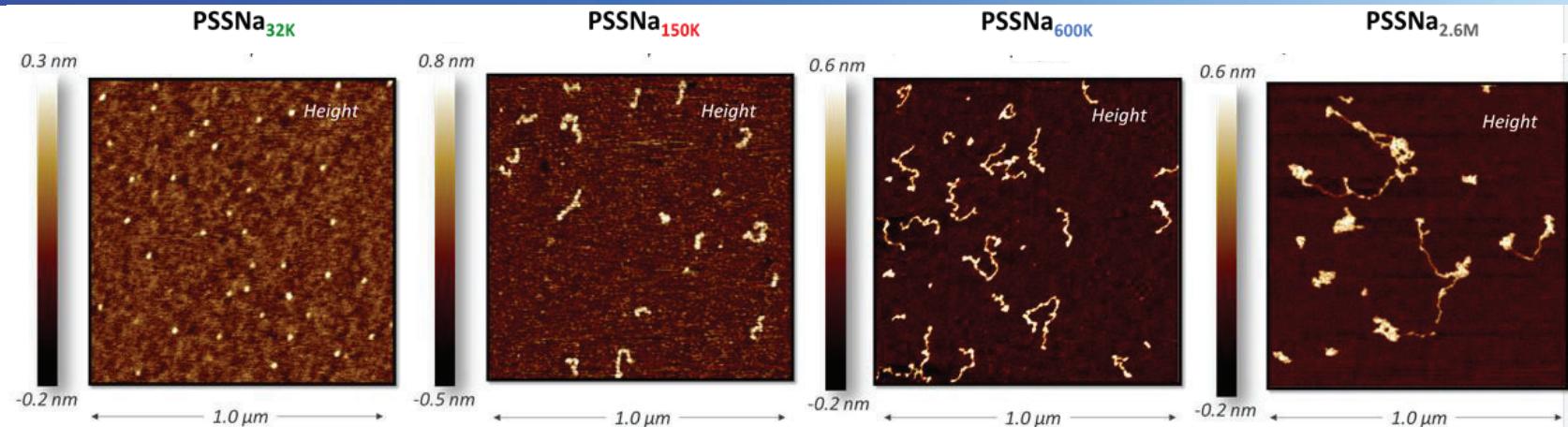
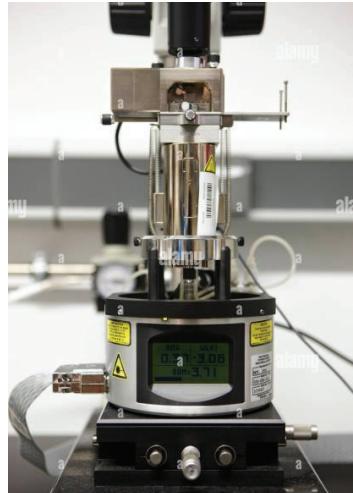


Simulation d'une (petite) chaîne de polystyrène de 240 motifs

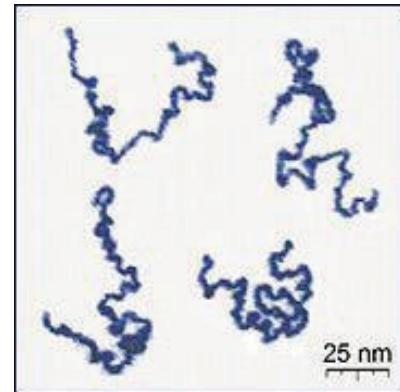
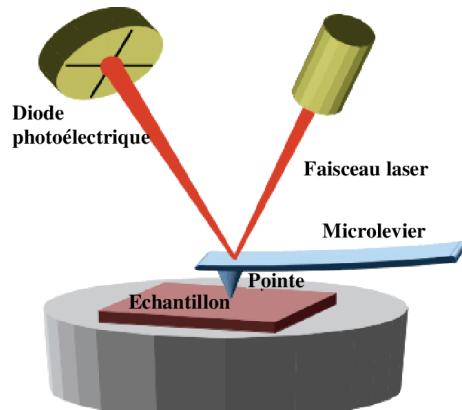
Les polymères sont de (très) grandes molécules



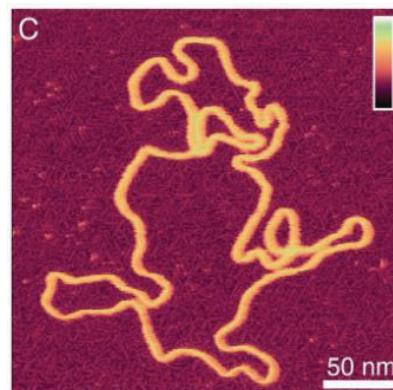
Visualisation des chaînes individuelles de polymère



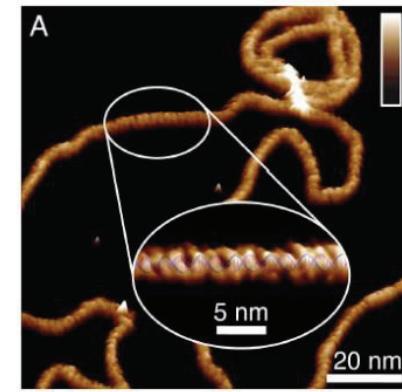
→ Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)
(E.Ibarboure/M.Haddou, LCPO, BX INP)



Simulation numérique



ADN de bactérie
(plasmide)

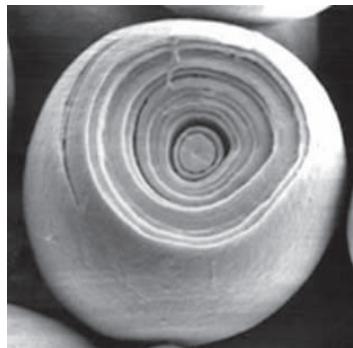
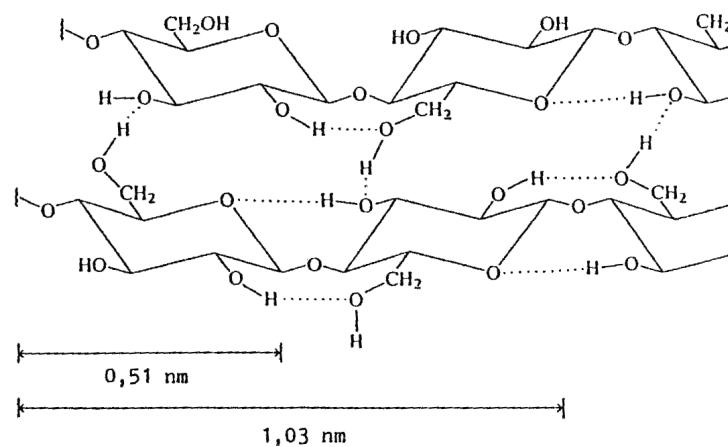


Structure double brin du plasmide

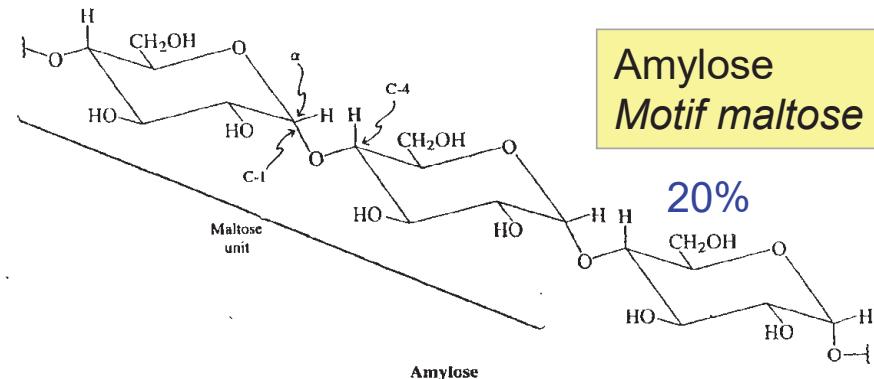
Classement des polymères

Polymères naturels : cellulose et amidon

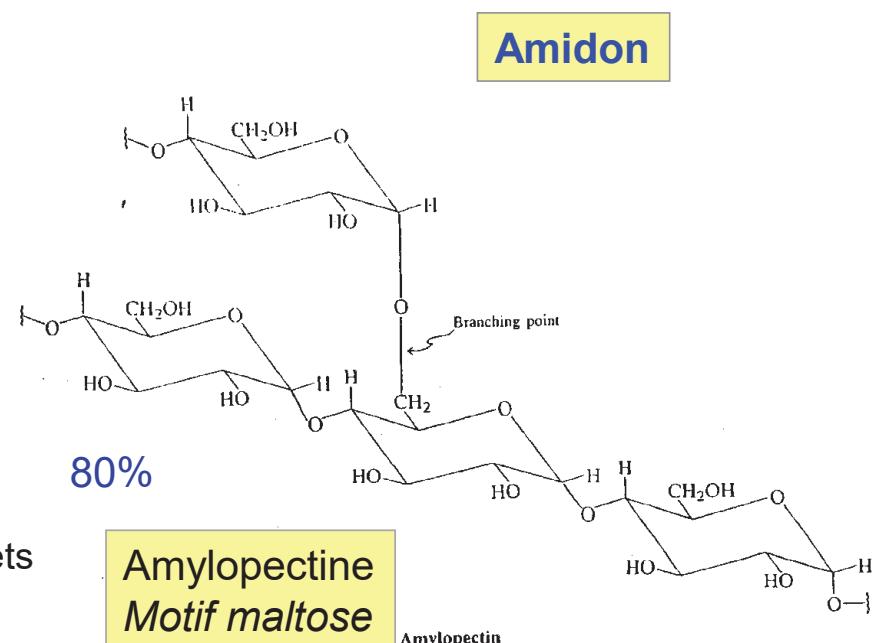
Cellulose
Motif *b*-cellobiose



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

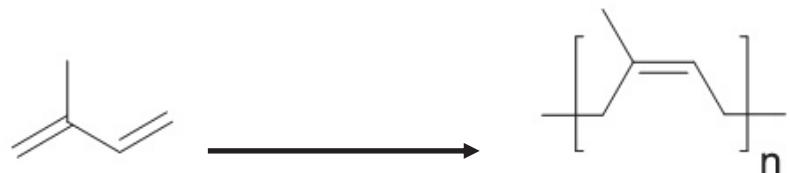


Amylose
Motif maltose

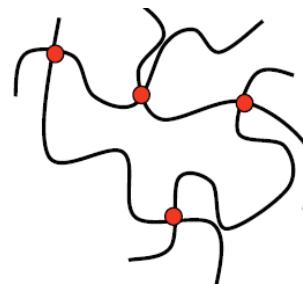
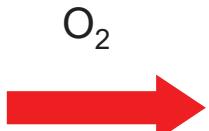


Amylopectine
Motif maltose

Polymères naturels : caoutchouc naturel

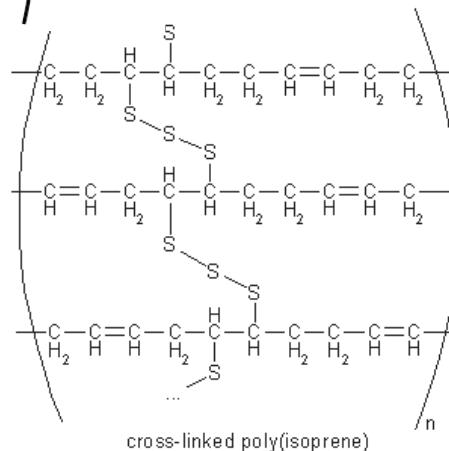
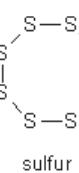
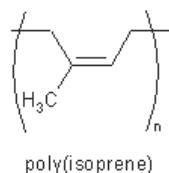


poly(*cis*-1,4-isoprène)
caoutchouc naturel



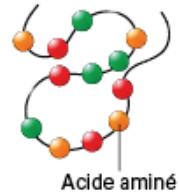
Obtention d'un 'latex'

vulcanisation par le soufre
(Goodyear 1844)

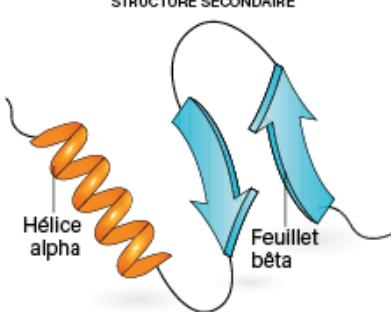


Polymères naturels : les protéines

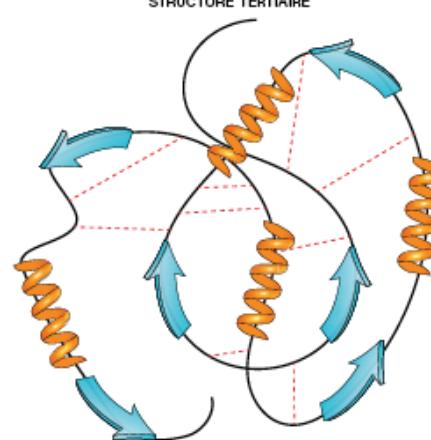
STRUCTURE PRIMAIRE



STRUCTURE SECONDAIRE



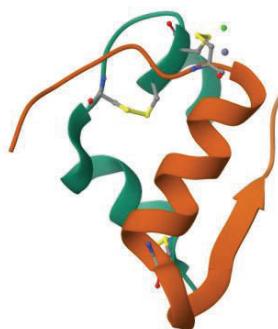
STRUCTURE TERTIAIRE



Interactions intramoléculaires

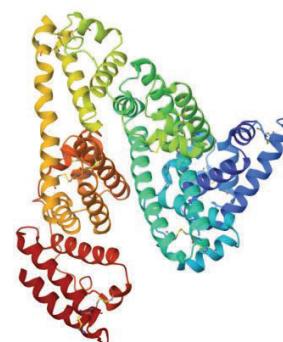
Insuline humaine

M = 5800 g/mol = 5,8 kDa



Albumine humaine

M = 66 000 g/mol = 66 kDa

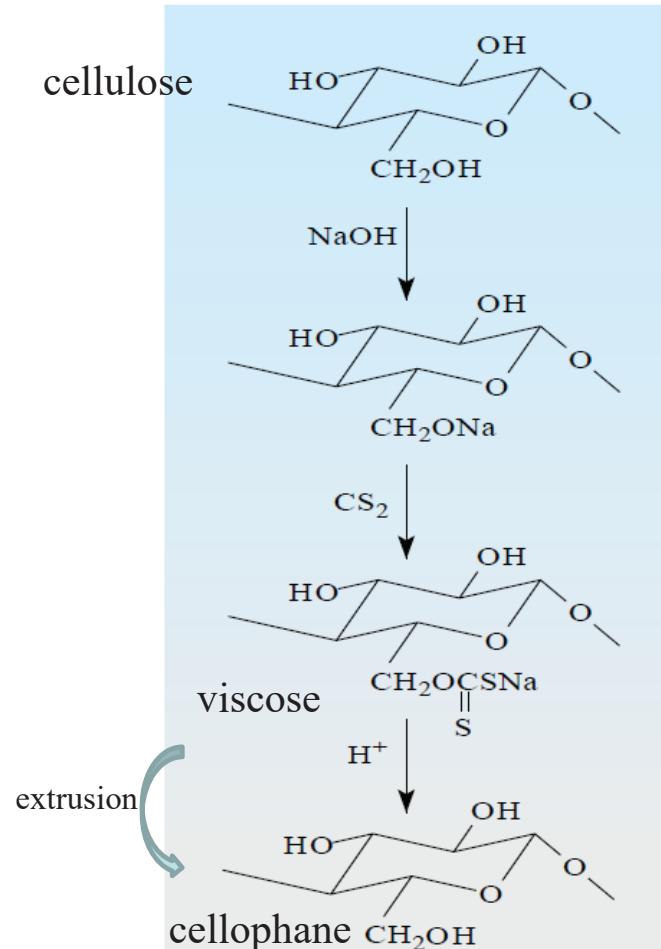


AMINO ACID STRUCTURES AND ABBREVIATIONS

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

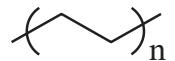
Lubrizol Life Science

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

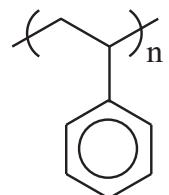


Jacques Brandenberger (1908)

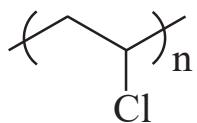
Polymères synthétiques : issus d'une réaction de polymérisation



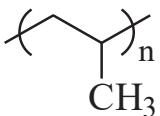
Polyéthylène (PE)



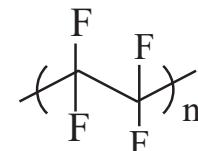
Polystyrène (PS)



poly(chlorure de vinyle)
(PVC)

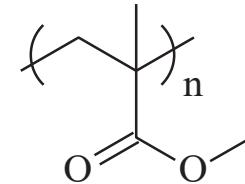


Polypropylène (PP)



poly(tétrafluoroéthylène)
(PTFE)

Surfaces très hydrophobes



poly(méthacrylate de méthyle)
(PMMA) : plexiglas



transparent

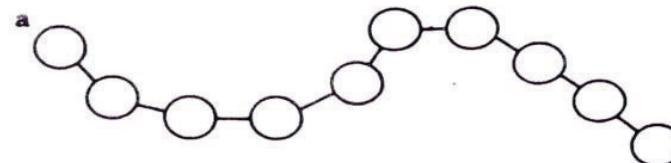
Un peu d'histoire sur les polymères

- 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 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.

