

Cours Matériaux 2008

ELABORATION DES POLYMERES

Jean-Marc HAUDIN
CEMEF

PLAN

1. LE CONCEPT DE POLYMERE
2. LES LIAISONS
3. SYNTHÈSE DES POLYMERES
4. STRUCTURE MOLECULAIRE
5. CONCLUSIONS

1. CONCEPT DE POLYMERE

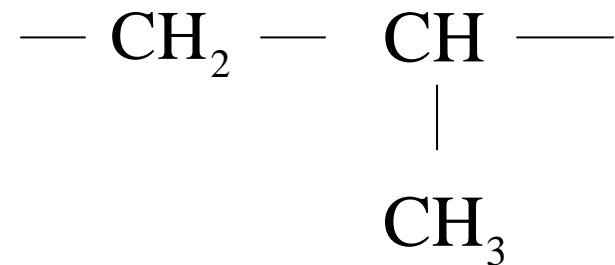
- Définitions
- Le fait macromoléculaire
- Notion de polymolécularité

Définitions

-Un **polymère** est une *macromolécule* obtenue par la répétition d'une *unité constitutive*, comportant un groupe d'atomes liés par des *liaisons covalentes*

- **Chaîne macromoléculaire**

-A-A-A-A-A-



Polypropylène

- **Homopolymère** : une seule unité constitutive

Copolymère : plus d'une unité constitutive

Le fait macromoléculaire

- macromolécule : à partir de 1000 à quelques milliers de g/mol
- intérêt industriel : $10^4 - 10^6$ g/mol
- exemple du polyéthylène industriel
 - 10 000 CH_2
 - 140 000 g/mol
 - 1,26 μm

