

Initiation à la chimie et physico-chimie des polymères

*Licence de Chimie
1ère année*

Partie I : Historique - Présentation

Luc Picton

Laboratoire

Polymères, Bio polymères et Surfaces

CNRS- Université de Rouen

Bâtiment de chimie (2ème étage)

02 35 14 00 71

luc.picton@univ-rouen.fr

<http://www.univ-rouen.fr/pbm>



Introduction

Historique – Définitions – Dans la vie quotidienne

Synthèse

Polymérisation vivante

Polycondensation

Propriétés principales

‘Plastiques’ : Thermoplastiques, Élastomères,
Thermodurcissables
Mise en oeuvre
Données économiques

‘Additifs de formulation’ aqueuse

Polymères hydrosolubles synthétiques et naturels
Notion de formulation – stabilité - texture

1^{ère} partie :

Introduction

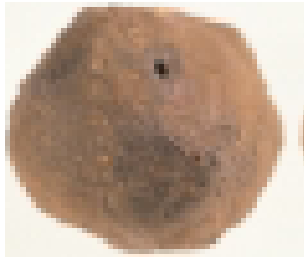
Historique

Définitions

Dans la vie quotidienne

Historique

Utilisation ancestrale des polymères



Tlachli : balle en **caoutchouc naturel**
(ancêtre du Basket) chez les Mayas et les Aztèques

Adhésif **gomme arabique**
sur momies égyptiennes
(musée de Perpignan)

www.mediterranees.net/museum/momie.html

Application médicale

Utilisation des **gommes 'arabique', 'tragacanth'...**
comme hémostatique ou liant de formulation médicinales

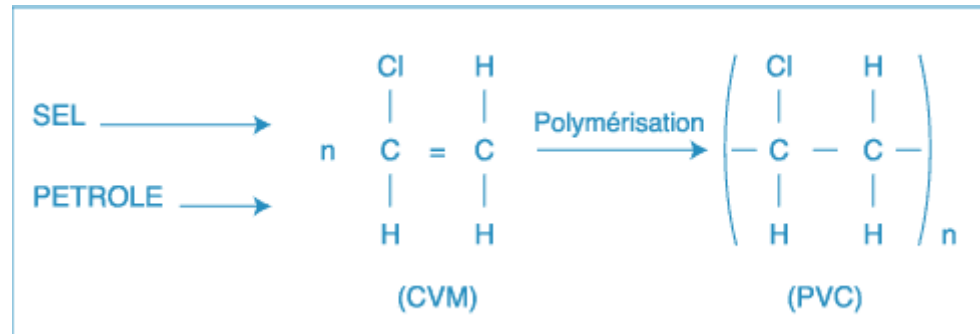
<http://perso.wanadoo.fr/raoul.perrot/>



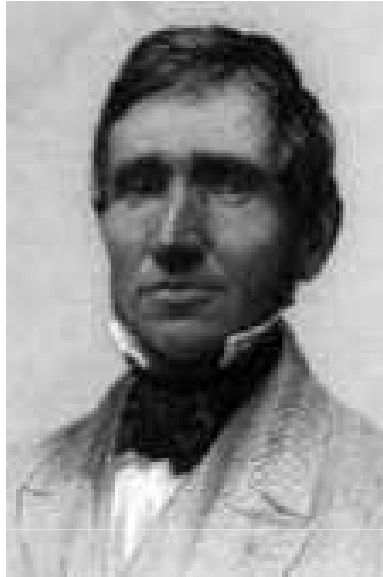
Épaississant alimentaire utilisé par les celtes
Carraghénanes (comté de Carragheen,
Irlande du nord)

Tâtonnements historiques ou comment les scientifiques font des Polymères sans le savoir!

1838 : **Henri-Victor Regnault** travaille sur les composés chlorhydriques
Il isole le chlorure de vinyle. Laisse par inadvertance à la lumière dans une bouteille un solide blanc apparaît !
C'est la **1^{ère} synthèse du PVC**, mais le scientifique ne développe pas.



1839 : Charles Goodyear et la vulcanisation du caoutchouc



C. Goodyear est quincaillier, en 1830, il propose ses valves de gilet de sauvetage à la Roxbury India Rubber Co, 1^{er} fabricant de caoutchouc américain. Le directeur lui explique qu'il n'y a aucun avenir dans le caoutchouc car les gommages se décomposent, Il lui propose de récupérer tous les stocks.

Goodyear décide de consacrer sa vie au caoutchouc, dans une misère absolue il découvre que l'action du **soufre** et de la **chaleur** transforme le caoutchouc en une sorte de 'cuir synthétique'.

Il invente toutes sortes d'objets pas nécessairement des pneumatiques.