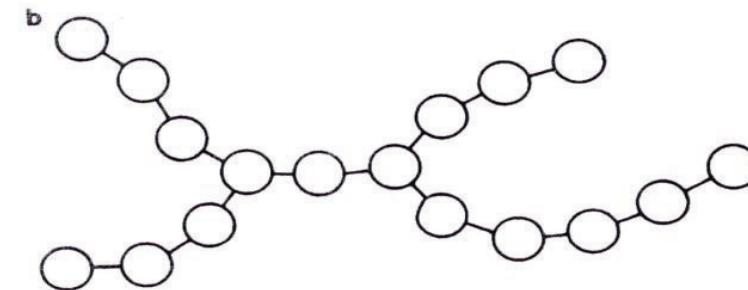
Synthèse des polymères

Les 3 principales architectures des chaînes polymères

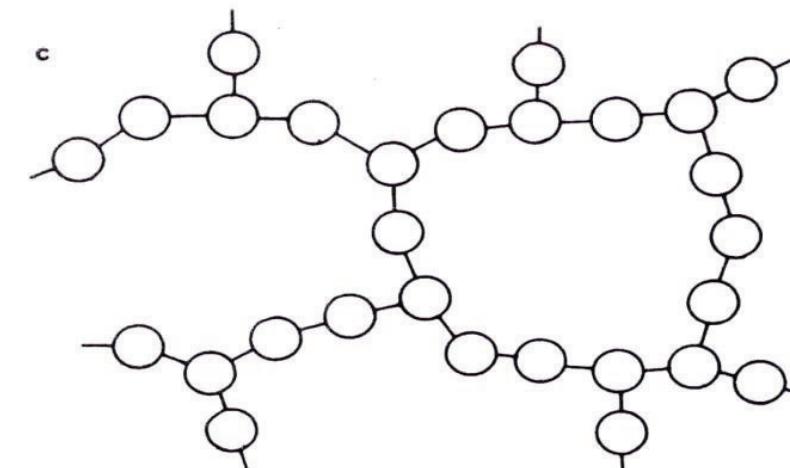
linéaire



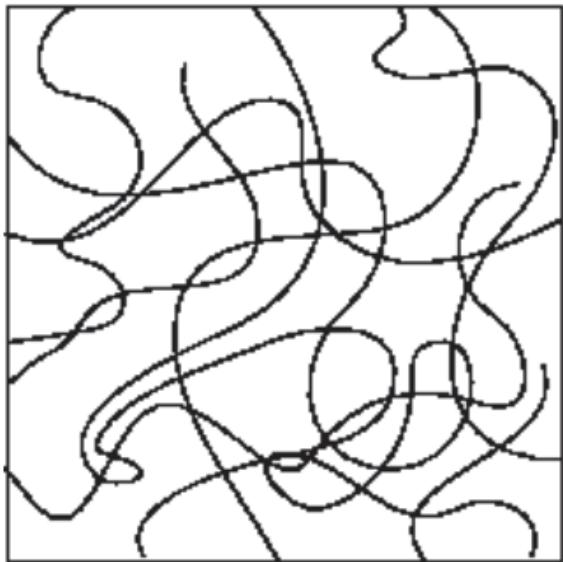
branchée



**réseau
réticulé**



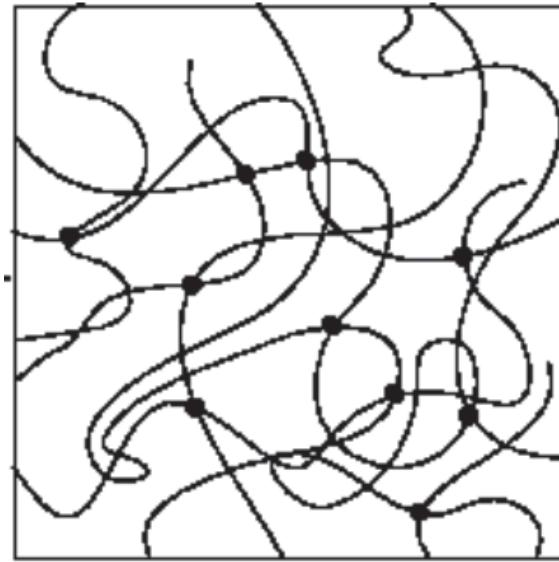
Influence de l'architecture sur les propriétés



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**.

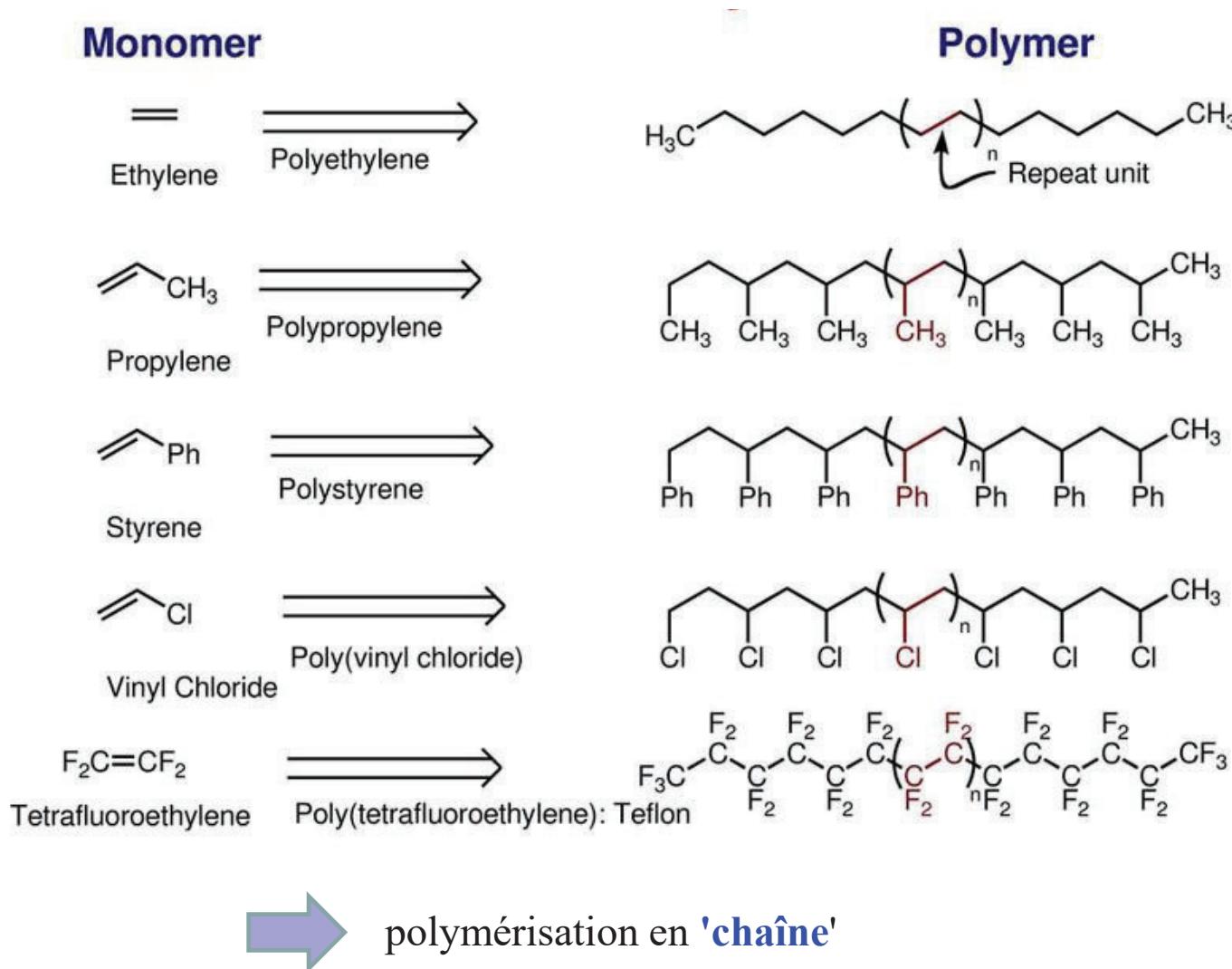


Réseau polymère (3D)

MATERIAUX **TERMODURCISSABLES**
(ou **ELASTOMERES**)

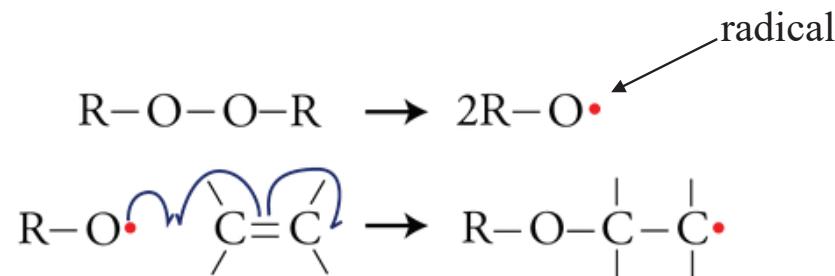
Matière plastique **INSOLUBLE** et **INFUSIBLE** à cause de leur structure tridimensionnelle. Ces matériaux ne sont **pas recyclables** !

Comment sont synthétisés les polymères LINÉAIRES ?

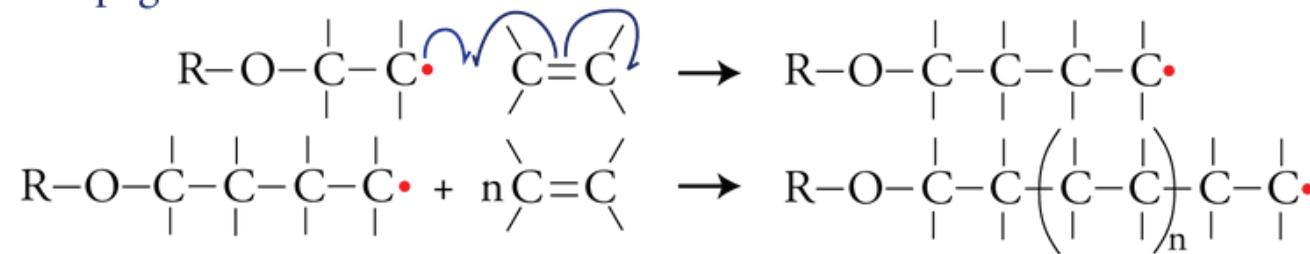


Exemple de polymérisation en chaîne : la polymérisation RADICALAIRE

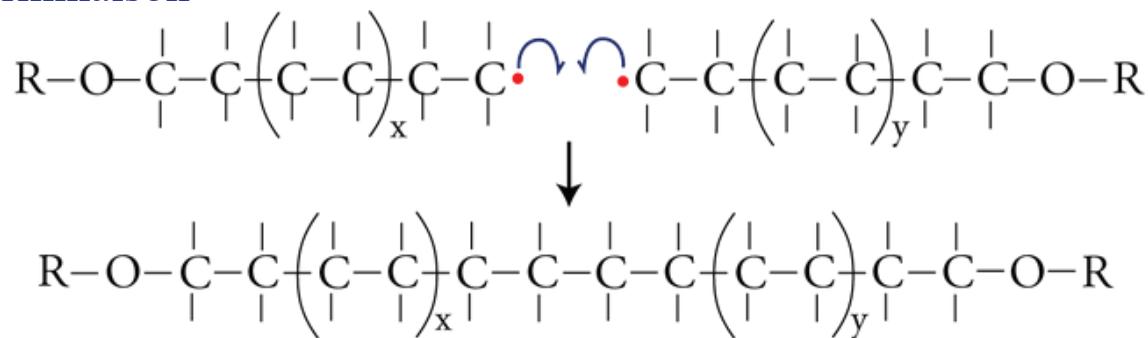
① Amorçage



② Propagation

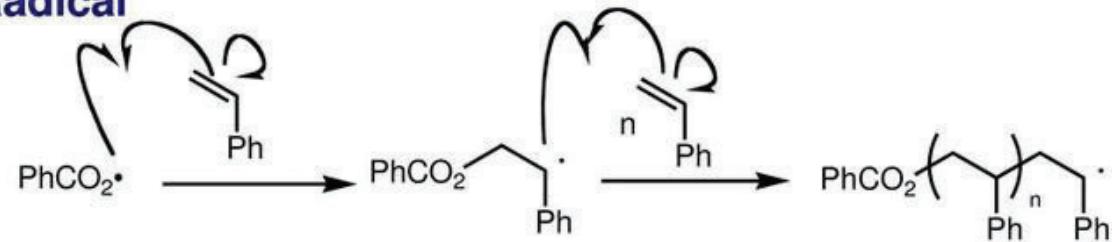


③ Terminaison

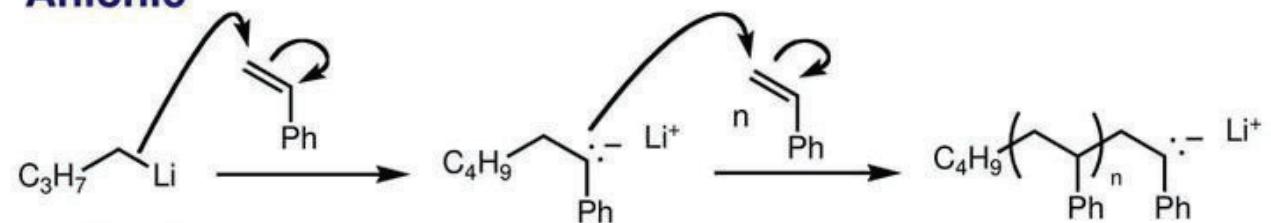


3 types de polymérisation en chaîne ('chain-growth polymerization')

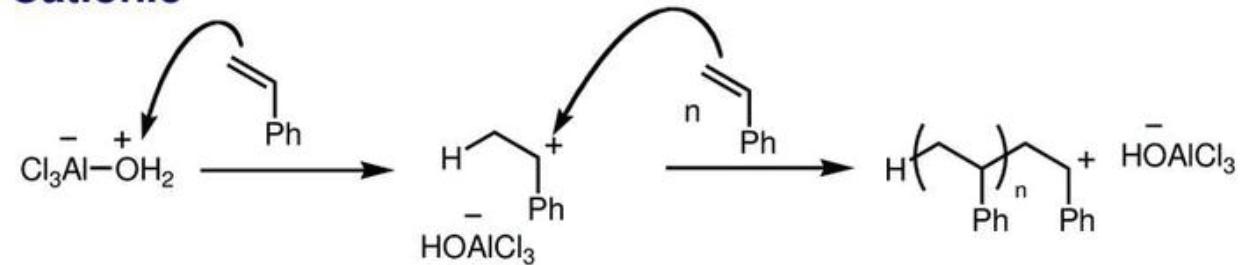
Radical



Anionic

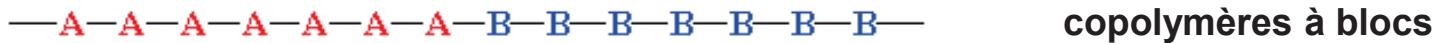
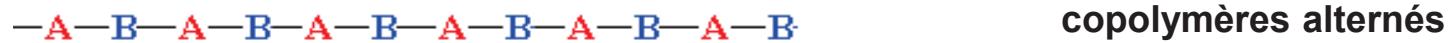
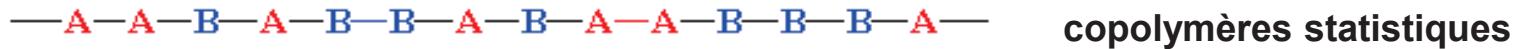


Cationic

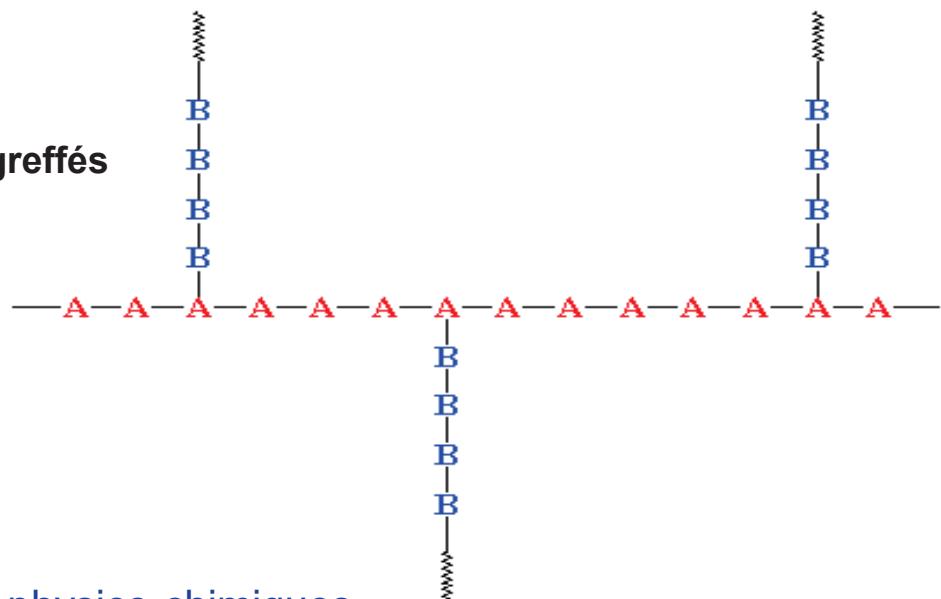


Masse molaire : jusqu'à plusieurs millions de g/mol ! ($N > 10000$)