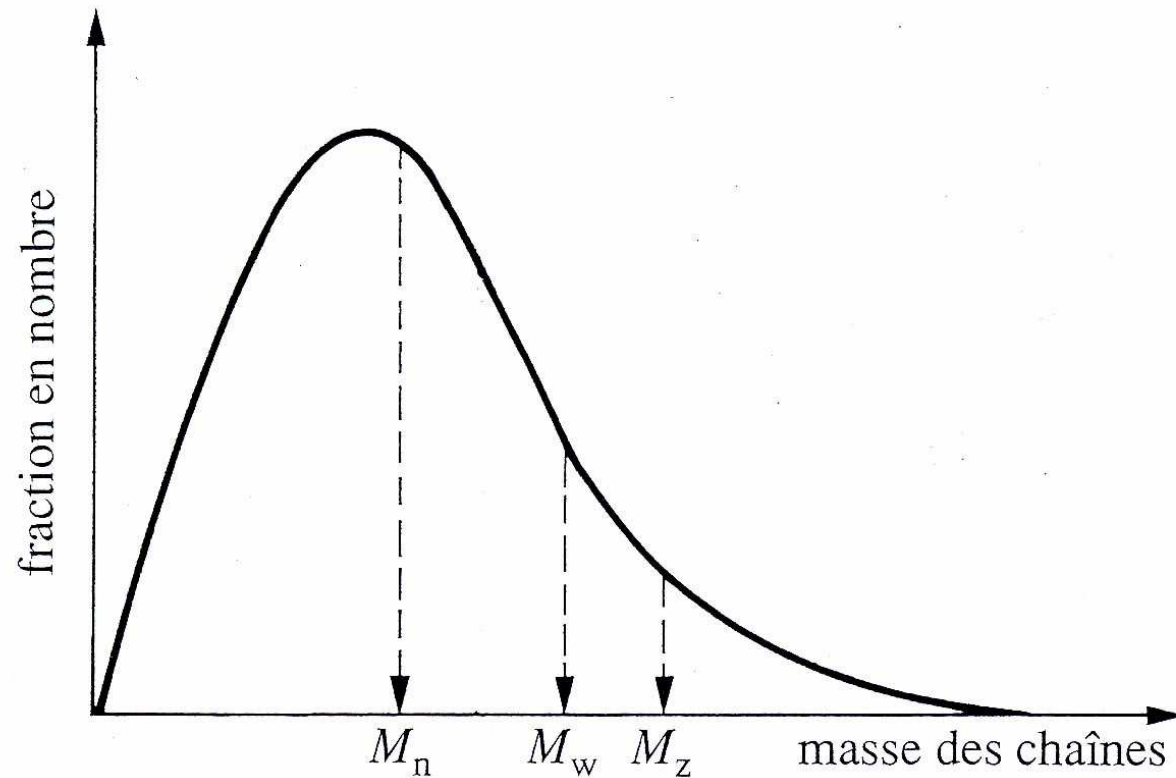
Notion de polymolécularité

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$



2. LES LIAISONS

- **La liaison covalente**

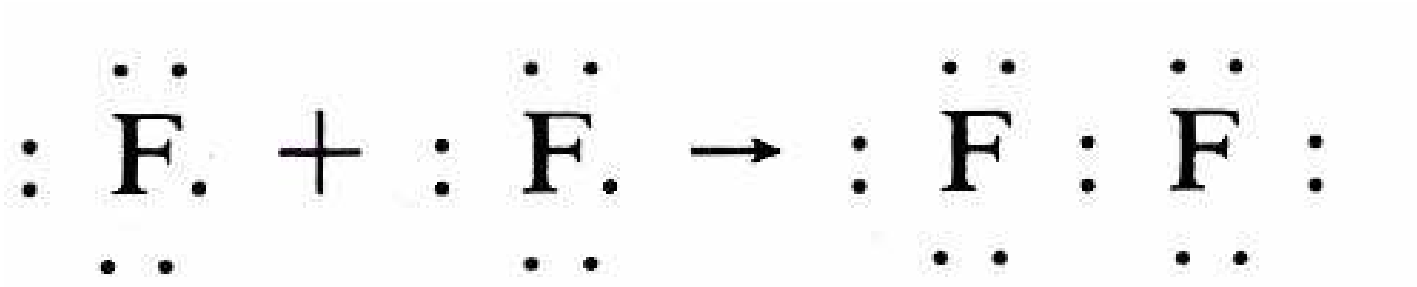
- Architecture de la macromolécule

- **Les liaisons secondaires**