Il meurt dans la misère, et une société la Union State Rubber rachète sa petite société pour devenir ce qui sera la
Goodyear Tire & Rubber, Co

1870 : 1^{ère} synthèse de ‘plastique’

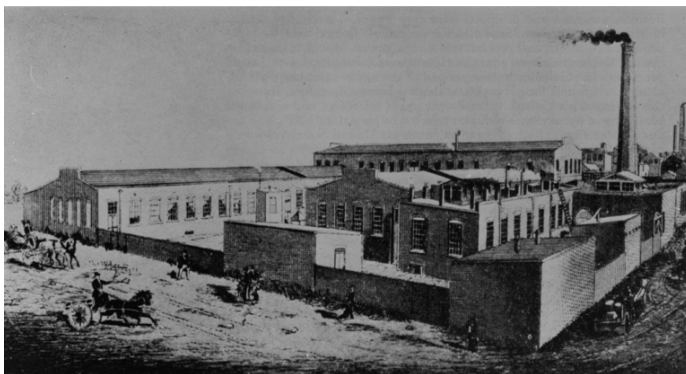
Un concours est organisé aux USA pour trouver un substitut à l’ivoire



John Wesley Hyatt reprend une invention anglaise, (Alexander Parkes, 1862), à base de cellulose traitée à l’acide nitrique qui permettait l’obtention d’objets durs mais instables.

Il y ajoute du camphre et invente la **celluloïde...** et gagne le concours

Il crée une société, la ‘Albany billard ball company, Co’ qui devient rapidement la ‘Celluloid manufacturing company, Co’ (1872)

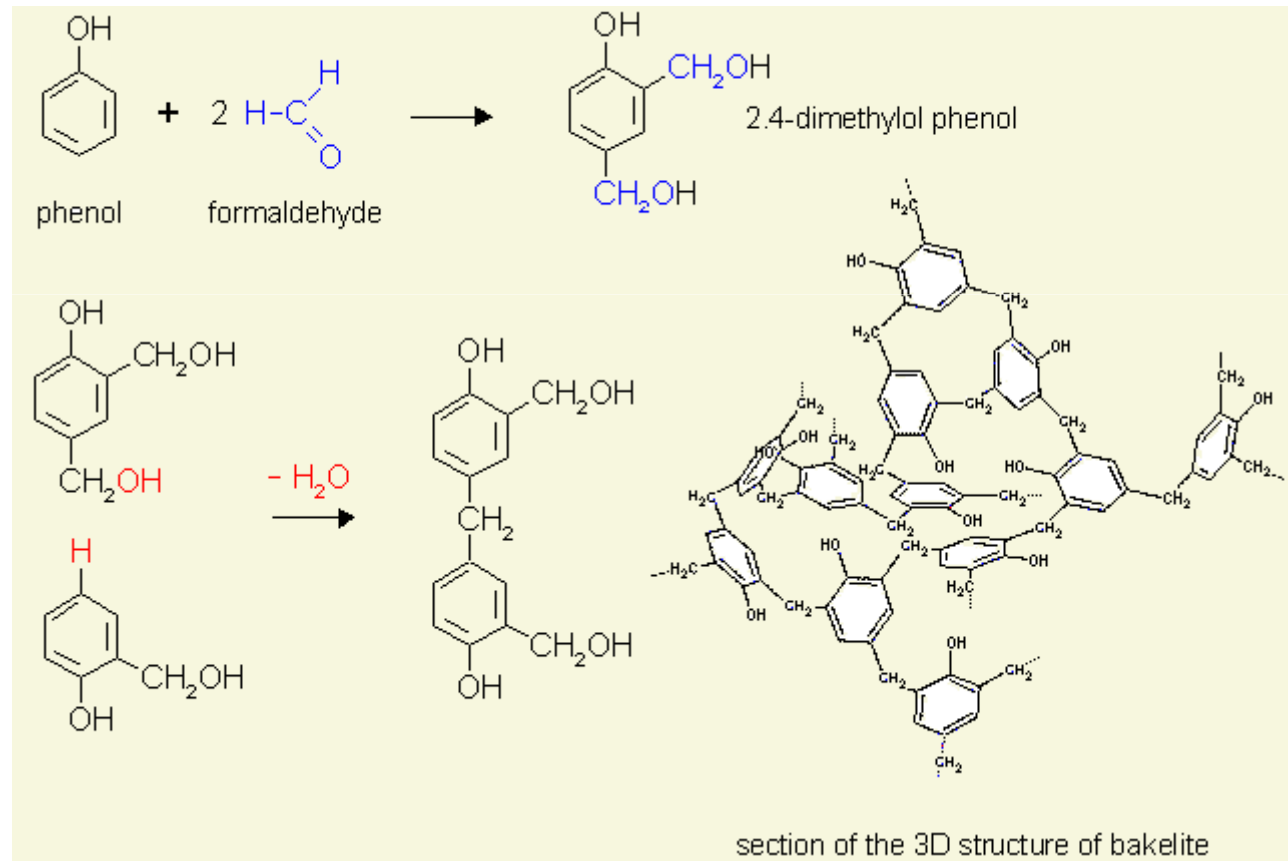


1^{ère} usine de matières plastiques

1907 : Baekeland invente la bakélite – 1^{ère} résine thermodurcissable



C'est la 1^{ère} véritable synthèse de polymère à partir de molécules simples :
Le phénol et le formaldéhyde.