Copolymères

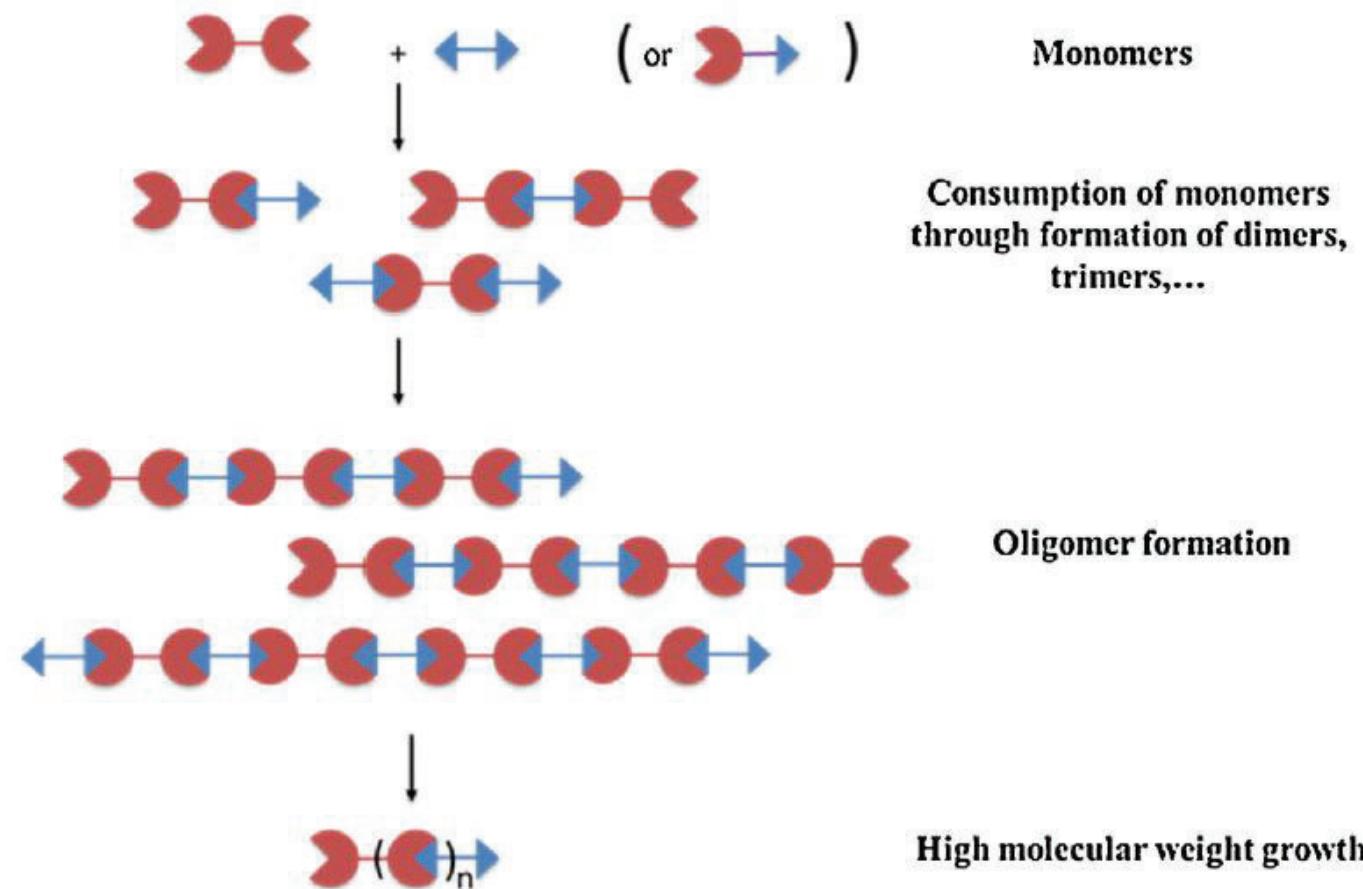


copolymères greffés

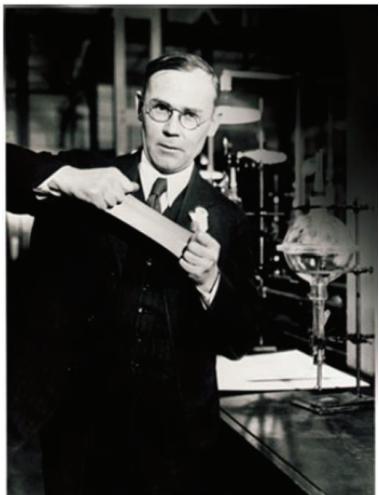


Très grande variété des propriétés physico-chimiques

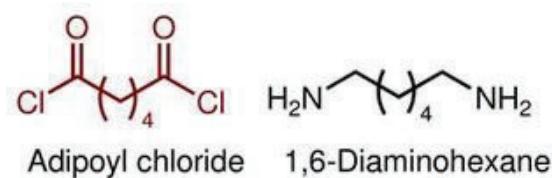
Polymères linéaires : La polymérisation par étapes ('step growth polymerization')



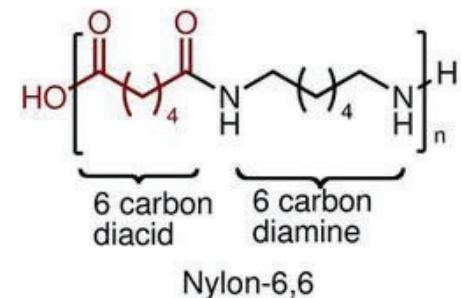
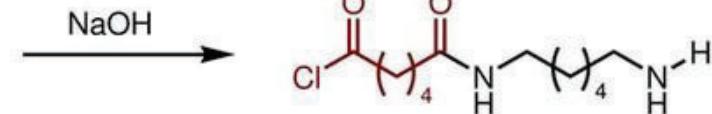
Exemple de polymérisation par étapes



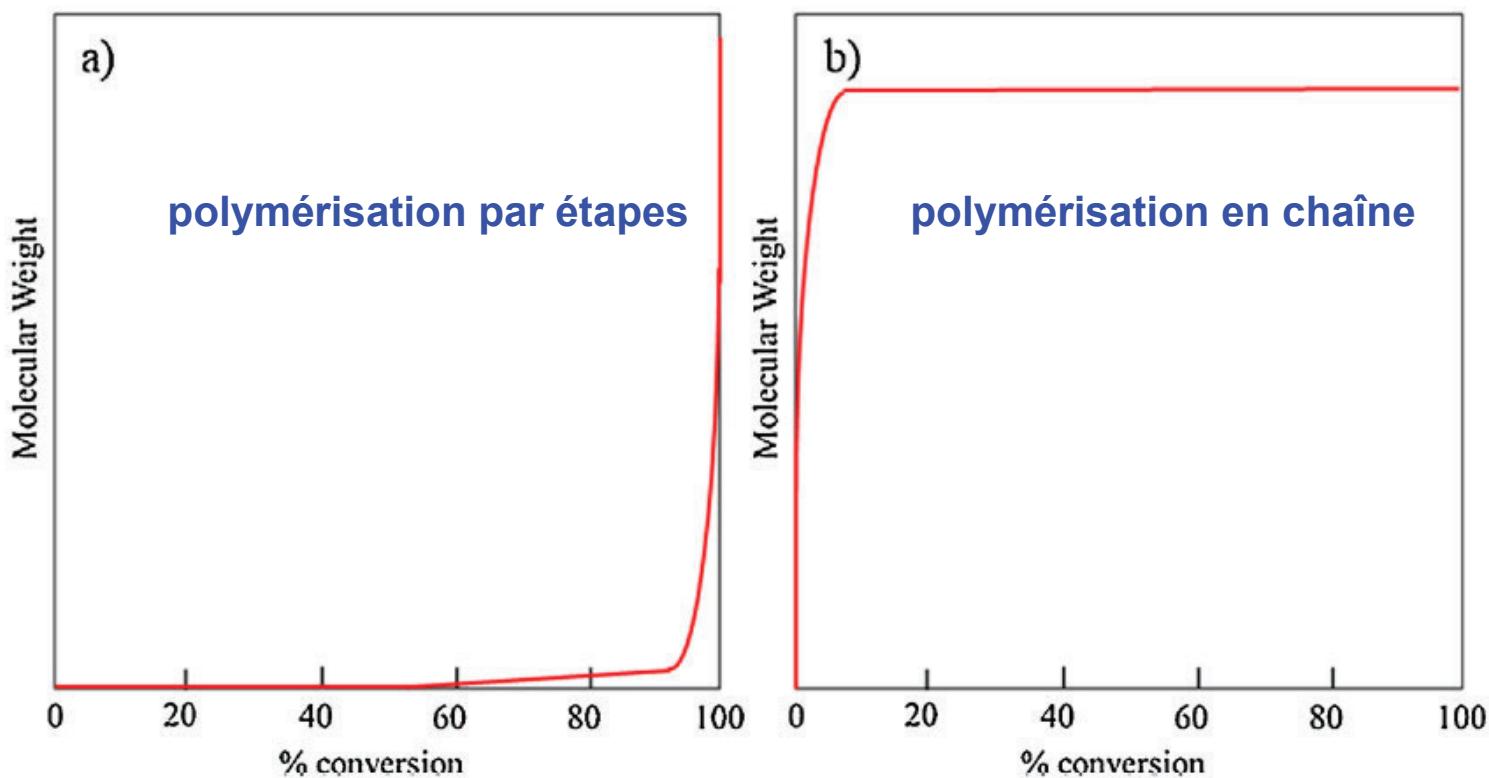
Wallace H. Carothers



Nylon-6,6



Masse molaire et conversion du monomère



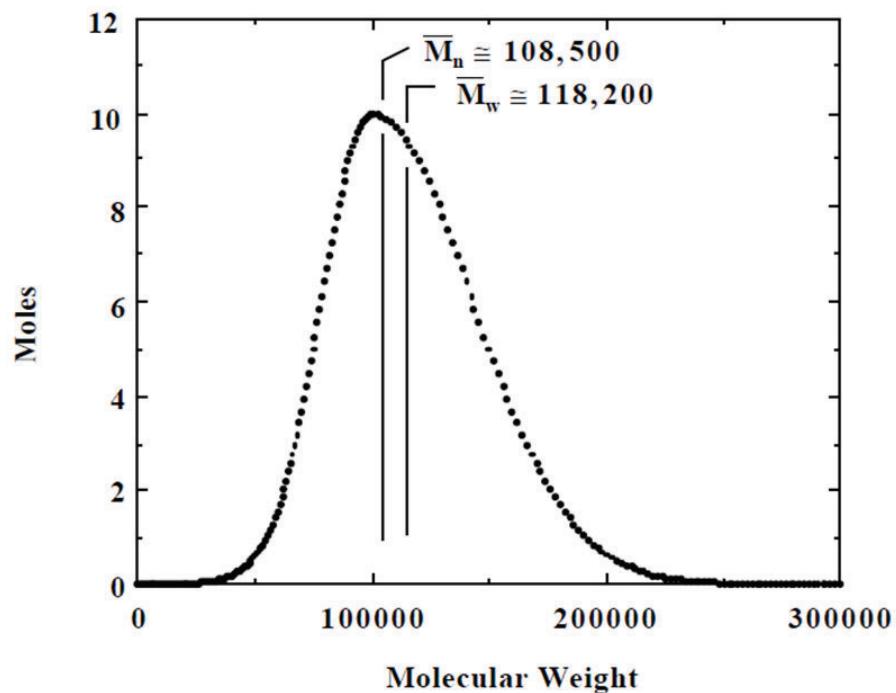
$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - p}$$

\overline{DP}_n : degré de polymérisation
p : taux de conversion du monomère

$$\overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

\bar{M}_n : masse molaire moyenne en nombre
 M_0 : masse molaire de l'unité monomère

masse molaire moyenne des polymères et dispersité



Masse molaire moyenne en nombre

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

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

Masse molaire moyenne en masse

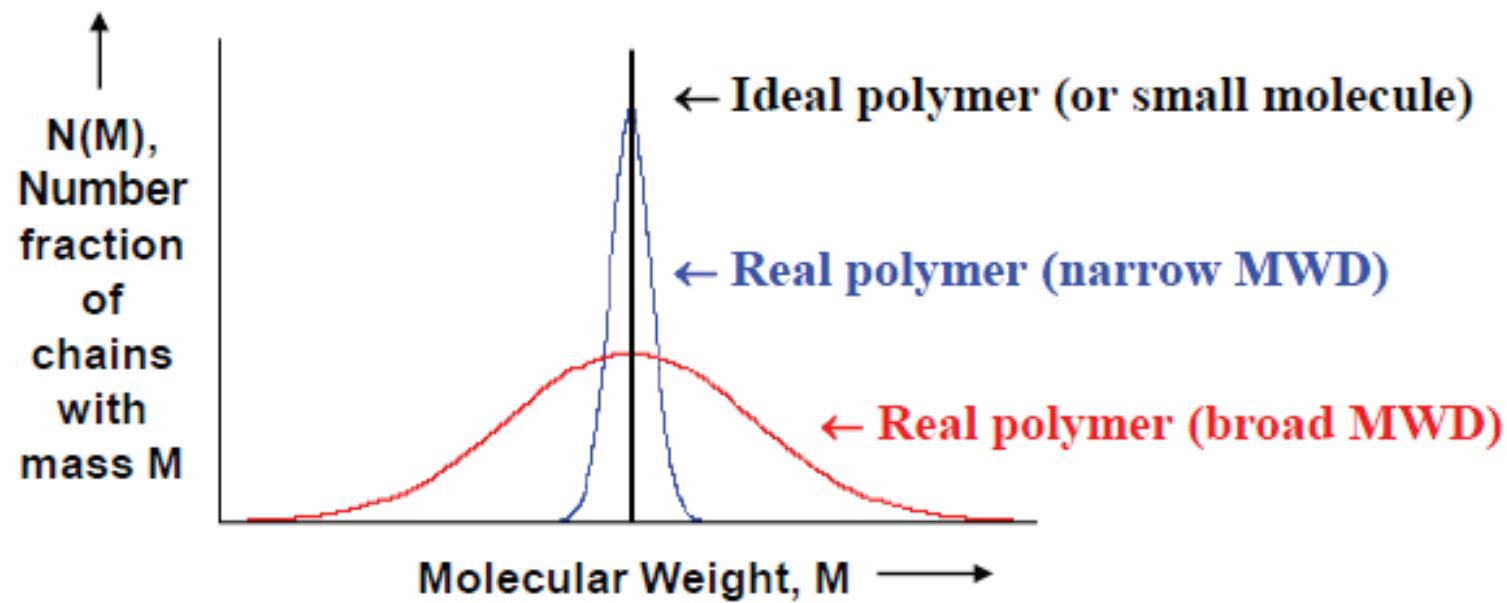
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

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

Dispersité

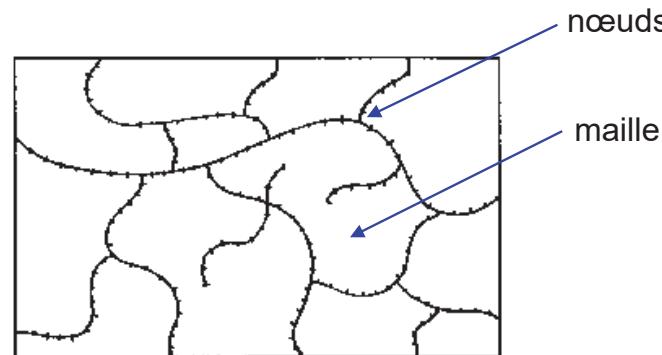
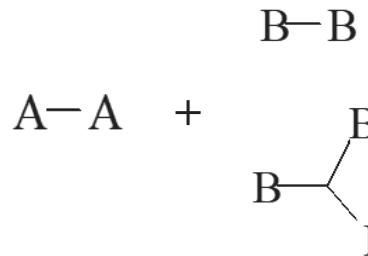
$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Masse molaire moyenne des polymères et dispersité



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

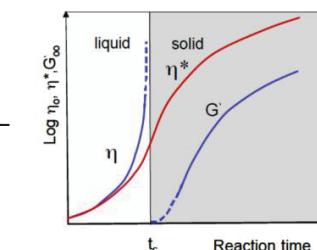
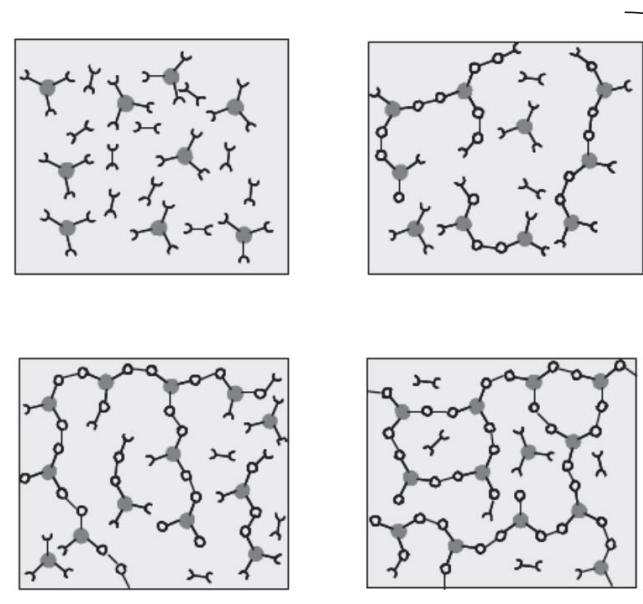
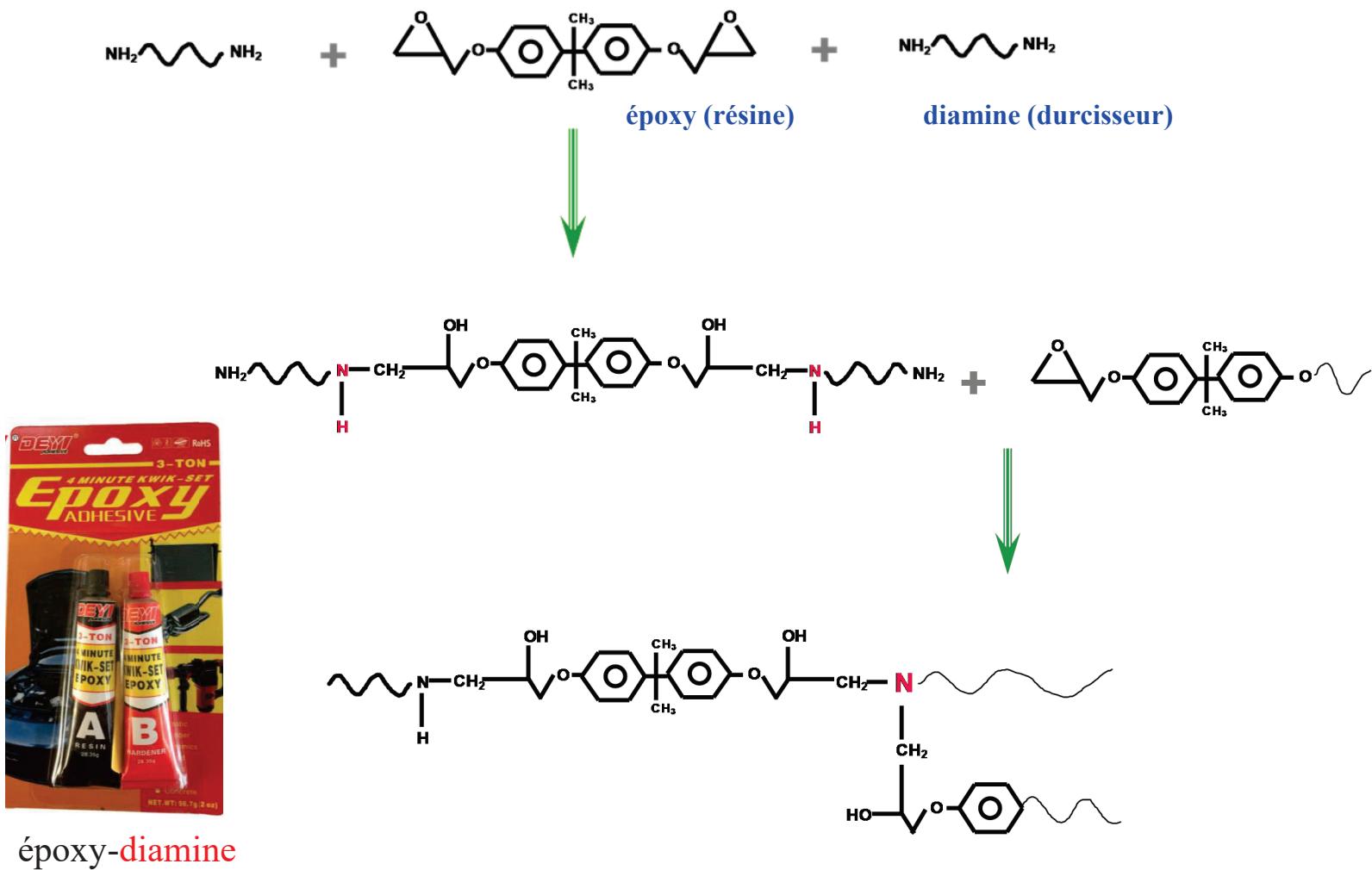