- Interactions entre molécules

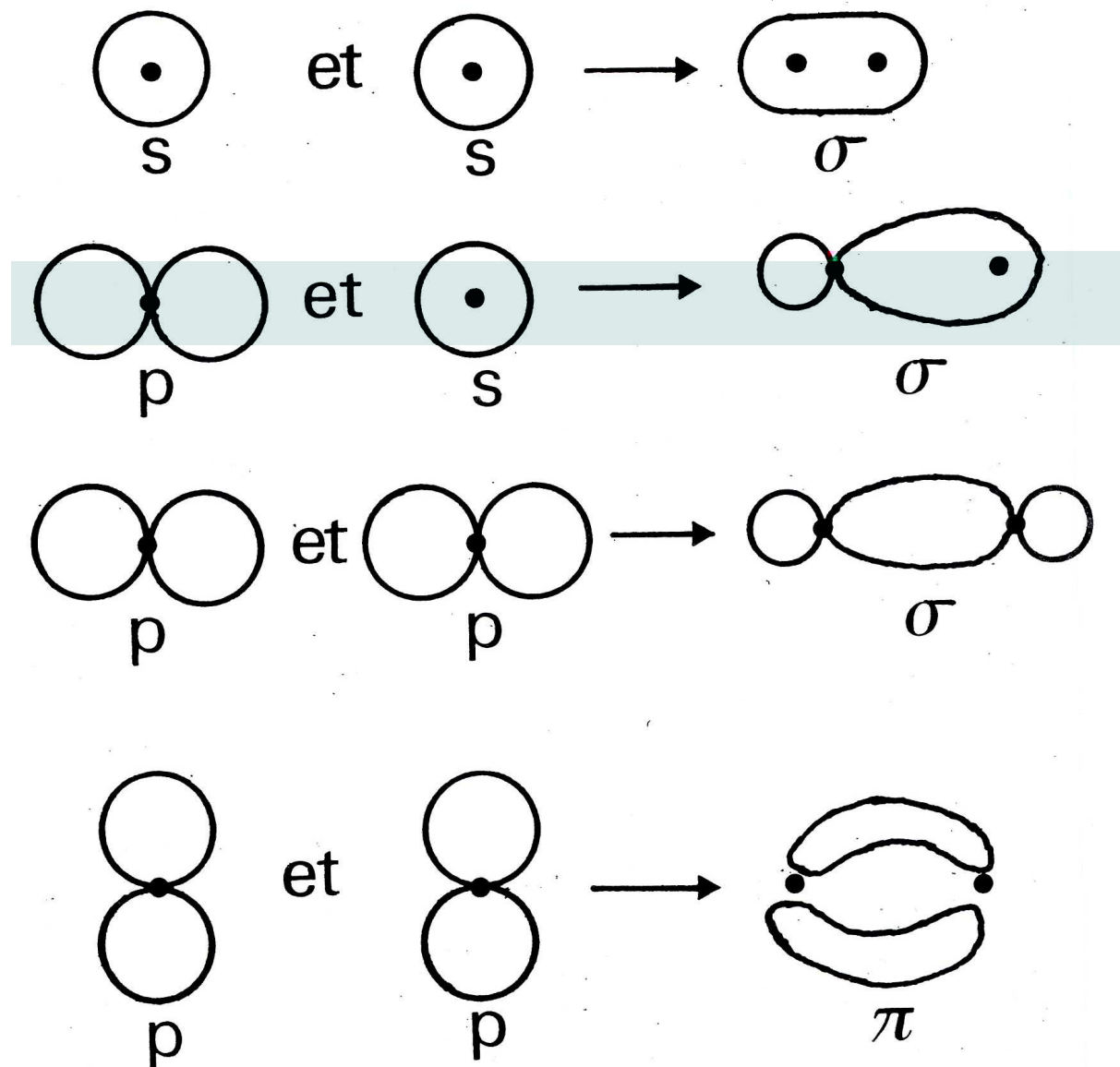
La liaison covalente

- mise en commun d'électrons

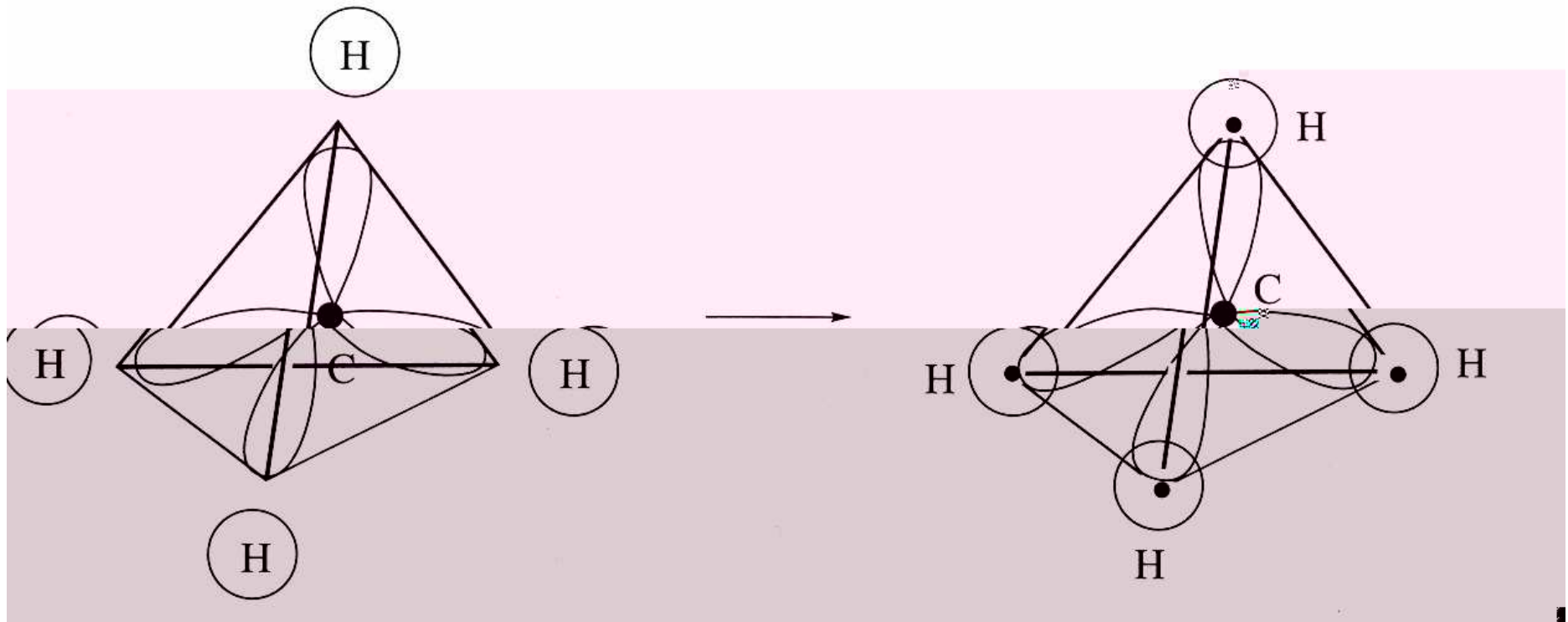


- combinaison d'orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires

Exemples d'orbitales moléculaires



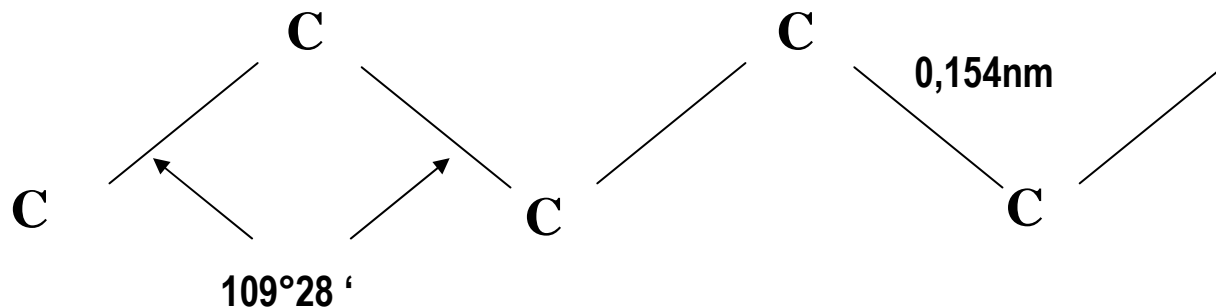
Le cas du carbone: hybridation sp^3



méthane, diamant et..... les polymères

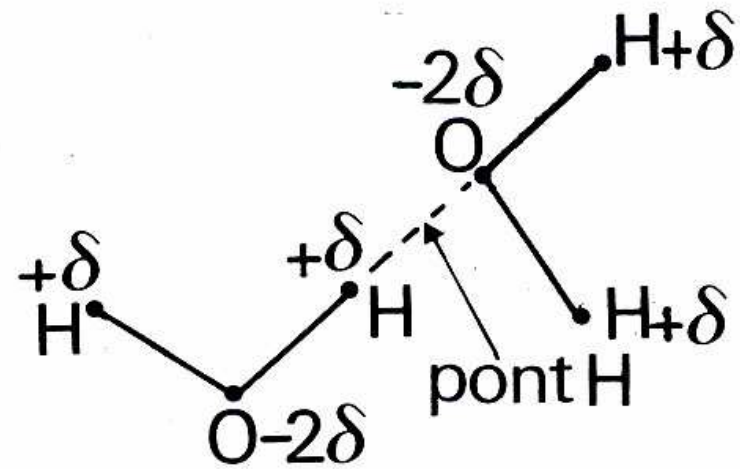
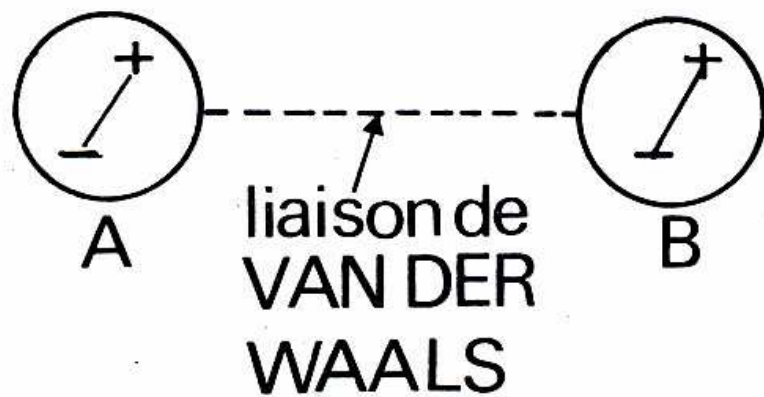
Propriétés de la liaison covalente