Synthèse de la Bakélite

Chemicals:

formaldehyde, phenol, ice acetic acid, conc. hydrochloric acid

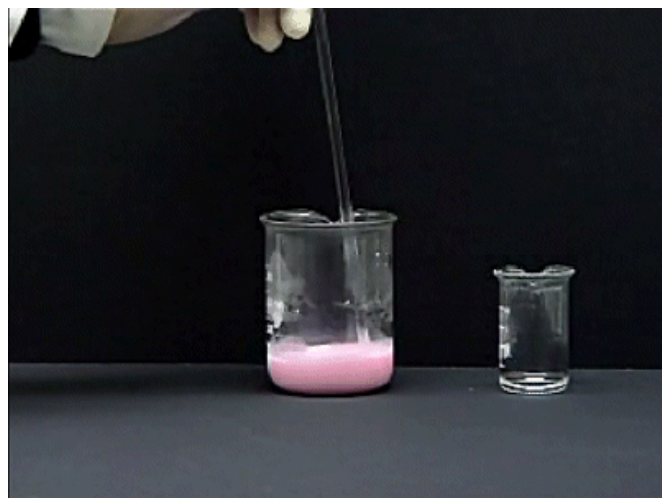
Safety precautions:

Formaldehyde is very toxic by inhalation, ingestion and through skin absorption. Probable human carcinogen. Mutagen. May cause damage to kidneys, allergic reactions, sensitisation and heritable genetic damage.



Experimental procedure:

10 g of phenol, 12.5 ml of formaldehyde and 27.5 mL of ice acetic acid are mixed in a beaker. 24 mL of conc. HCl are slowly added to the mixture while stirring.



Pourtant le concept des Polymères n'est pas encore présent !

A cette époque, on distingue les molécules organiques en 2 catégories:

- Les cristalloïdes

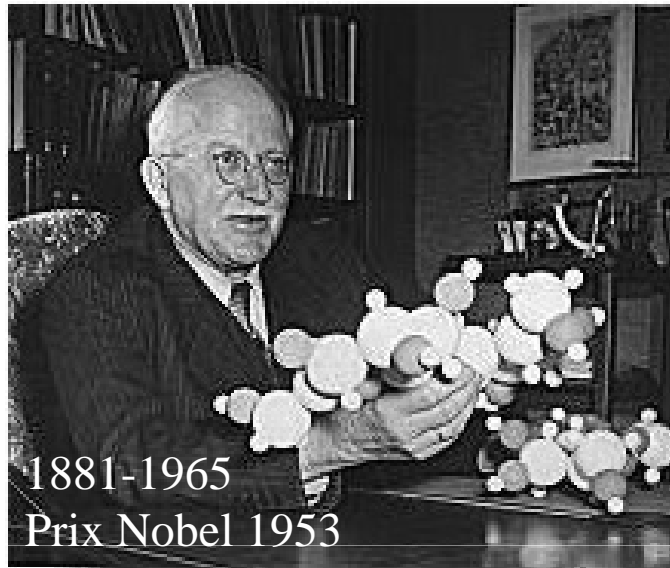
- Les colloïdes

- **Les cristalloïdes** : composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.
- **Les colloïdes** : molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies.

Masse molaire mesurée $> 100\ 000\text{g/mol}$

Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats. Les chimistes allemands appelaient cette chimie « la chimie des saletés » (« Schmutzen Chemie »).

Naissance de la science des polymères : Hermann Staudinger



En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes.

A l'époque, c'est une hérésie.
(théorie de la chimie moléculaire)

Il travaille sur des polymères naturels : cellulose, caoutchouc, amidon

Mais c'est sur le **Polyoxomethylene** (polymérisation du formaldéhyde) qu'il démontre sa théorie en trouvant une méthode de détermination du degré de polymérisation (DP) par dosage des fonctions alcool terminales

Il relie alors DP, masse molaire et grandeurs physico-chimique (viscosité)

En France : Georges Champetier



Travaille sur

- la cellulose et la modification chimique de la cellulose.
- la synthèse de polyamides
- polymérisation des lactames

contribue aux idées
de Staudinger

Développe les polymères
en France, ses élèves (~ 100 thèses)
vont participer à la création d'une grande
partie des laboratoires de Recherche
sur les polymères
(existants aujourd'hui)

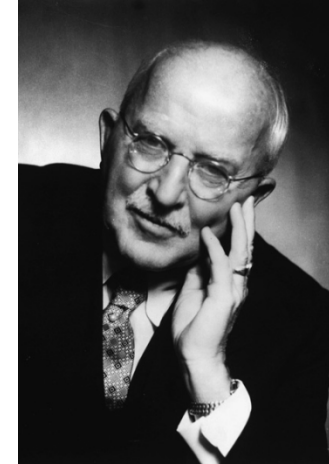
Les prix Nobel dans le domaine des polymères

PN 1953

Staudinger Herman (D-1881-1965)

Cf transparent précédent

'Père' du concept des polymères



PN 1963

Natta Giulio (It-1903-1979)

& Ziegler Karl (D-1906-1973)

Tacticité

Synthèse stéréospécifique

Polymérisation cationique



Les prix Nobel dans le domaine des polymères

PN 1974

FLORY Paul (USA-1910-1985) :
(élève de Carothers -DuPont de Nemours)
Comportement polymère en solution



PN 1987

LEHN Jean-Marie (Fr-1939)
Assemblages
supra-moléculaires



Les prix Nobel dans le domaine des polymères

PN 1991

DE GENNES Pierre-Gilles (Fr-1932-2007)

Matière molle ordre - désordre

Comportement dynamique des solutions de polymères



DEFINITION SUCCINTE

Qu'est ce qu'une macromolécule (ou un polymère)?