Figure 2. Measurement of the viscosity of a curing resin in a steady shear and a dynamic oscillatory test

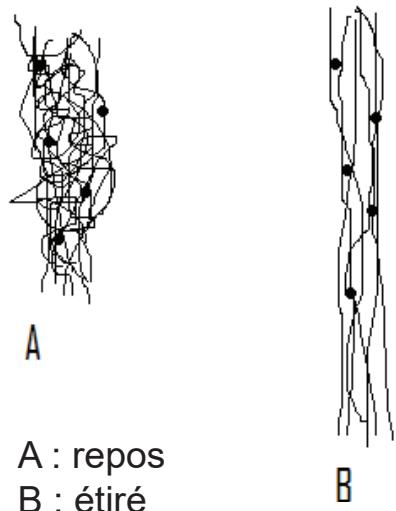
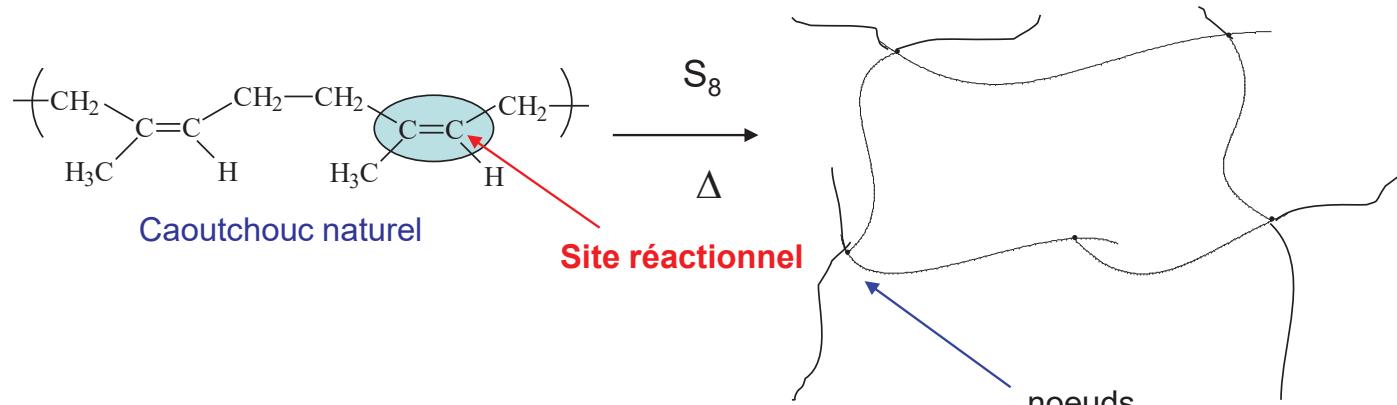
Thermodurcissables : colle époxy



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

② Elastomères

vulcanisation par le soufre du caoutchouc naturel

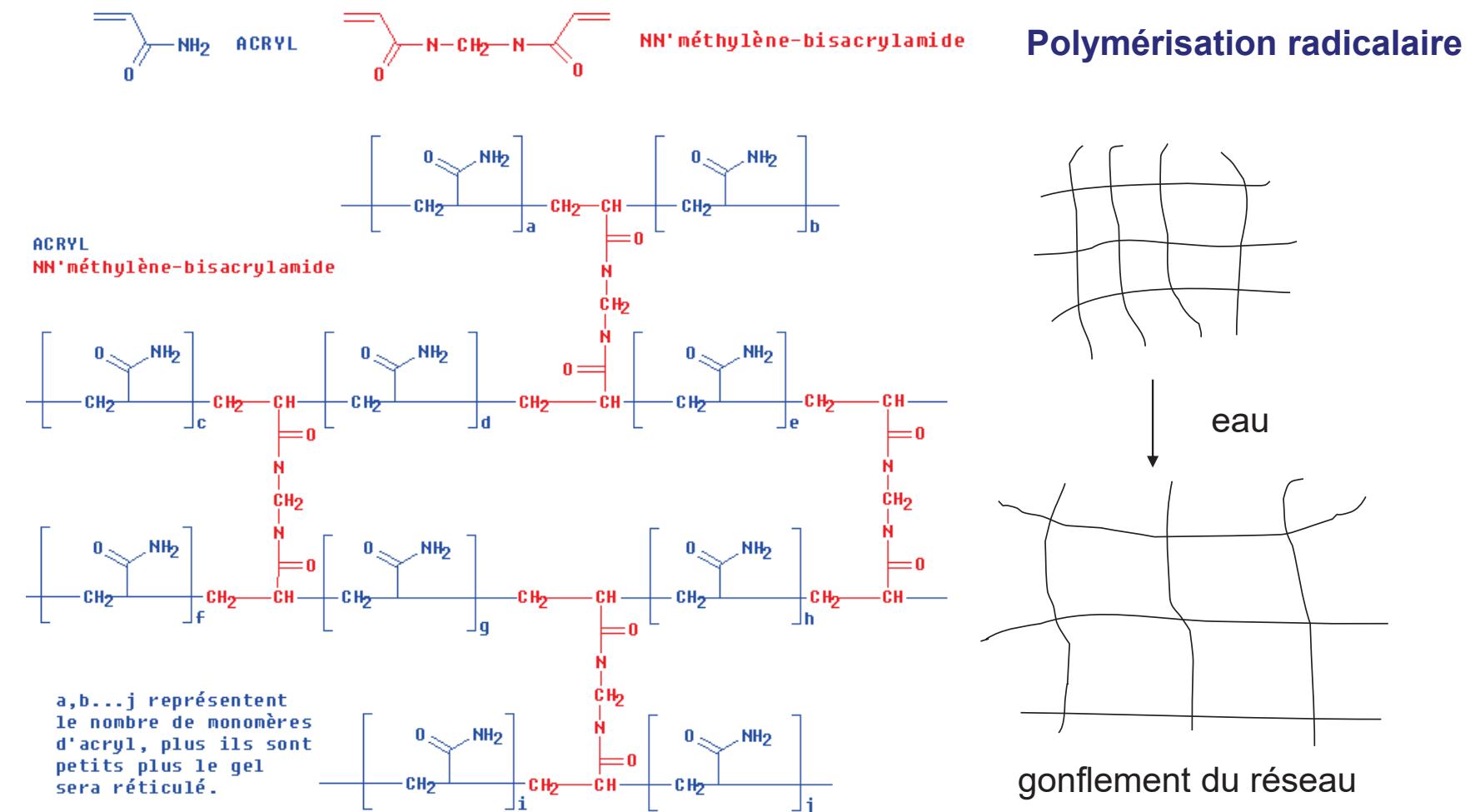


Polymère présentant des propriétés élastiques pouvant supporter de très grandes déformations avant rupture ; réseau 3D

Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

③ Gels chimiques

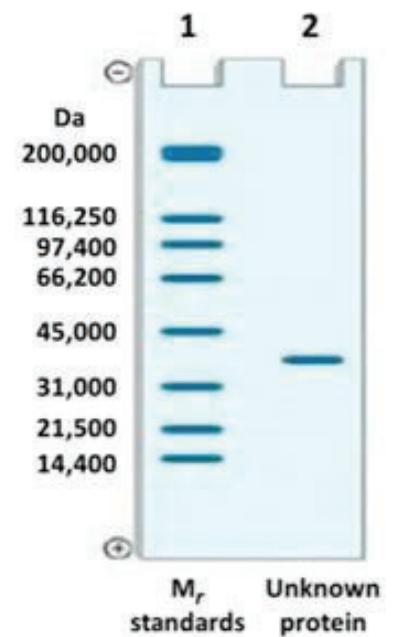
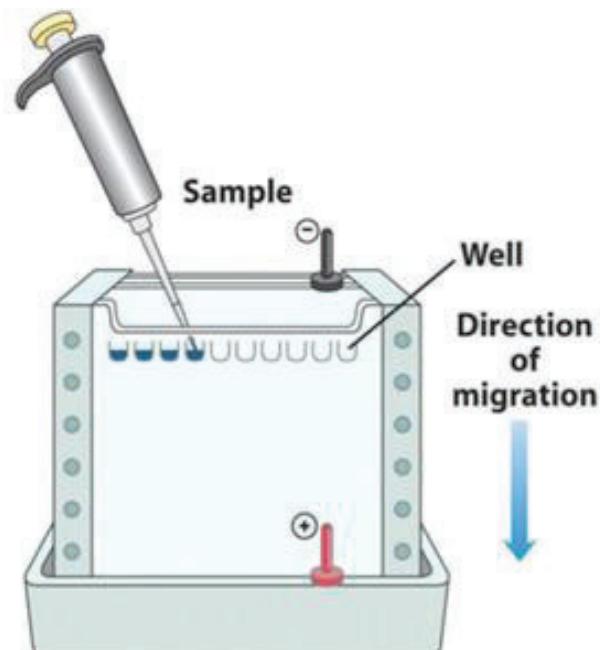
Ex : gel de polyacrylamide (utilisation en milieu aqueux)



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

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

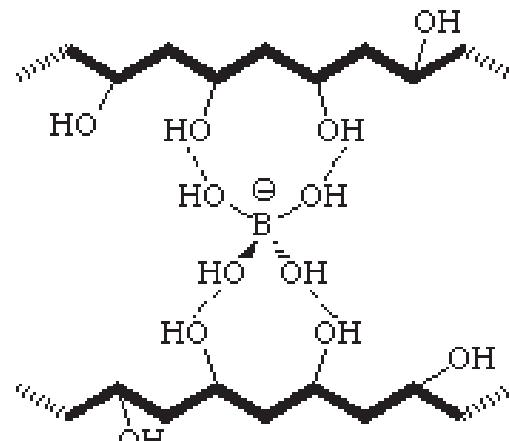
Électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium = **SDS-PAGE**



Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

④ Gels physiques

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

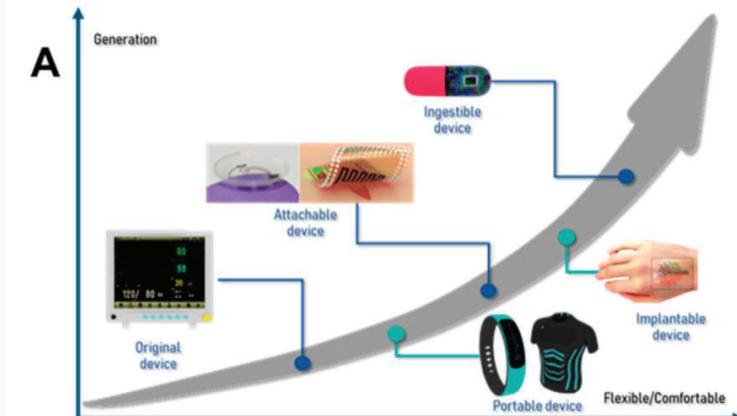
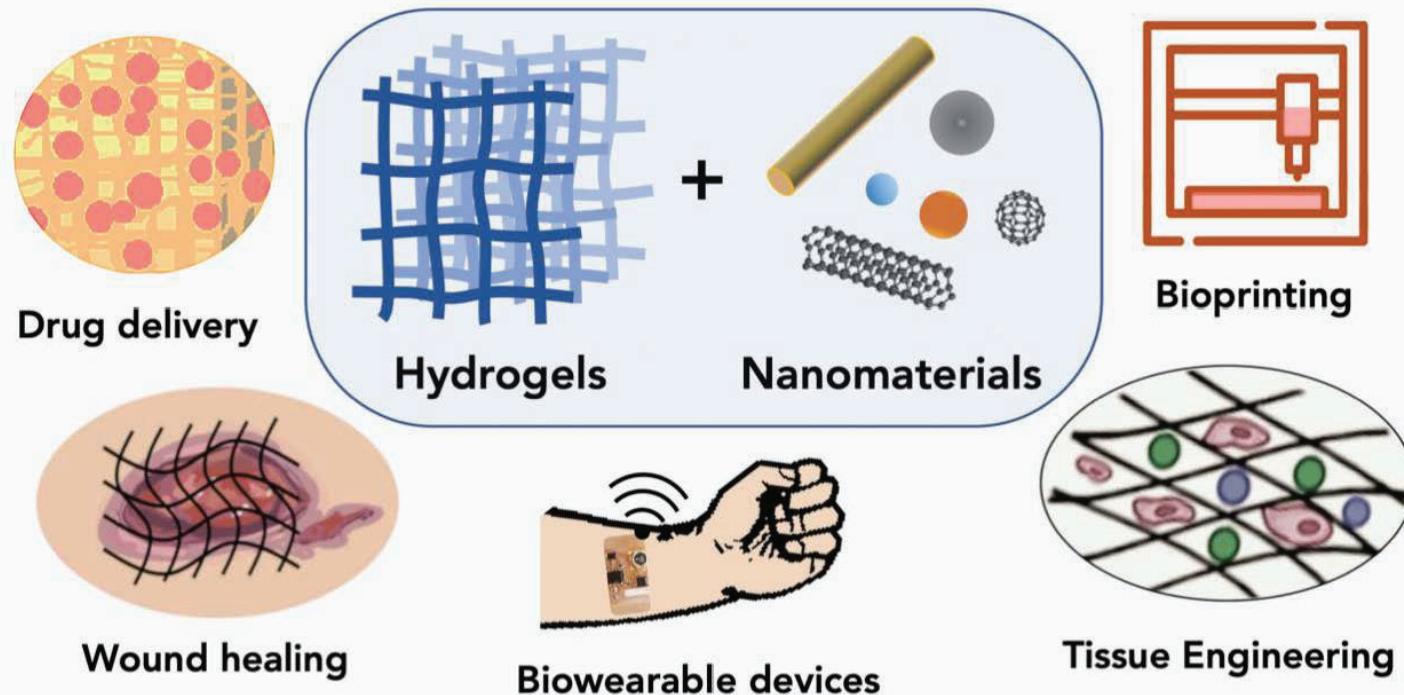


- Il casse net lorsqu'on le brusque, mais coule très lentement lorsqu'on le suspend.
- Il peut s'étirer sur plusieurs mètres sous son propre poids.
- Deux morceaux de Slime® peuvent fusionner lorsqu'on les mélange.
- Posé sur une surface lisse, le Slime® s'étale en forme de flaqué circulaire.
- Déposé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

Polymère tridimensionnels (insolubles & infusibles)

Application des hydrogels en médecine

Multifunctional Hydrogel Nanocomposites

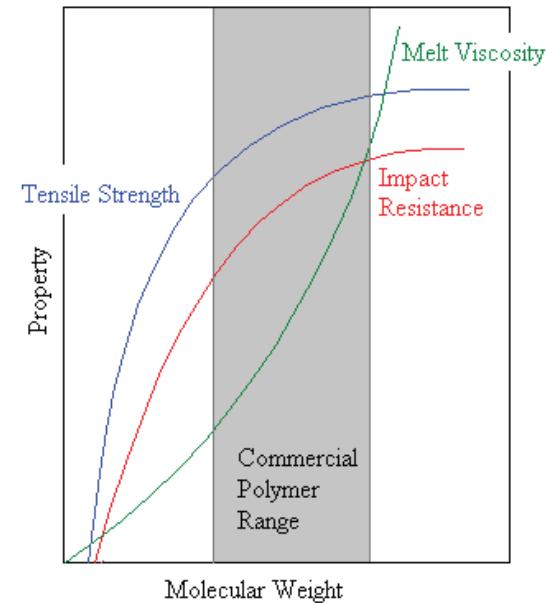


Morphologie des polymères

LA propriété essentielle des matériaux polymères ...