- Liaison forte: 348 kJ/mol pour C-C
- Liaison dirigée



- Rotation autour des segments de liaison \rightarrow **CONFORMATION**

Les liaisons secondaires



3. SYNTHÈSE DES POLYMERES

- **Les grands procédés**

- Polymérisation en chaîne
- Polycondensation (polymérisation par étapes)

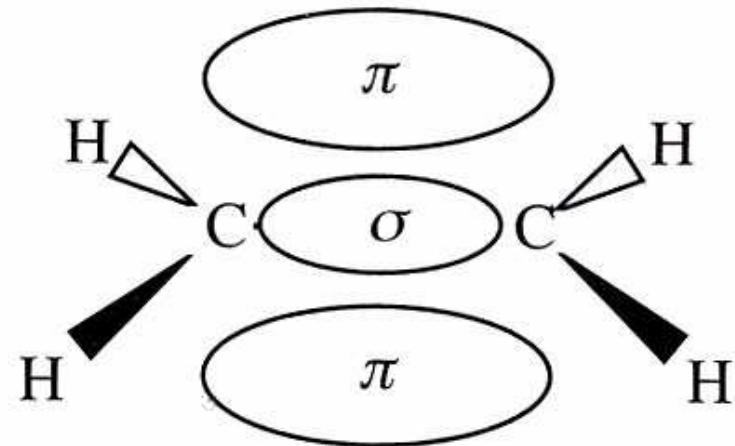
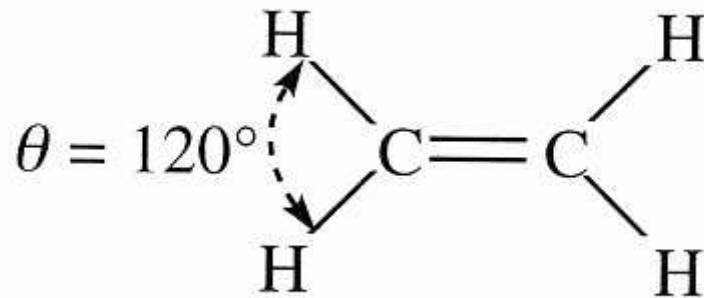
- **Nomenclature des polymères**

- Nomenclature basée sur le processus de formation
- Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure
- Noms courants
- Sigles

Les grands procédés

- Polymérisation en chaîne

A=B



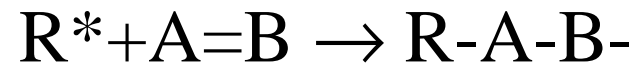
Ethylène

Les grands procédés

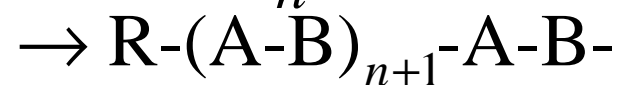
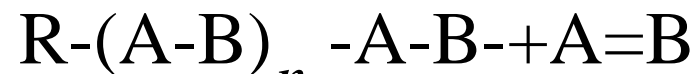
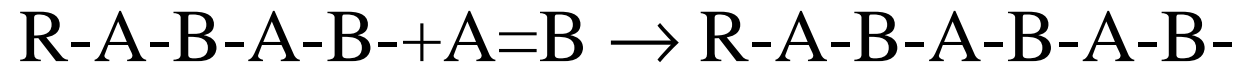
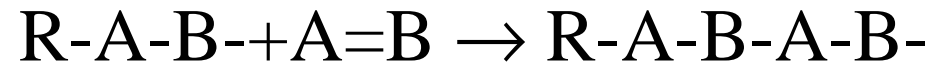
• Polymérisation en chaîne