C'est une molécule **très grande** constituée de **l'assemblage covalent** d'un très grand nombre de molécules appelées **Monomères** (plusieurs milliers à dizaines de milliers)

La quasi-totalité des **macromolécules sont organiques** (À l'exception de certains assemblages à base de silicium comme le silicone)

Si le monomère est unique : on parle de polymère

Si il y quelques monomères différents on parle de copolymère

Si beaucoup de monomères sont différents on parle de macromolécule (souvent naturelle : ADN, Protéines...)

Rq: les polymères et copolymères sont des macromolécules,
Les macromolécules ne sont pas nécessairement des polymères

Il existe des macromolécules naturelles

Polysaccharides : assemblages de sucres
(amidon, cellulose...)

Protéines ; assemblage d'acides aminés
(Kératine, soie, gélatine...)

Caoutchouc naturel (hévéa)...

produit par le monde végétal, animal, bactérien ou fongique.

Rq : les macromolécules artificielles sont des macromolécules naturelles modifiées chimiquement par l'homme

Il existe des macromolécules synthétiques

Issus de l'imagination de l'homme, pour remplacer d'autres types de matériaux, ou pour élaborer de nouveaux matériaux de haute Technologie (matières plastiques, colles, composites, résines...)

Structure et arrangement des polymères et copolymères

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Homopolymer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Alternating copolymer