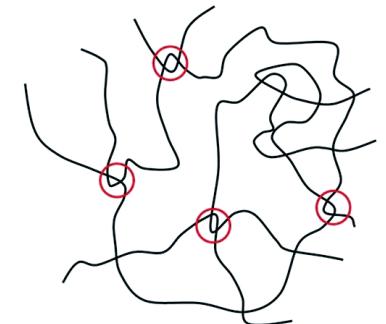
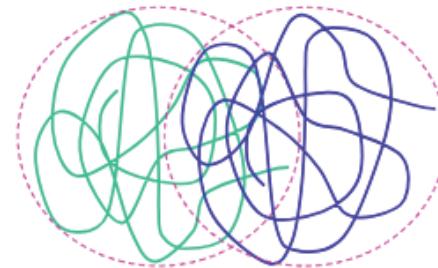
...est l'enchevêtrement des chaînes.



masse (molaire) critique d'enchevêtrement

L'enchevêtrement régit les propriétés d'écoulement du polymère

Etat enchevêtré quand **M polymère > Mc** (masse critique)



Topological entanglement

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



Viscosité intrinsèque $[\eta]$

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

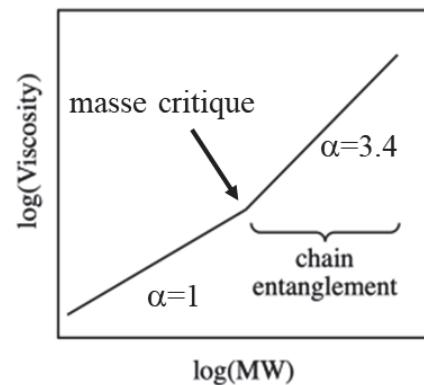
K : constante numérique

M_v : masse molaire

α : constante numérique

Relation de Mark-Houwink-Sakurada

K et α varient en fonction du couple solvant/polymère :



Exemples de valeurs de Mc

Polyéthylène 3500 g/mol

Polyméthacrylate de méthyle 29500 g/mol

Polydiméthylsiloxane 24500 g/mol

Polyacétate de vinyle 24500 g/mol

Polystyrène 31200 g/mol

$\alpha = 0,5 \rightarrow$ solvant idéal (conditions théta)

$\alpha = 1 \rightarrow$ bon solvant mais non idéal

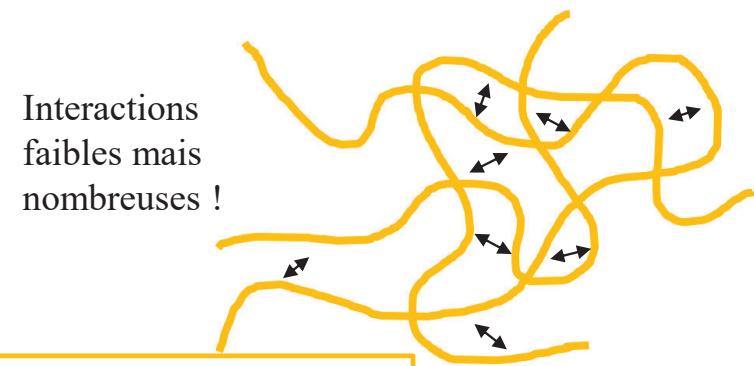
$\alpha > 1 \rightarrow$ particule semi-rigide ou rigide

Cohésion dans les matériaux polymères

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

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

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Covalent		Nuclei-shared e ⁻ pair	150–1100	H—H
Nonbonding (Intermolecular)				
Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O}_2^-$
H bond		Polar bond to H—dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots \ddot{\text{O}}-\text{H}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	I—Cl···I—Cl
Ion-induced dipole		Ion charge–polarizable e ⁻ cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole-induced dipole		Dipole charge–polarizable e ⁻ cloud	2–10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e ⁻ clouds	0.05–40	F—F···F—F



La liaison hydrogène
(A et B sont des éléments fortement électronégatifs)

Protéines, polyamide

Les forces de Keesom

Polymères avec des groupements polaires
ex : polyester

Les forces de Debye

Groupement moléculaire polarisable voisin
ex : polyester insaturé

Les forces de London

Dépend de la dyssymétrie de la configuration électronique

Tous les polymères et surtout ceux sans groupement polaire

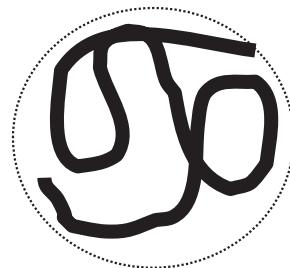
Conformation des chaînes et morphologie

conformation statistique



Amorphe

pelote statistique



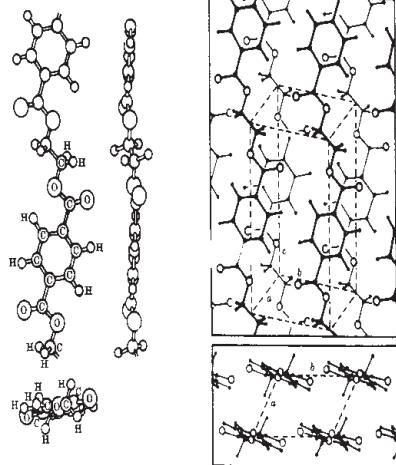
Absence de régularité des enchaînements ou de la configuration
=
Désordre maximal

conformation régulière



Cristallin

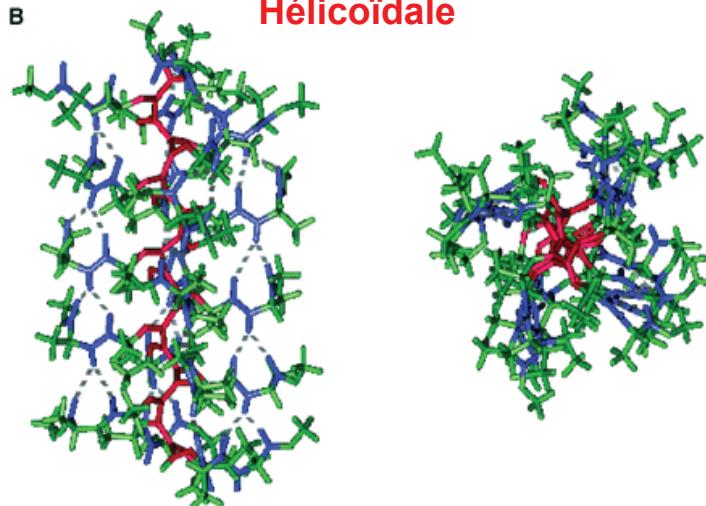
planaire



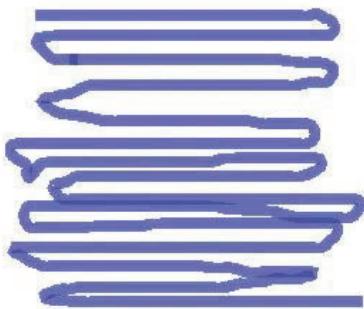
Configuration et disposition des chaînes dans la maille du polytéraphthalate d'éthylene
glycol.²⁴

B

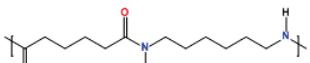
Hélicoïdale



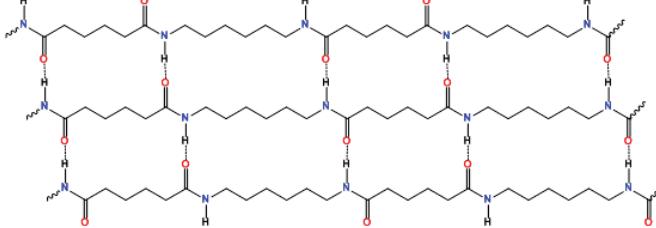
Morphologie des polymères ***thermoplastiques*** (linéaires)



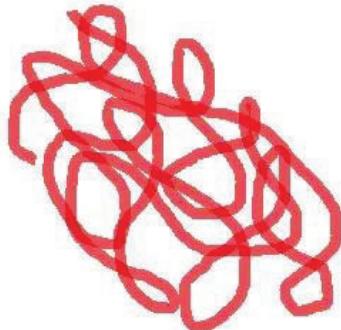
polymère cristallin



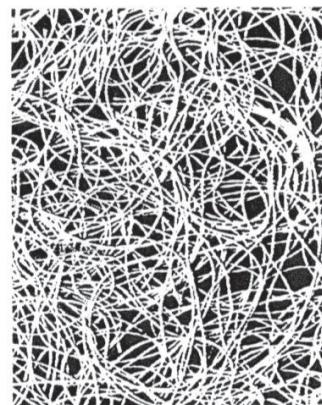
Repeating Unit Nylon 6.6



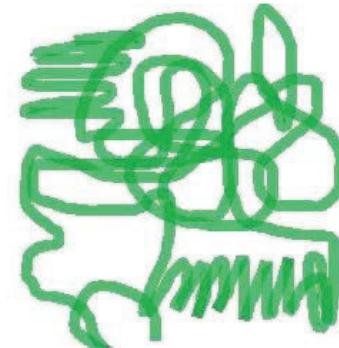
Structure ordonnée Hautes propriétés mécaniques



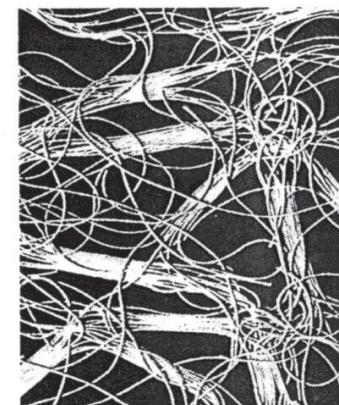
polymère amorphe



Structure aléatoire

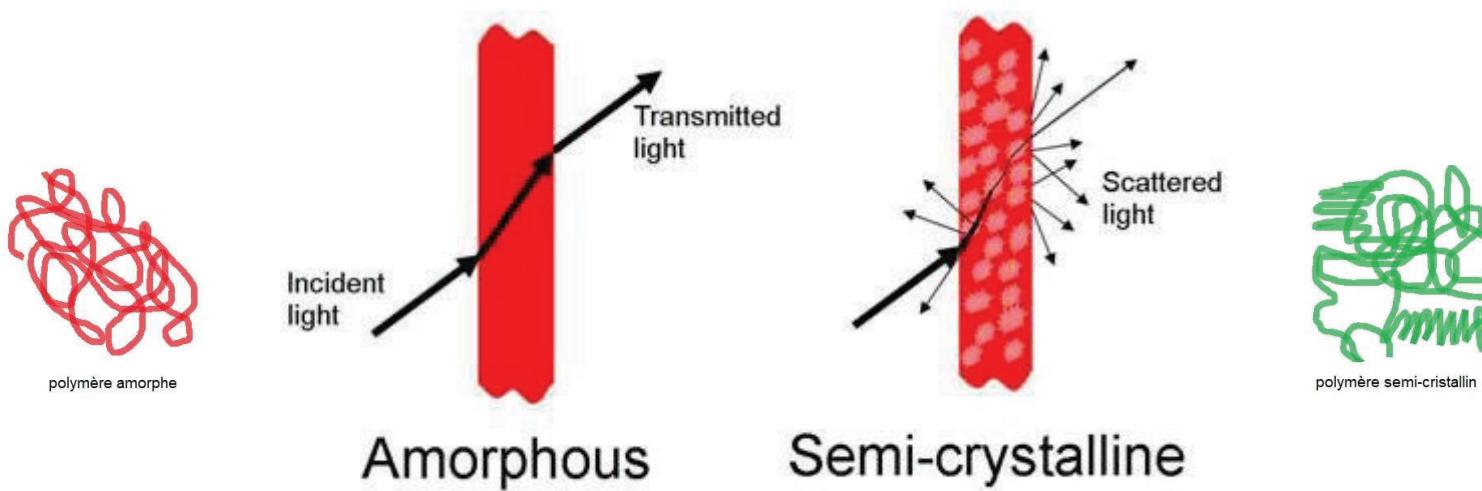


polymère semi-cristallin

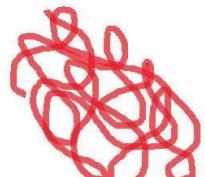


Mélange de parties amorphes et de parties cristallines

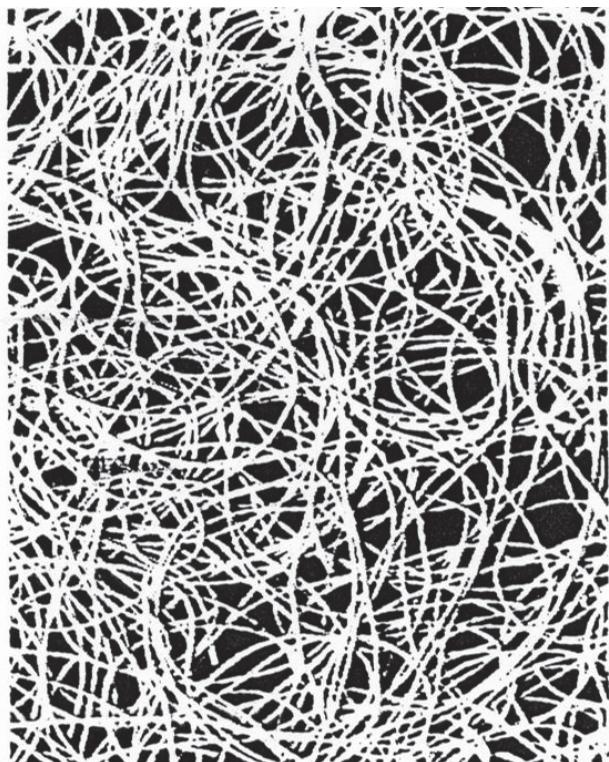
Morphologie des polymères *thermoplastiques*



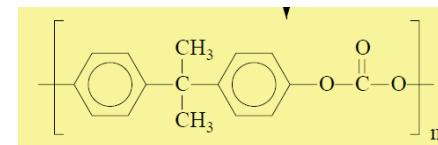
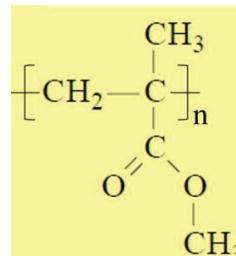
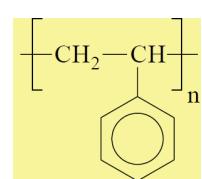
Polymères amorphes



polymère amorphe

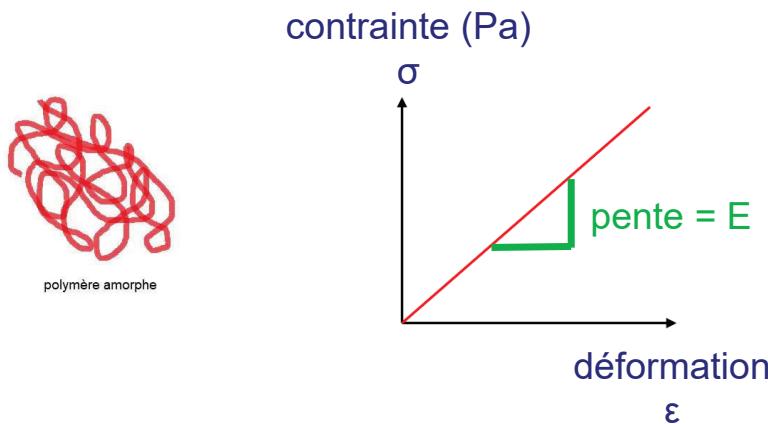


- Polystyrène
- Polyméthacrylate de méthyle
- Polycarbonate
- ...



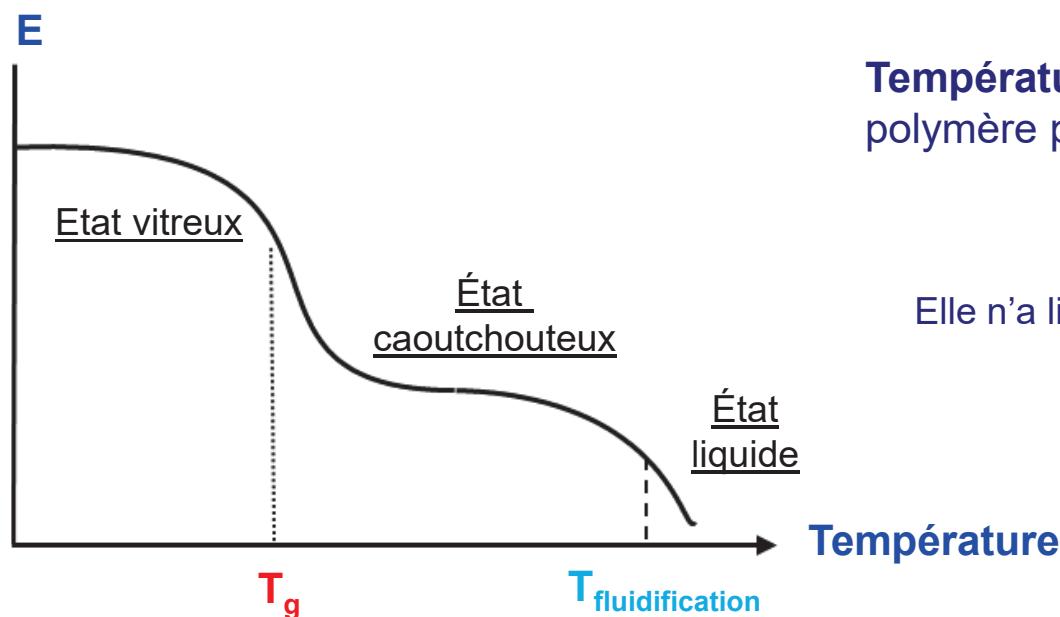
Plexiglas

Polymères amorphes : la température de transition vitreuse (T_g)



Module d'Young (E) - relation qui lie la déformation du matériau et la force qu'il faut fournir pour le déformer.

Plus la pente est élevée, plus le polymère est rigide.