-Amorçage



-Propagation



- Interruption

- par combinaison

$$R - (A - B)_p - A - B - + R - (A - B)_q - A - B - \rightarrow R - (A - B)_{p+q+2} - R$$

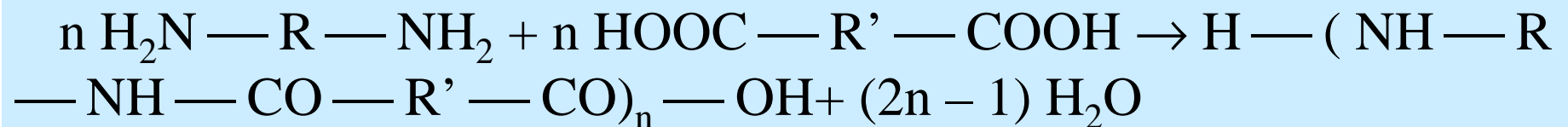
- par transfert

$$R - (A - B)_n - A - B - + R' H \rightarrow R - (A - B)_{n+1} - H + R'*$$

- **Polycondensation (polymérisation par étapes)**

Diamine $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2$

Diacide $\text{HOOC} - \text{R}' - \text{COOH}$



$-\text{NH} - \text{CO} -$ Polyamide

Polycondensation (polymérisation par étapes)

- monomère + monomère \rightarrow dimère
- dimère + monomère \rightarrow trimère
- dimère + dimère \rightarrow tétramère
- trimère + monomère \rightarrow tétramère
- etc.

Nomenclature des polymères

- Nomenclature basée sur le processus de formation

Ethylène → polyéthylène

Chlorure de vinyle → poly(chlorure de vinyle)

- Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure

Acide téréphtalique + éthylène glycol
→ poly(téréphtalate d'éthylène)

Acide adipique + hexaméthylène diamine
→ poly(hexaméthylène adipamide)



- Noms courants

Poly(hexaméthylène adipamide) → polyamide 6-6
Nylon 6-6

- Sigles

Poly(chlorure de vinyle) → PVC (Poly(Vinyl Chloride))
Poly(téréphtalate d'éthylène) → PET (Poly(Ethylene Terephthalate))

Exemples

Nom	Sigle	Synthèse	Monomères	Unité constitutive
polyéthylène	PE	polymérisation	éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
polypropylène	PP	polymérisation	propylène $\text{CH}_2 = \text{CH}$ CH_3	$-\text{CH}_2 - \text{CH}-$ CH_3
poly(chlorure de vinyle)	PVC	polymérisation	chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH}$ Cl	$-\text{CH}_2 - \text{CH}-$ Cl
			$\text{CH}_2 = \text{CH}$ 	$-\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 
polyamide 6-6	PA6-6	polycondensation	acide adipique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -$ $\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$
poly(téréphtalate d'éthylène)	PET	polycondensation	acide téréphtalique $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ éthylène glycol $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ $\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} -$