-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-

Block copolymer

-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-B-A-

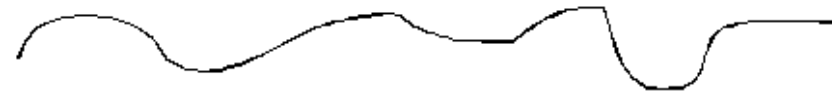
Random copolymer

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

-B-B-B-B-B-B-B-B-

-B-B-B-B-B-B-B-B-

Graft copolymer

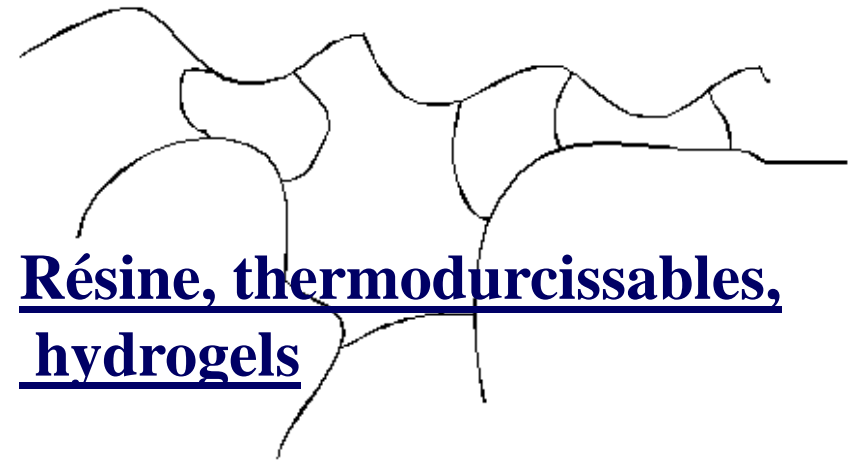


Linear

Thermoplastique/élastomères



Branched

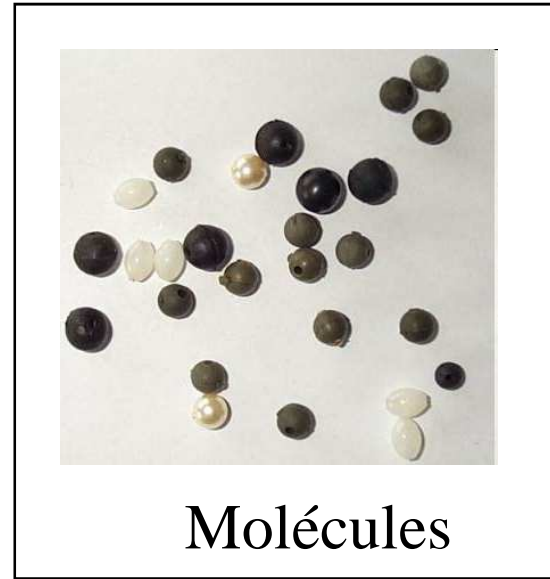


Crosslinked

Résine, thermodurcissables,
hydrogels



Polymères



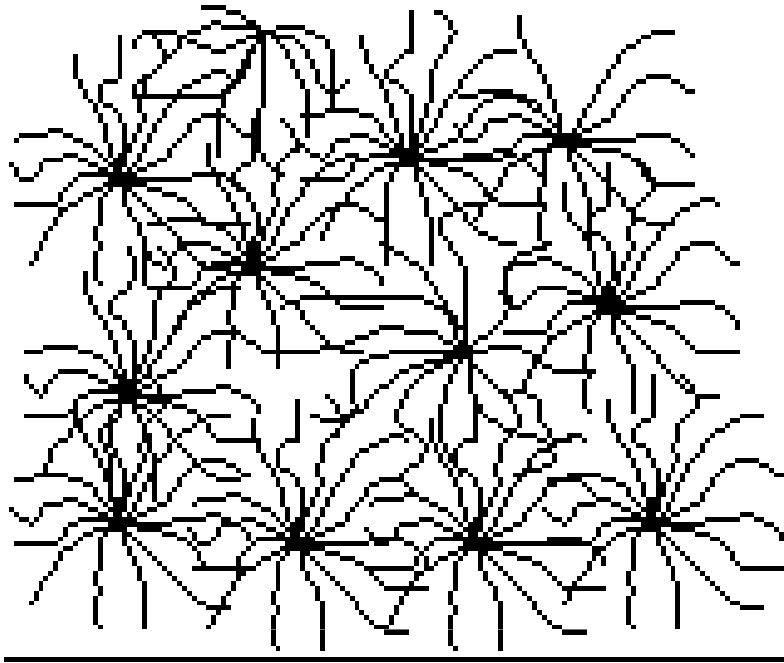
Molécules



Macromolécules



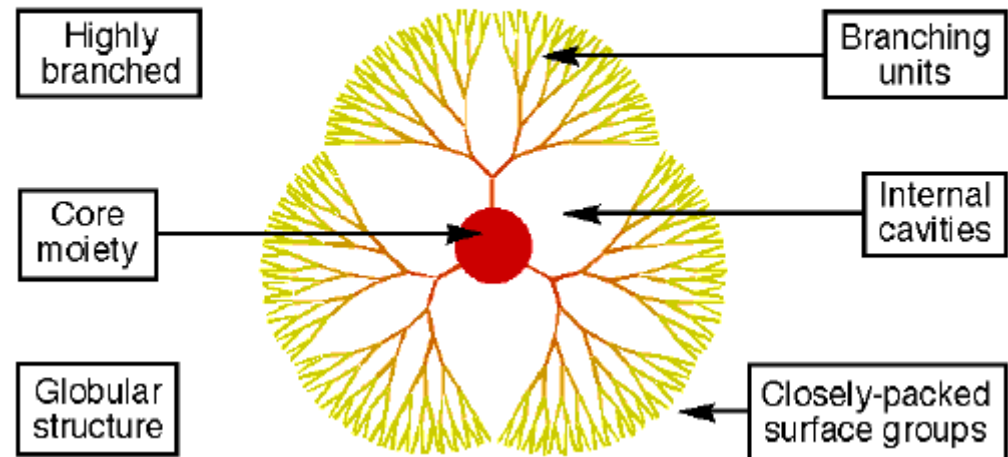
Polymères branchés



Star polymer

The Dendritic Structure

Dendrimer



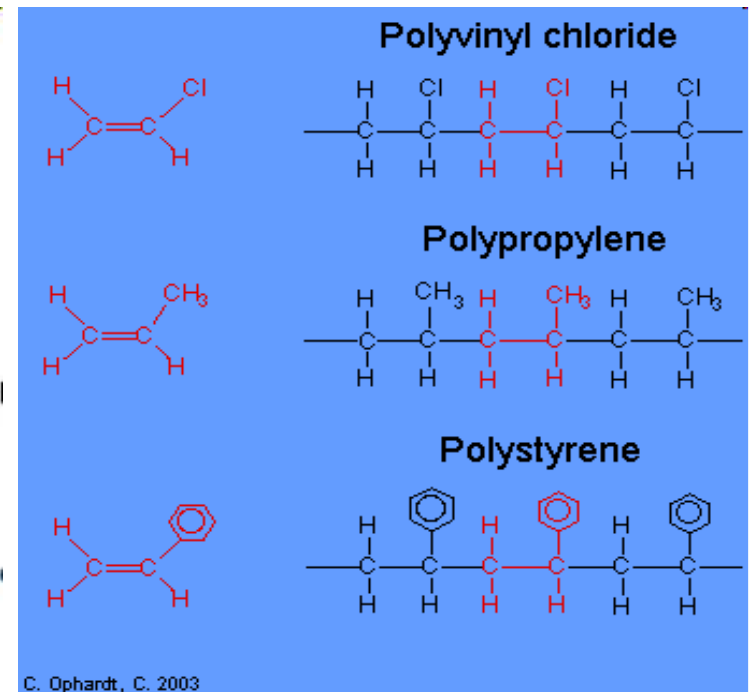
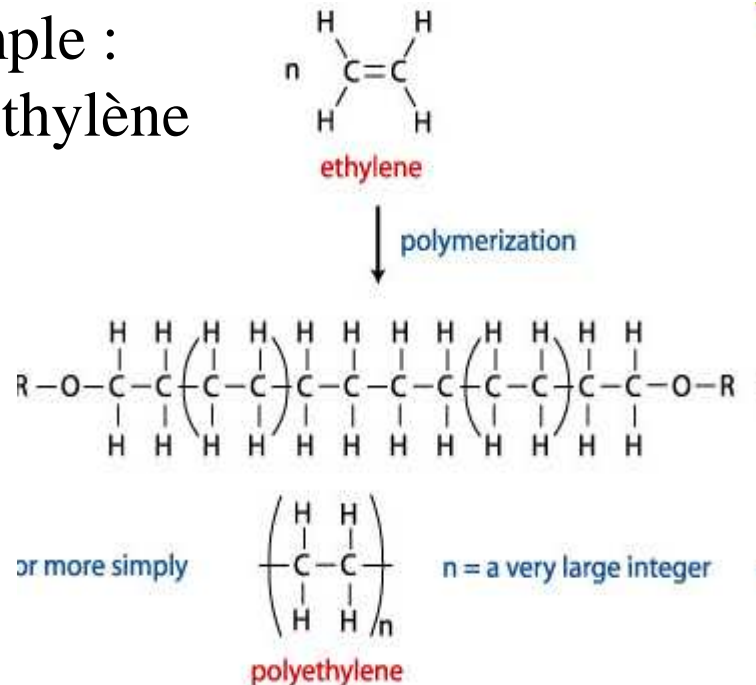
Comment écrit on la formule d'un polymère?