Température de transition vitreuse - température à laquelle un polymère passe d'un état dur et fragile à un état mou et souple.

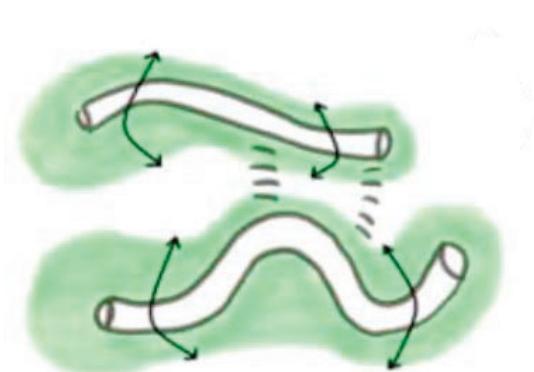
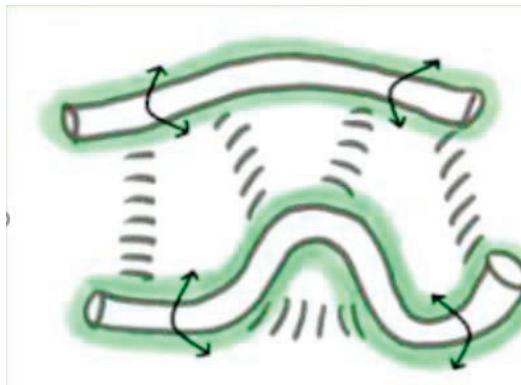
Elle n'a lieu que pour les polymères amorphes ou les polymères semi-cristallins.

Polymères amorphes : la température de transition vitreuse (T_g)



Concept du volume libre

T
↓



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.

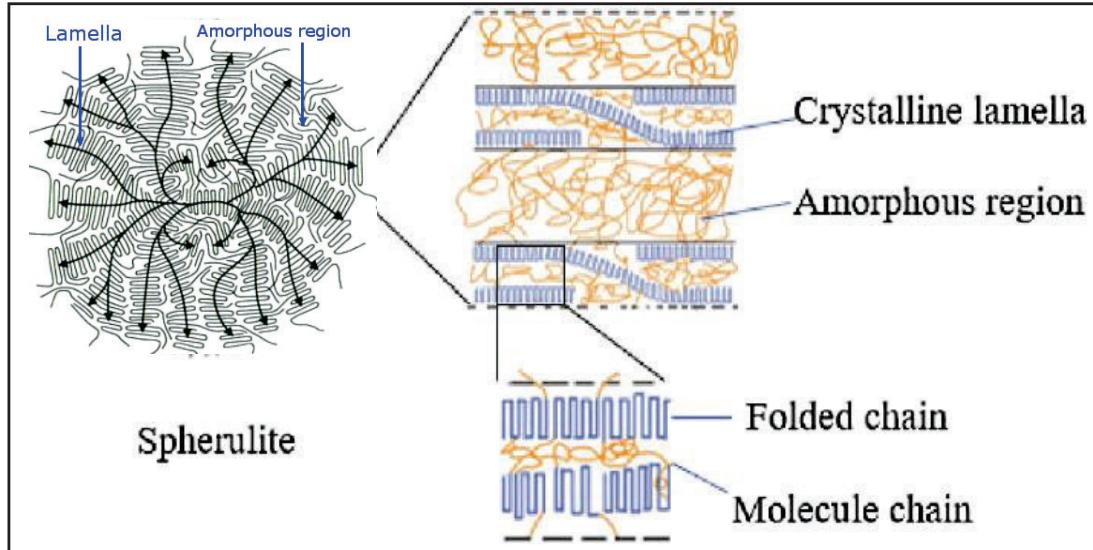
Le volume libre **augmente avec la température** : l'amplitude des oscillations augmente.

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

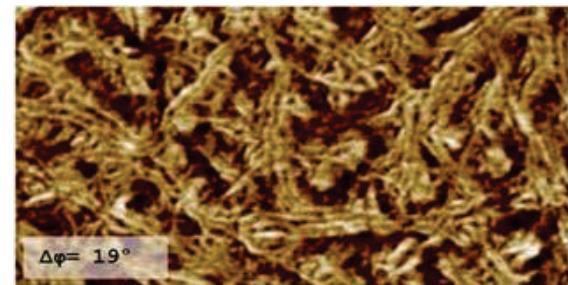
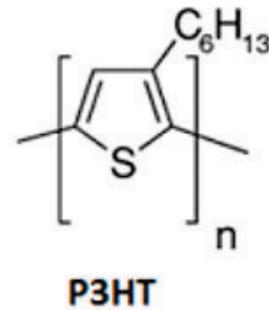
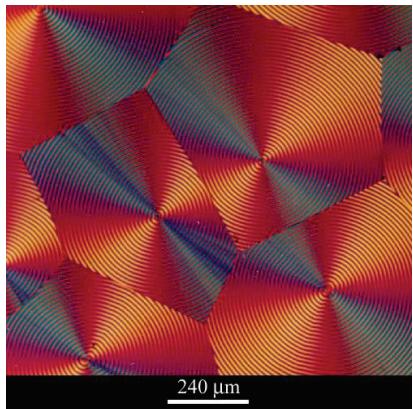
Morphologie des polymères semi-cristallins



polymère semi-cristallin

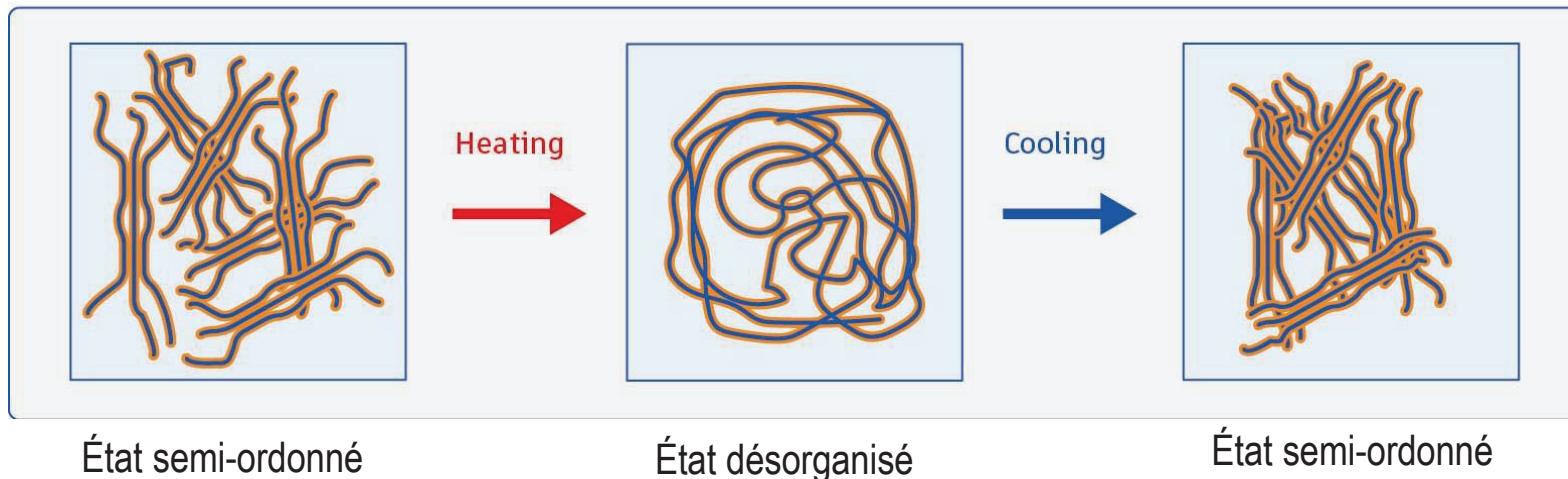
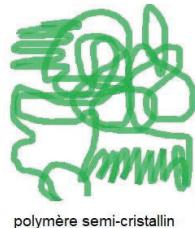


Sphérolites de polyhydroxybutyrate observés en microscopie à lumière polarisée



$$\Delta\phi = 19^\circ$$

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



État semi-ordonné

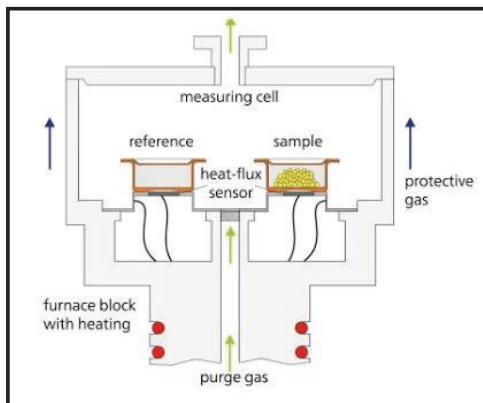
État désorganisé

État semi-ordonné

T_g faible pour des polymères 'simples'
 T_g et T_m augmentent avec la complexité des polymères

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)

Caractérisation thermique des polymères



Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

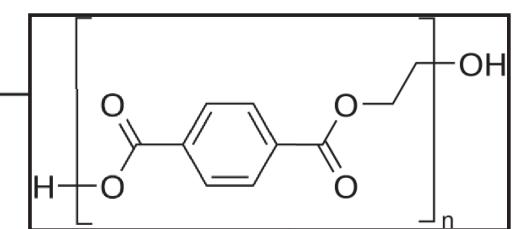
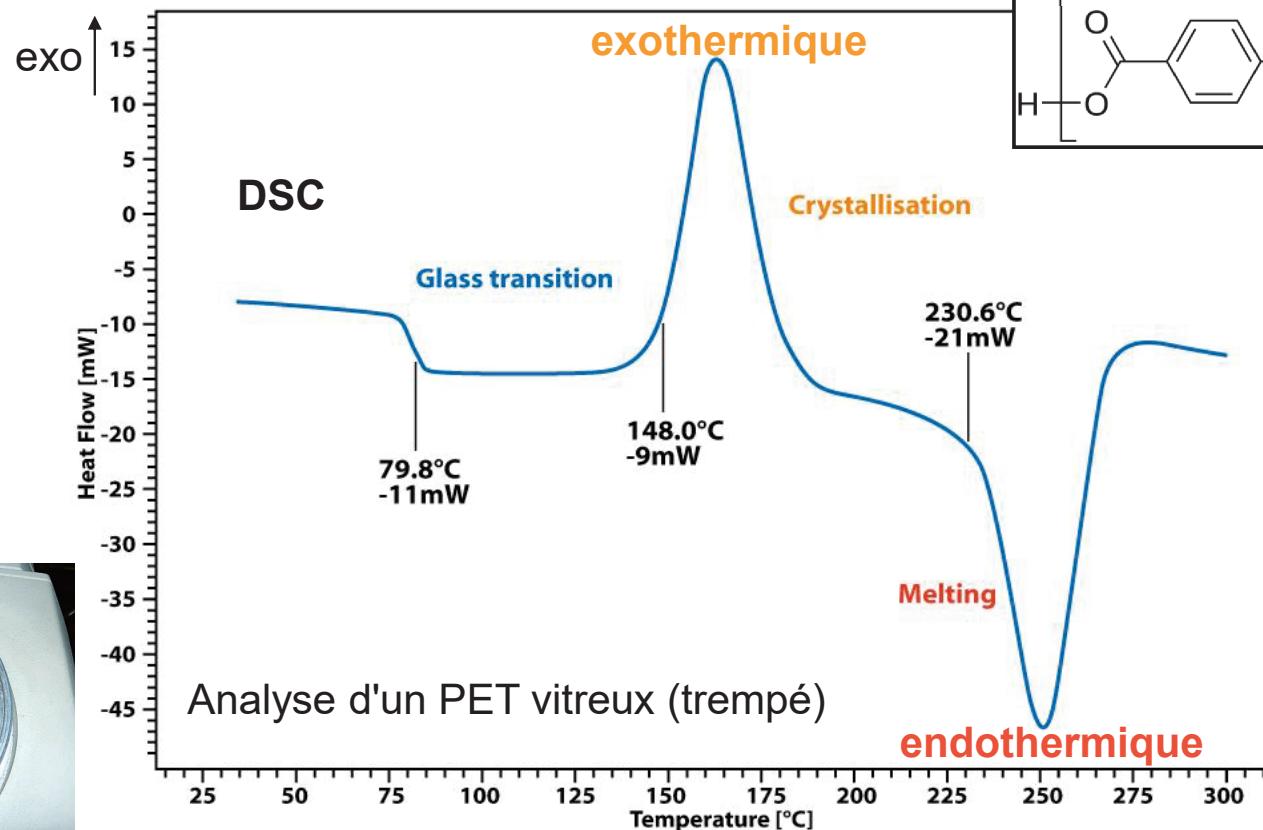
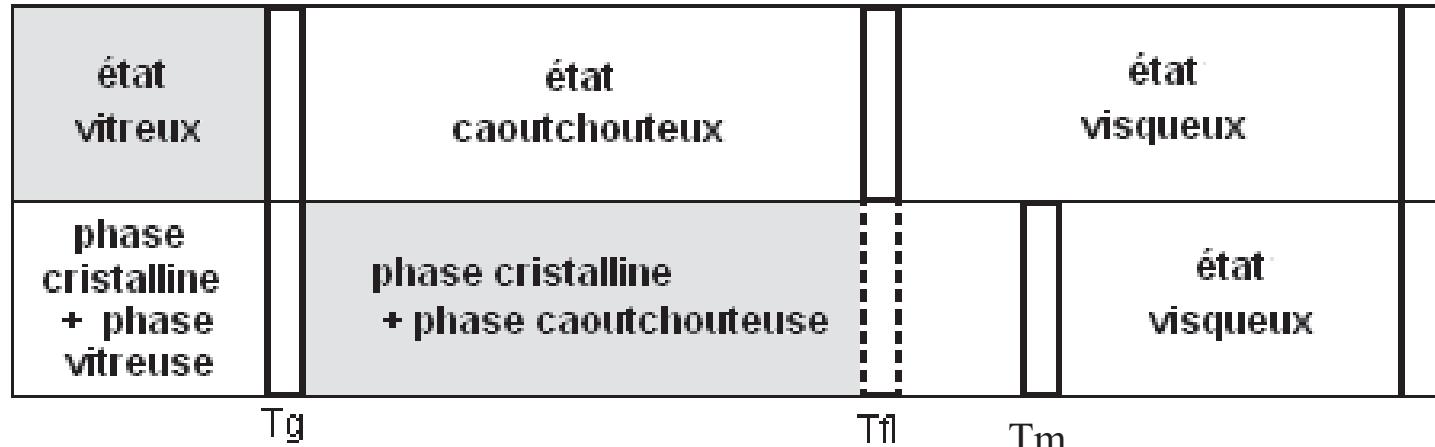


Diagramme d'état des polymères

Thermoplastique amorphe

Ex: PMMA



Thermoplastique semi-cristallin

Ex: PE



Thermodurcissable

Ex: réseaux polyépoxydes



Elastomère

Ex: NR réticulé

Caractérisation structurale des polymères

Diffraction des RX

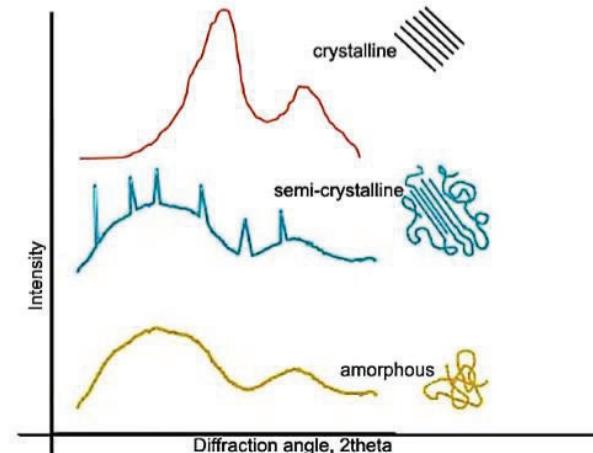
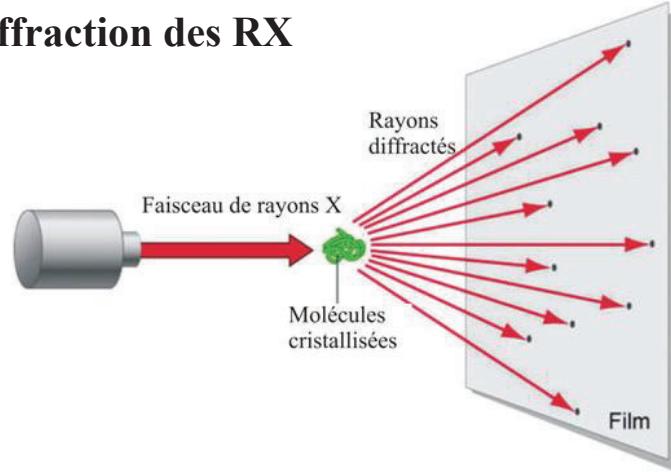
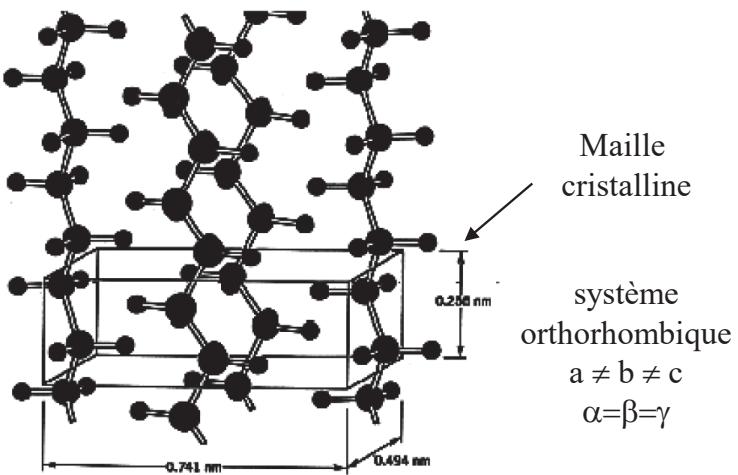
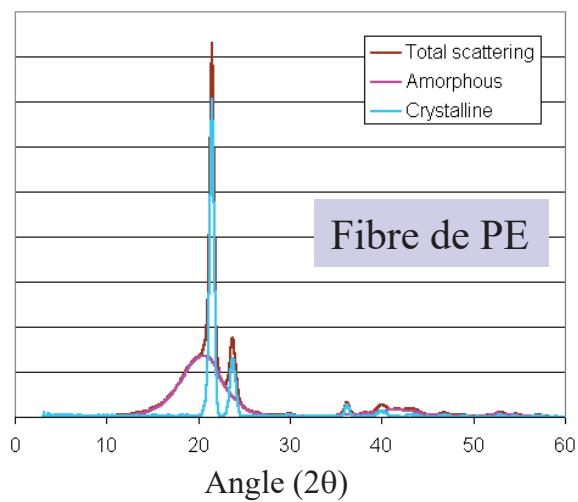
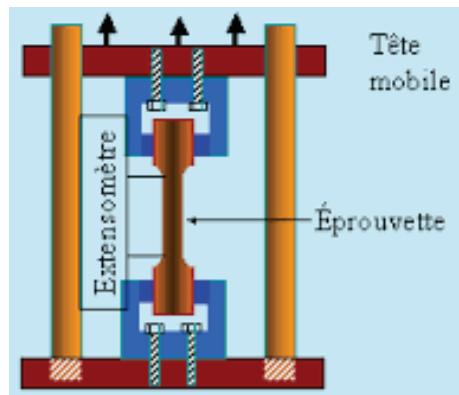