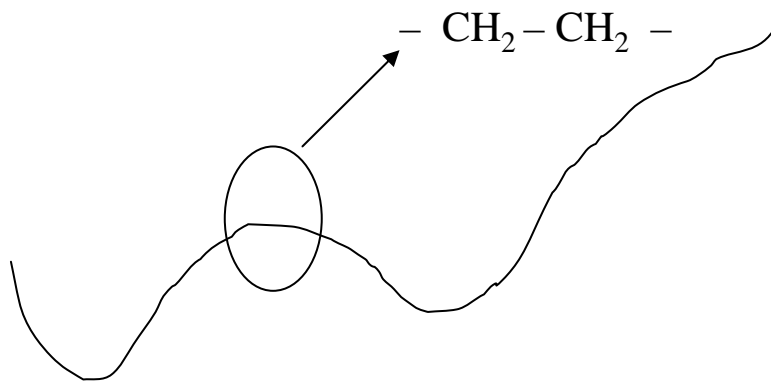
4. STRUCTURE MOLECULAIRE

- Dimensionnalité
- Enchaînement des unités constitutives
- Configuration

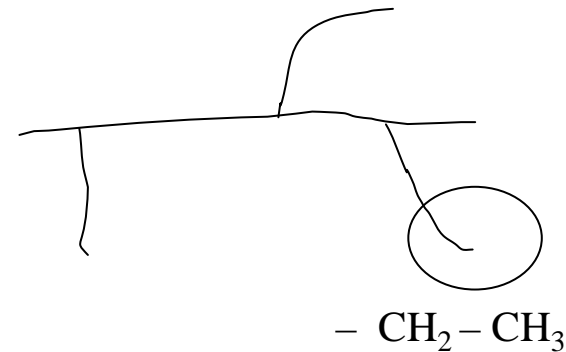
DIMENSIONNALITE

MACROMOLECULES MONODIMENSIONNELLES

(THERMOPLASTIQUES)



Linéaire (PEHD)

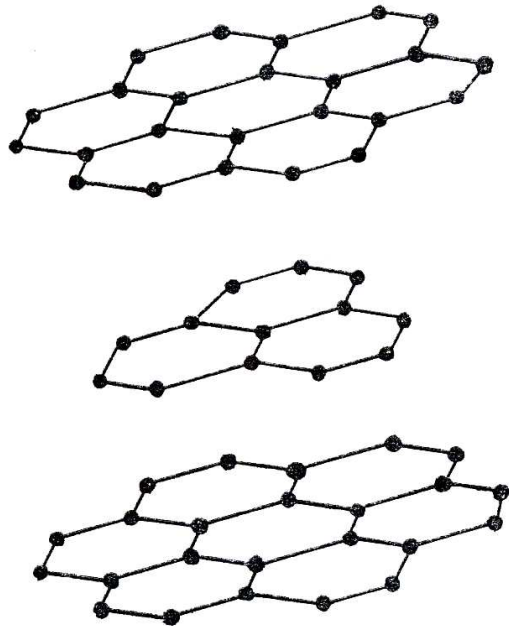


Ramifiée (PEBD)

DIMENSIONNALITE

MACROMOLECULES

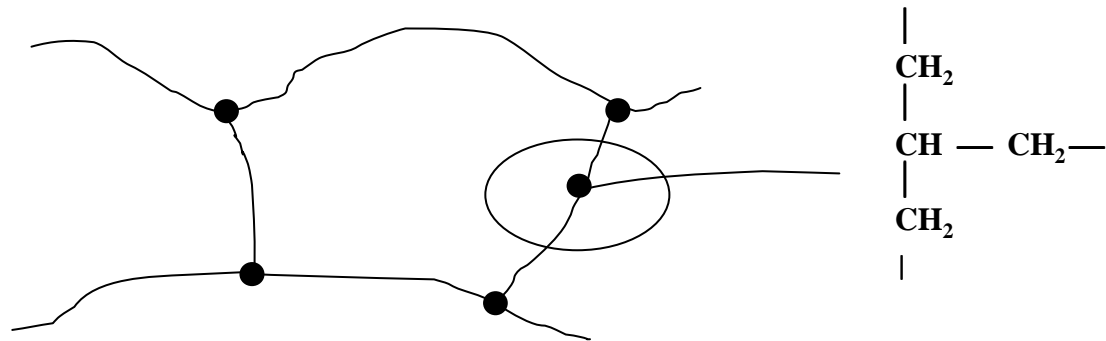
Bidimensionnelle



Graphite

sp^2

Tridimensionnelle



Réseau

(thermodurcissables et élastomères)

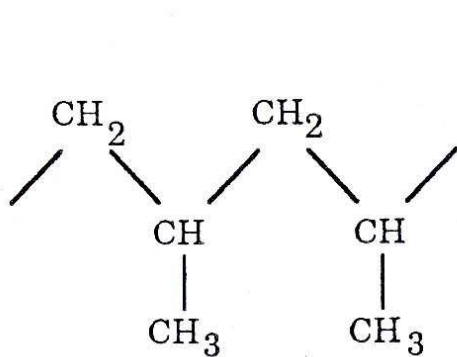
DIMENSIONNALITE

- **Thermoplastiques:**
macromolécules monodimensionnelles
- **Thermodurcissables:** réseau serré
- **Elastomères:** réseau lâche