-(motif de répétition)_n-

Le motif de répétition est le monomère (moins éventuellement, les sous produits dans le cas d'une polycondensation)

n est le nombre de monomères : on appelle aussi le DP degré de polymérisation.

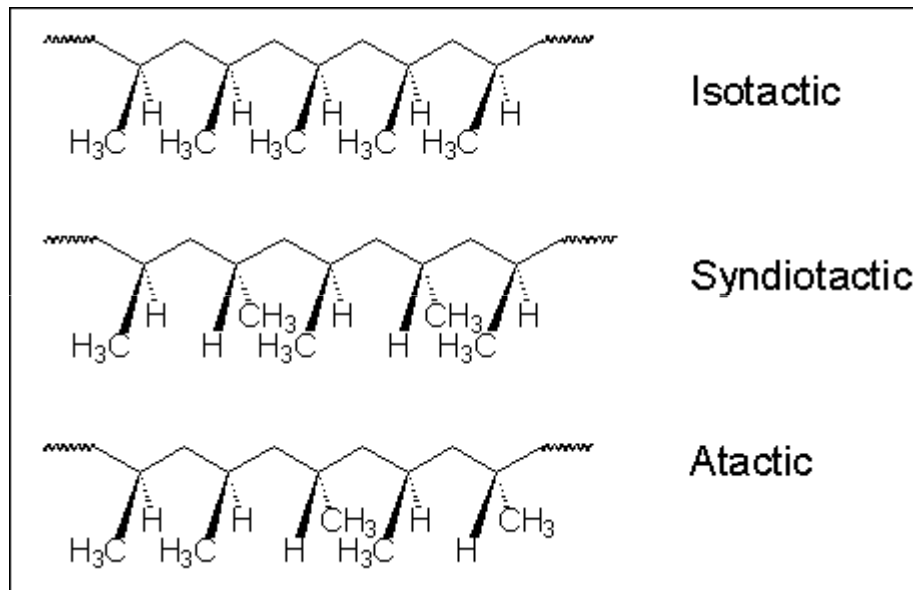
Exemple :
polyéthylène



Structure

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Tacticité (position du groupement R dans l'espace sur un C*)

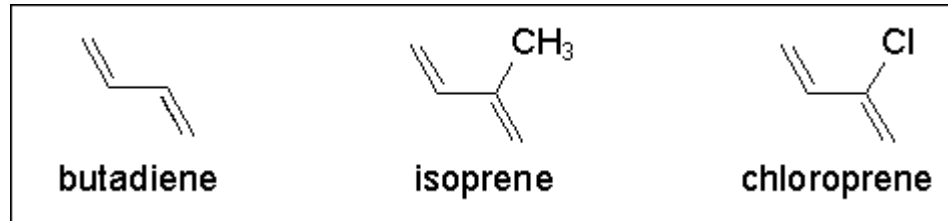


Les propriétés du polymère sont grandement influencées
par la tacticité :