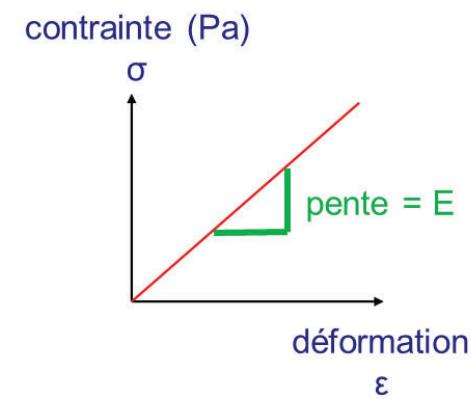
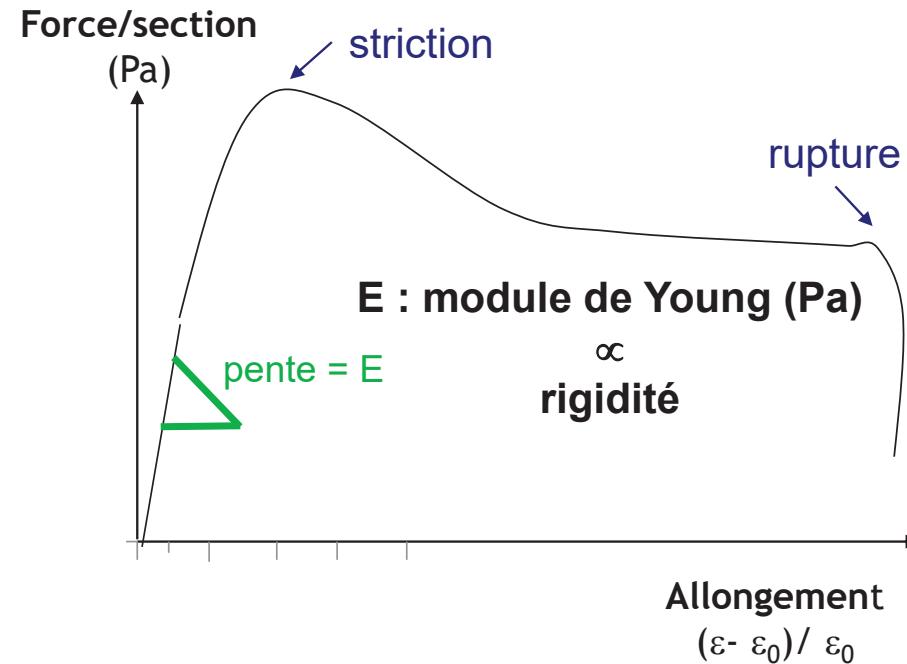
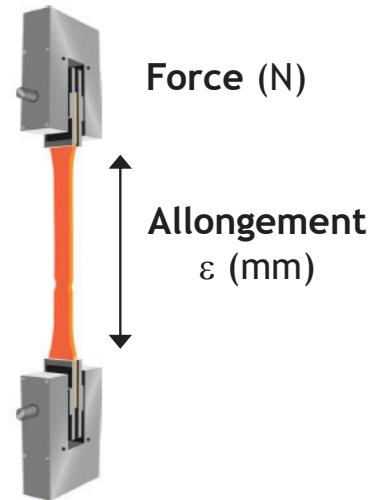
Fig: XRD spectarum of crystalline,semi-crystalline,amorphous polymer



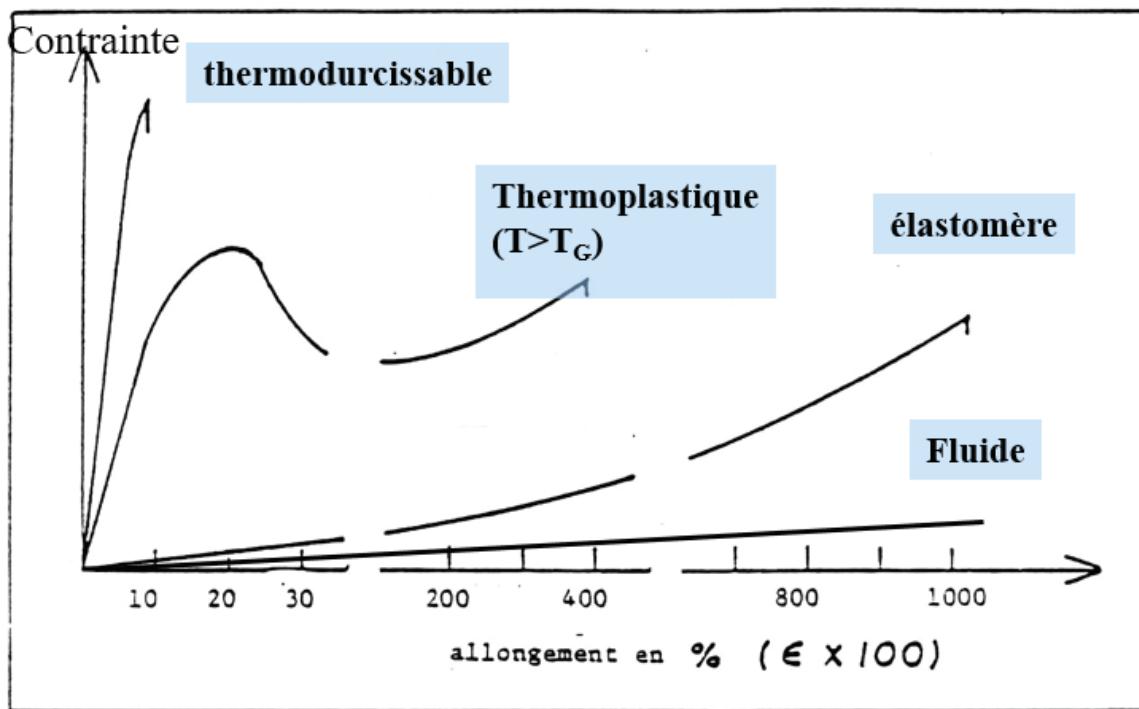
Caractérisation mécanique des polymères



Test de traction



Caractérisation mécanique des polymères



$$\text{Contrainte } \sigma = \frac{F}{S}$$

F : force (N)

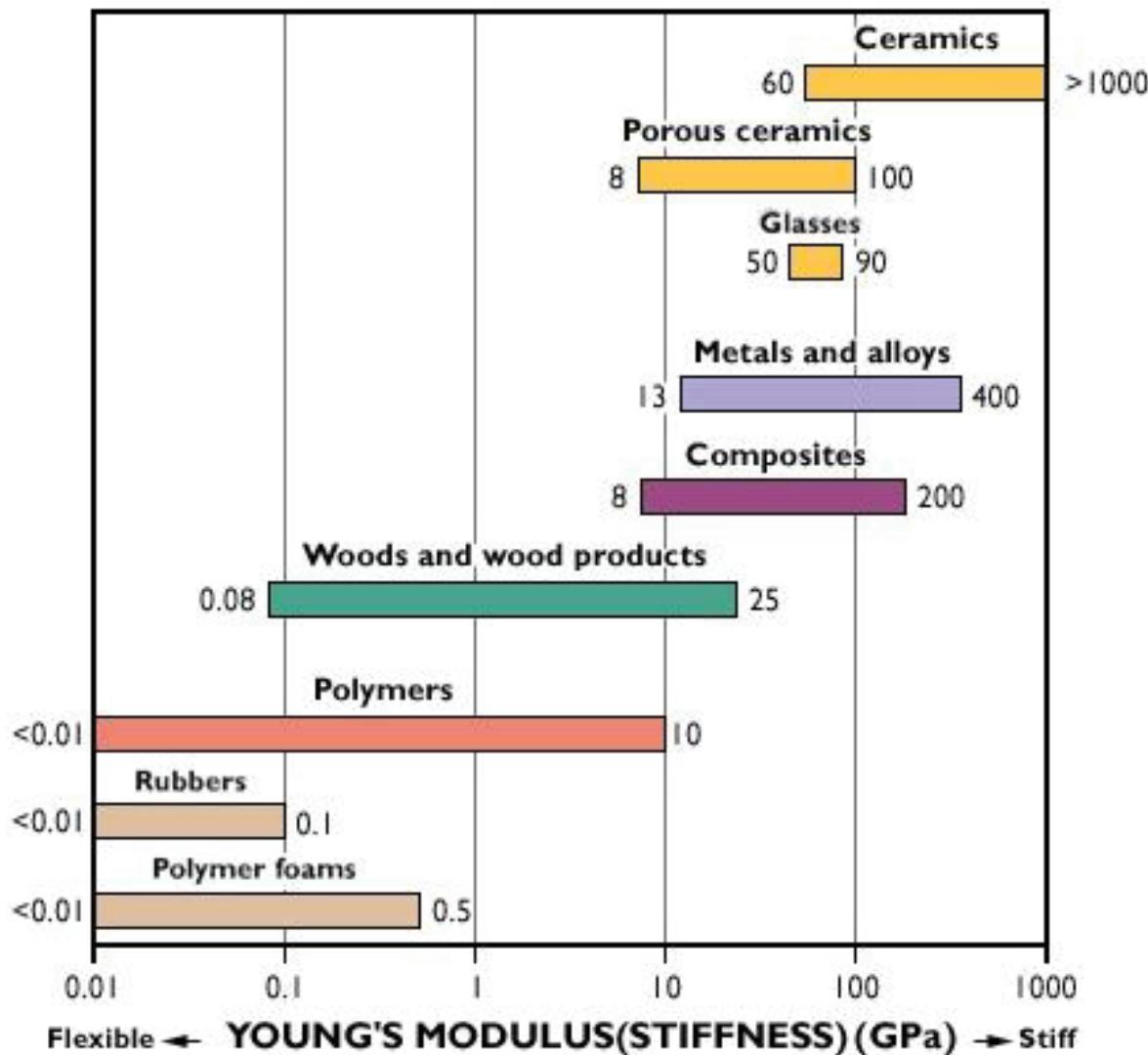
S : surface de la section (m^2)

σ : N/m^2 = Pa

$$\text{Module d'Young } E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

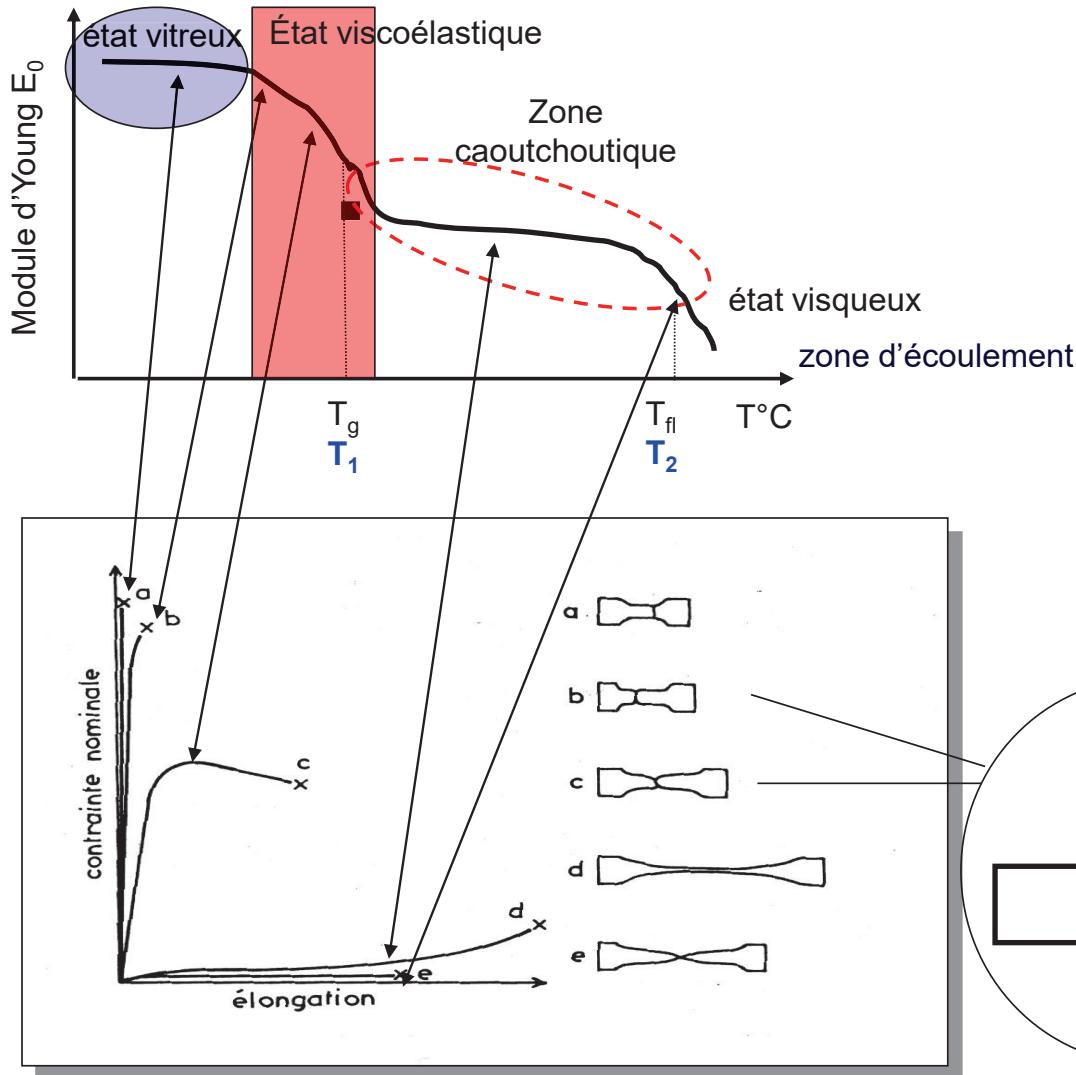
ϵ : Pa

Module de Young des principaux matériaux



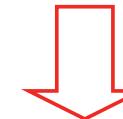
Comportements Mécaniques d'un Polymère en fonction de T

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
 $T_1 ; T_2$

Phénomène de striction

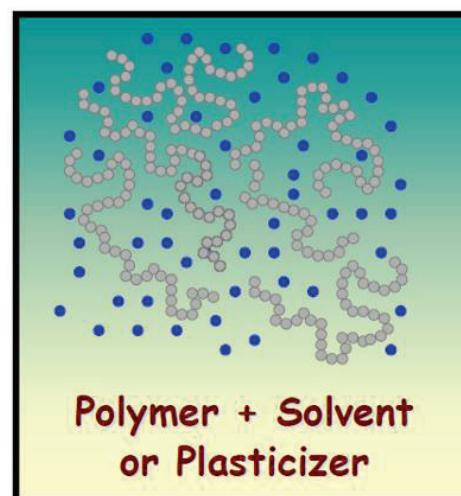


Formulation et mise en œuvre

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
- 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



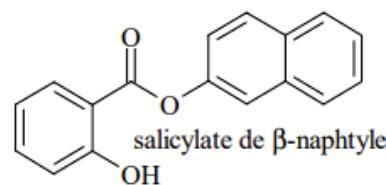
Augmentation du volume libre



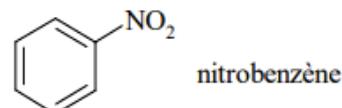
PVC + un peu de plastifiant



PVC + beaucoup de plastifiants !