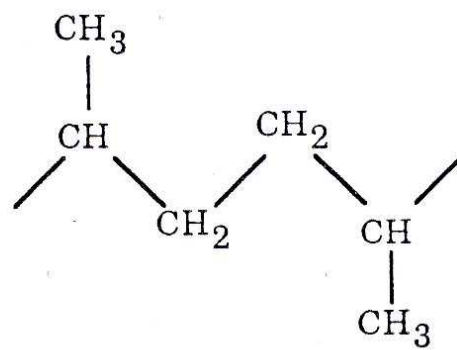
ENCHAINEMENT DES UNITES CONSTITUTIVES

HOMOPOLYMERE (EXEMPLE : POLYPROPYLENE)

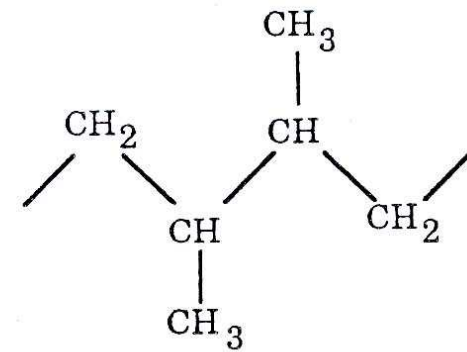
T Q



Tête à queue



Tête à tête



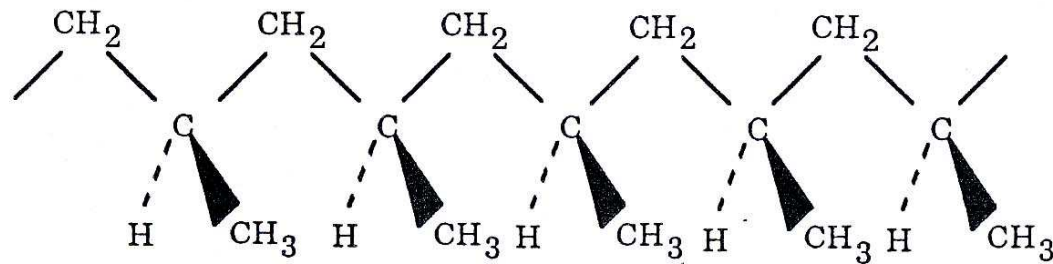
Queue à queue

ENCHAINEMENT DES UNITES CONSTITUTIVES

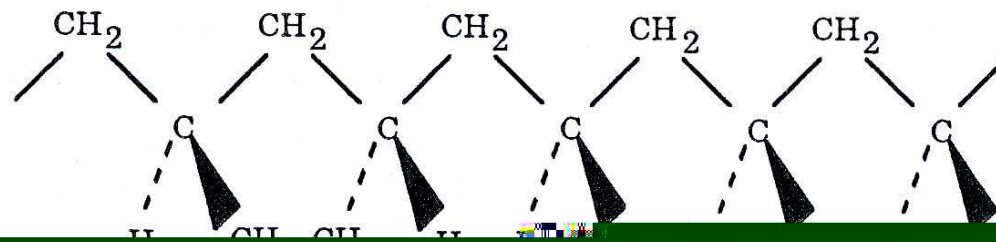
COPOLYMERE

- Aléatoire -AABABABBBABAABABBABAA-
- Alterné -ABABABABABABABA-
- A blocs -AA...AA- BBB...BB- AA...AA-
- Greffé
-AAA...AAA...AAA...A-
| | |
B B B
| | |
B B B

CONFIGURATION (EXEMPLE : POLYPROPYLENE)



ISOTACTIQUE



SYNDIOTACTIQUE

5. CONCLUSION

- **Macromolécules« chimiquement terminées »**
- **Comment vont-elles s'organiser?**