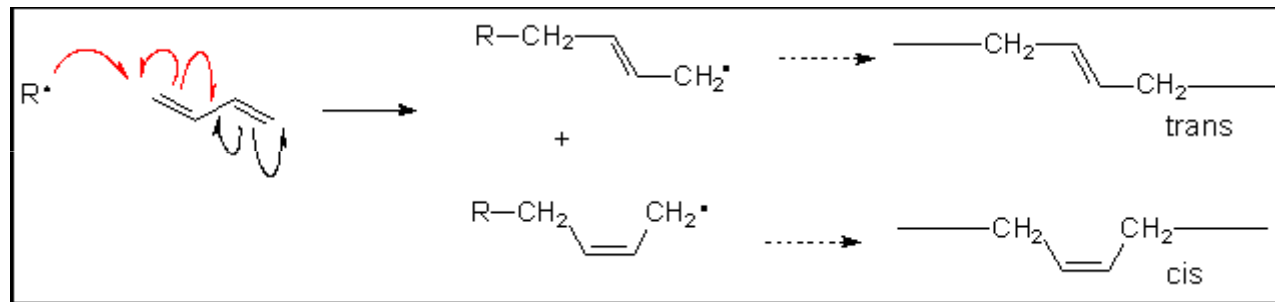
Exemple : l'isotacticité est plutôt favorable à l'établissement de
structures cristallines

Structure primaire

Isomérisie de conformation



Concerne les polymères élastomères diéniques



Le polyisoprène cis est un caoutchouc naturel

Différence \updownarrow de T_g

Le polyisoprène trans est le Gutta Percha



UN RAPIDE TOUR D'HORIZON
DES POLYMERES DANS
LA VIE QUOTIDIENNE

Les polymères ou macromolécules sont incontournables

On les retrouve partout,

On les utilise partout et de plus en plus
grâce à l'élaboration de nouveaux polymères

Dans le monde industriel,

Dans la vie de tous les jours

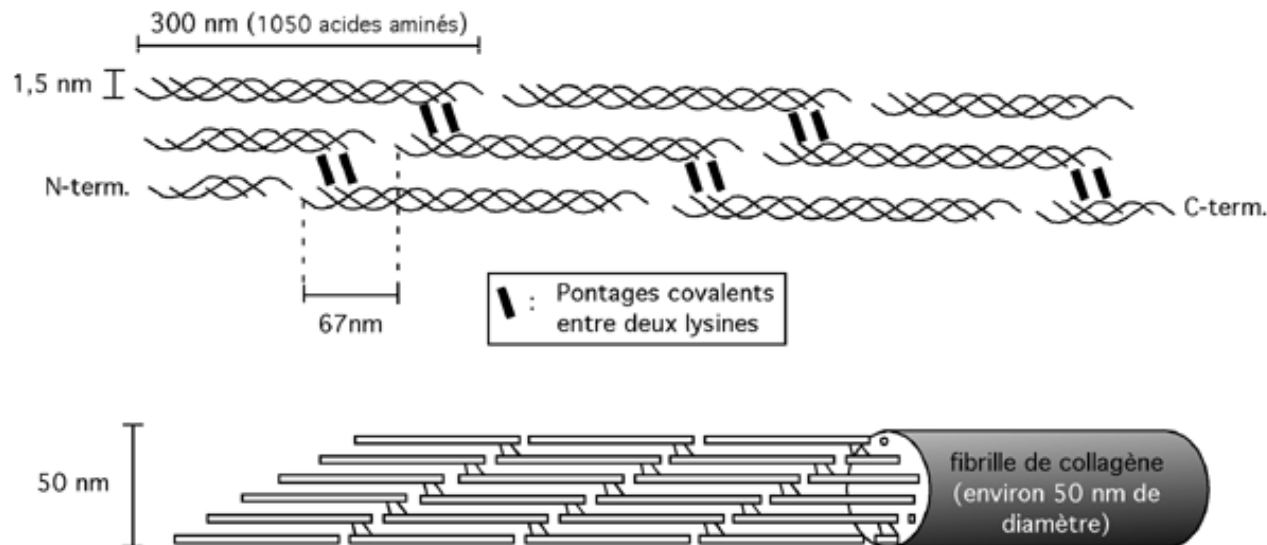
Dans les domaines scientifiques
De la biologie à la physique

Quelques exemples...

Nous sommes faits en grande partie de macromolécules (biologie et applications biomédicales)

La compréhension de la biologie animale ou végétale passe par la connaissance de la structure, des propriétés des macromolécules comme les protéines et polysaccharides qui rentrent dans la composition des organismes vivants en général

Exemple : rôle de structure (protéines de la peau comme le collagène)



mais aussi rôle de motricité (protéines des muscles), de transport de l'information (protéines des neurones, reconnaissance moléculaire)...

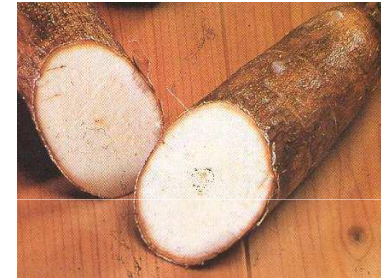
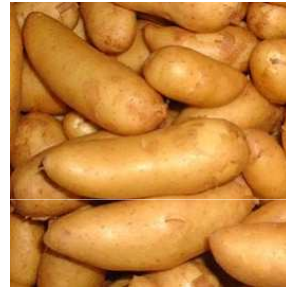
Notre alimentation est en grande partie basée sur les macromolécules

Applications agro-alimentaires

l'Amidon : Polysaccharide de glucose – sucres lents

Riz, pomme de terre, maïs, blé, manioc, mil...