S=C=S disulfure de carbone



nitrobenzène

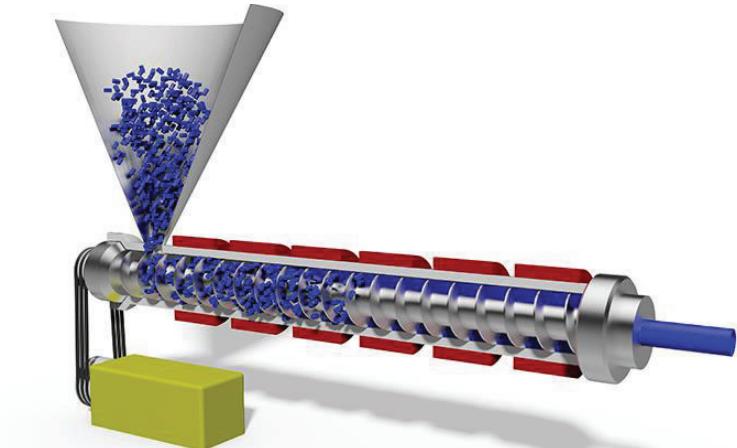
Mise en œuvre des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont sous forme de poudre ou de granule

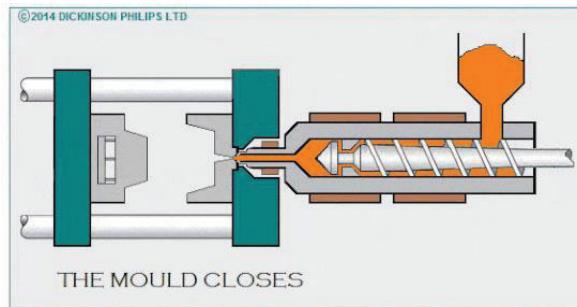


Ils fondent sous l'effet de la chaleur → mise en forme (moule, filière)

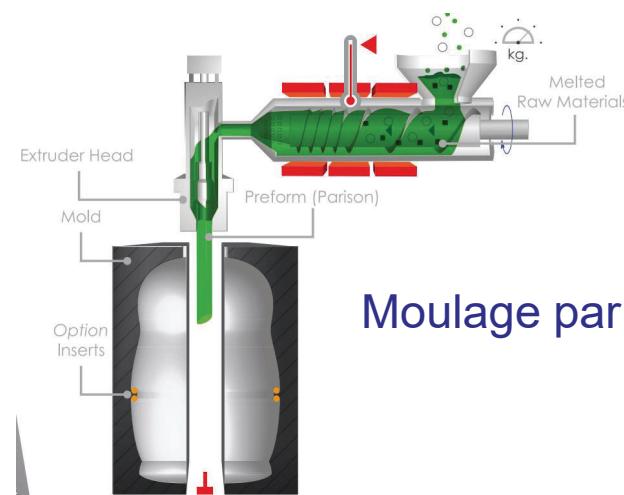
Ils peuvent être recyclés !



Extrudeuse



Moulage par injection



Moulage par soufflage



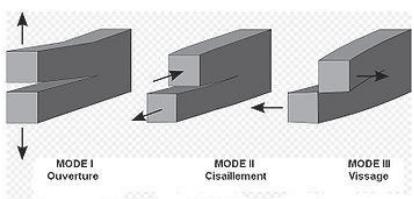
Les polymères...plus que des matériaux!

'Versatilité' des matériaux polymères

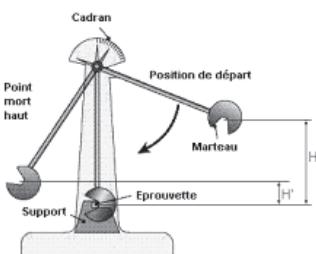
Propriétés mécaniques modulables

- **dureté** (densité du réseau, interactions,...),
- **ténacité** (interactions moléculaires, rigidité et orientation des chaînes...),
- **élasticité** (caoutchoutique, mobilité des liaisons, faiblesse des interactions, Tg ...),
- **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 :

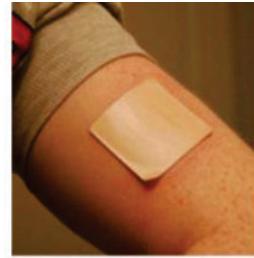
- transparence,
- isolation thermique,
- plasticité,
- isolation électrique,
- mémoire de forme,
- isolation phonique,
- amphiphilie (amphiphathie),
- conductivité électrique,
- biodégradabilité contrôlée,
- absence de tension de vapeur
- adhésion contrôlée,
- viscosité des solutions,
- solvatation préférentielle,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

Applications

Les hydrogels en médecine



Tissue engineering



Transdermal
drug delivery



Wound dressing



Drug delivery
system

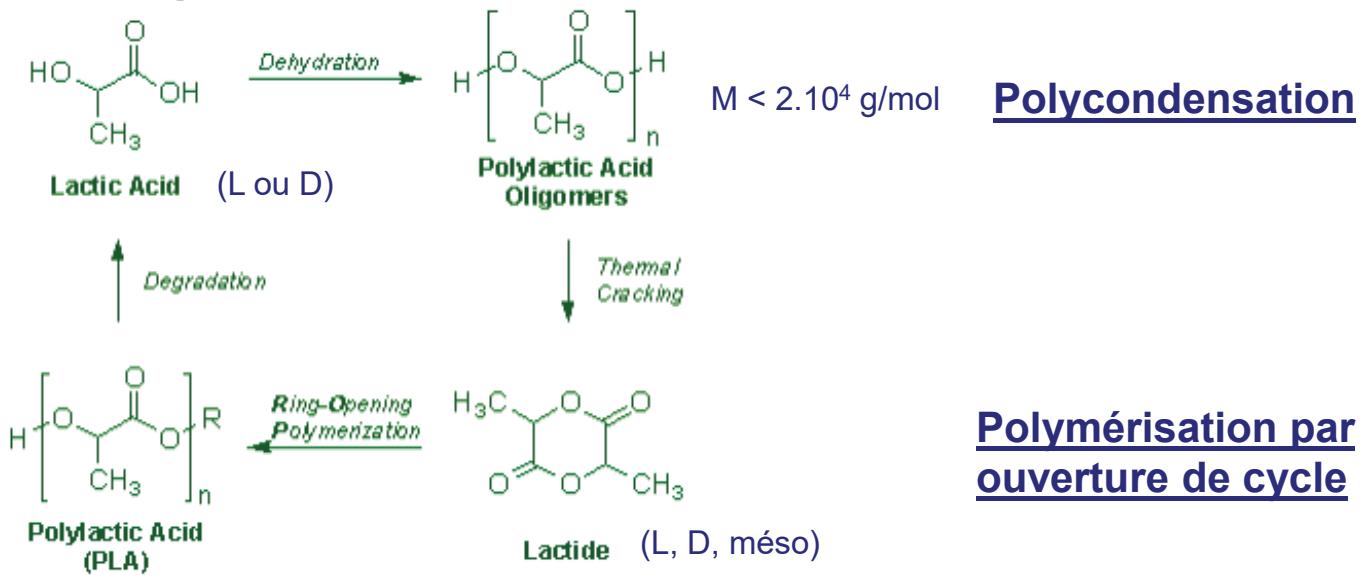


Contact lens

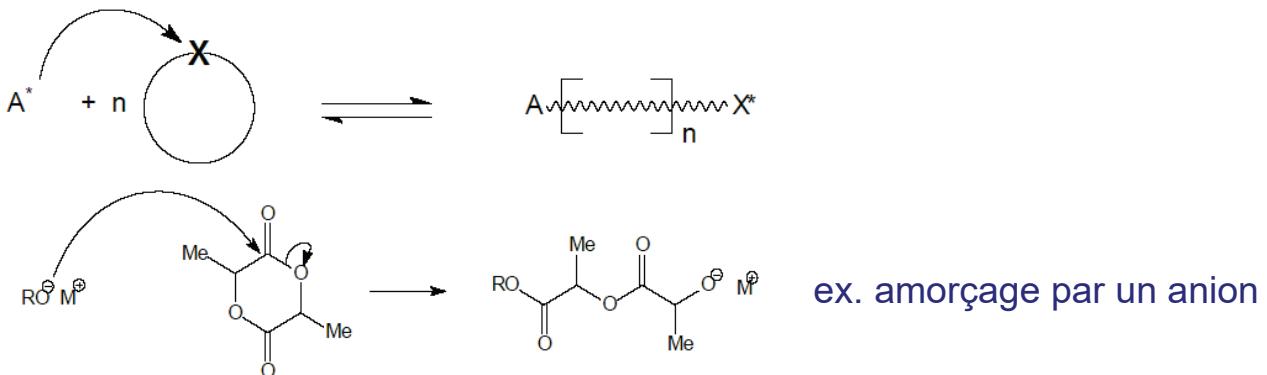
Les polymères dans le biomédical

Les polymères synthétiques et biodégradables

Le poly(acide lactique) ou polylactide (PLA)



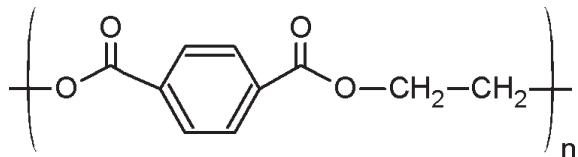
Polymérisation par ouverture de cycle amorcée par une espèce cationique ou anionique



Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

DACRON (1950)

Polytéraphthalate d'éthylène (PET)



famille des
polyesters

Structure rigide

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

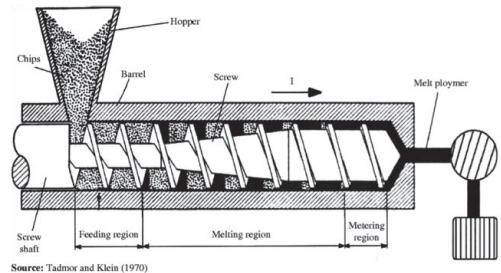
$M \sim 20\,000 \text{ g/mol}$

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

Semi-cristallin (30-40%)

Module de Young: 2.2 – 3.5 GPa

Extrusion de fibres

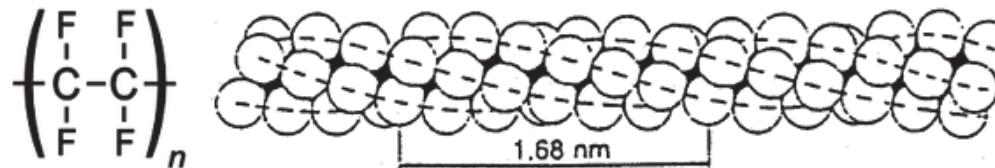


uniquement pour des remplacements d'artères de gros diamètre

Matériaux polymères pour les prothèses vasculaires

PTFE

Polytétrafluorure d'éthylène



Structure rigide

Chimiquement inerte

Semi-cristallin (30-40%)

$M > 10^5$ g/mol

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

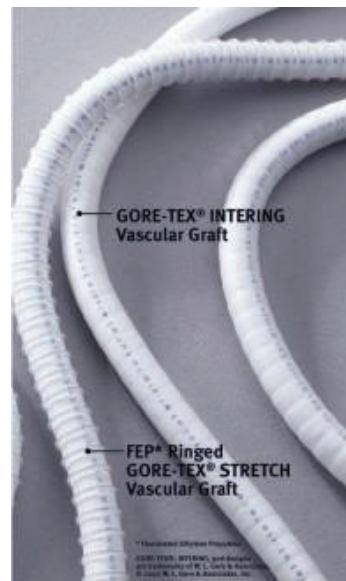
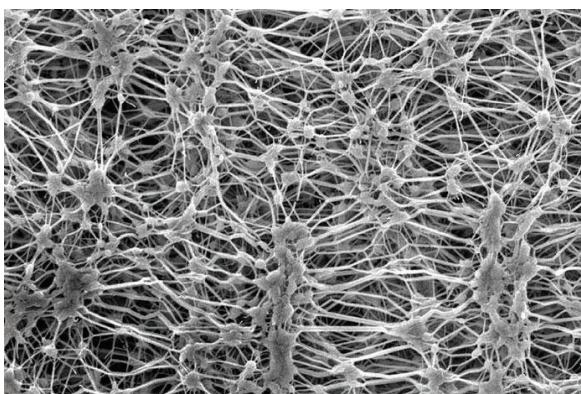
$T_m = 322-327^\circ\text{C}$

Module de Young: 0.3-0.7 GPa

ePTFE (GORE-TEX)

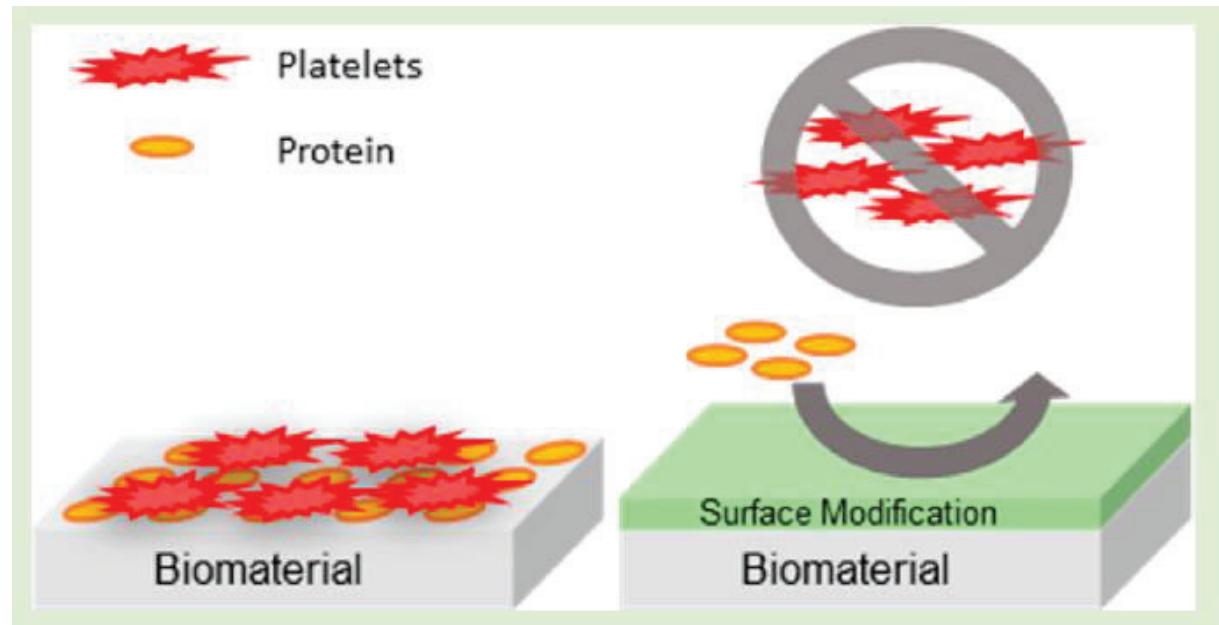
Polytétrafluorure d'éthylène expansé

Matériau microporeux obtenu sous étirement



Traitements de surface

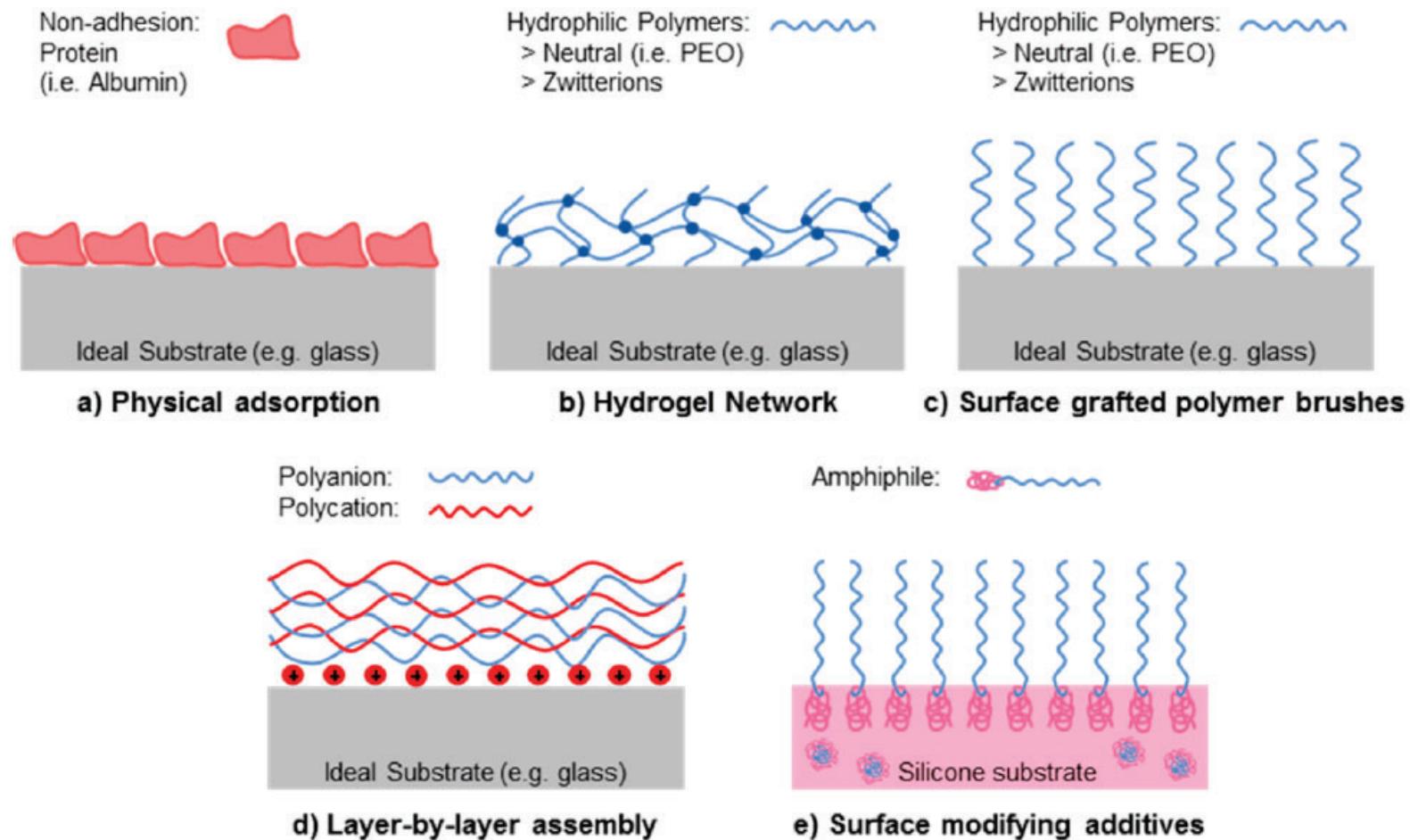
Adsorption de protéines et formation d'un thrombus



Adsorption protéines dépend

- Hydrophilie/hydrophobie de la surface
- Charges + ou -
- Rugosité
- Porosité
- ...

Modification de surface des matériaux polymères



PEGylation des surfaces