Nutriment nécessaire à la production de notre énergie
(carburant du vivant) et base universelle de l'alimentation :



(un des seuls polysaccharides métabolisable par l'homme – amylase-
sous sa forme traitée hydro thermiquement (cuite))



Pain



pâtes ...

Notre alimentation est en grande partie basée sur les macromolécules

Applications agro-alimentaires

Les autres polysaccharides naturels sont utiles
en tant que **fibres**

- transit intestinal, propriétés prébiotiques...
- **épaississants naturels** (série des E400)

On les ingère naturellement (fruits, légumes)
ou bien ils sont ajoutés aux préparations
domestiques (pectines dans les confitures)
ou **industrielles** (guar, carouble, carraghénanes, alginates)

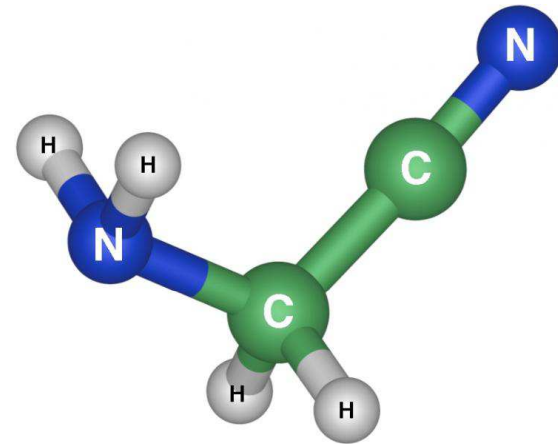
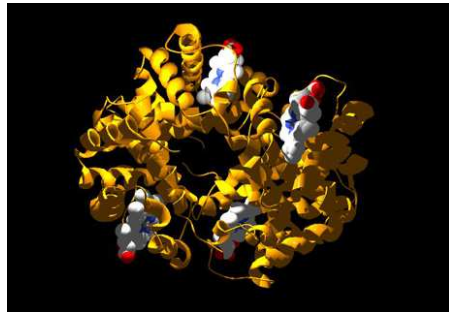
On les retrouve dans les
crèmes desserts, glaces, mayonnaises, ketchups, jus de fruits...



Notre alimentation est en grande partie basée sur les macromolécules

Applications agro-alimentaires

Les **protéines** animales ou végétales
Nutriment nécessaire à l'apport en **acides aminés**
qui permet la régénération de notre métabolisme :



viande



soja



Nos vêtements sont à base de macromolécules

Naturel : Animal : soie, laine, cuir (protéines),
Végétal : coton, lin (polysaccharides- cellulose),



Soie

laine

cuir

coton

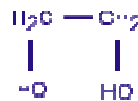
Nos vêtements sont à base de macromolécules

Synthétiques de gros tonnage :

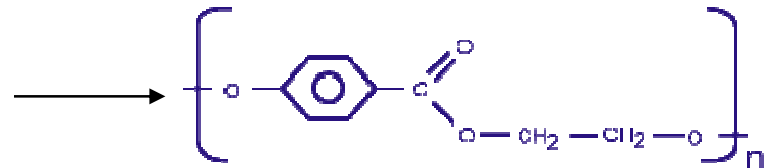
Polyesters (Tergal®, Dacron®...)



Acide téréphtalique



éthylène glycol

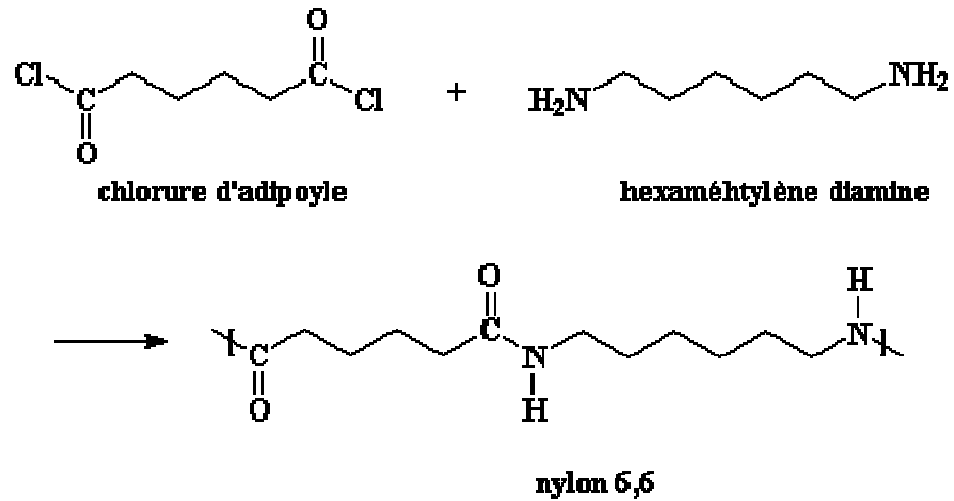


polyester (Tergal)

Nos vêtements sont à base de macromolécules

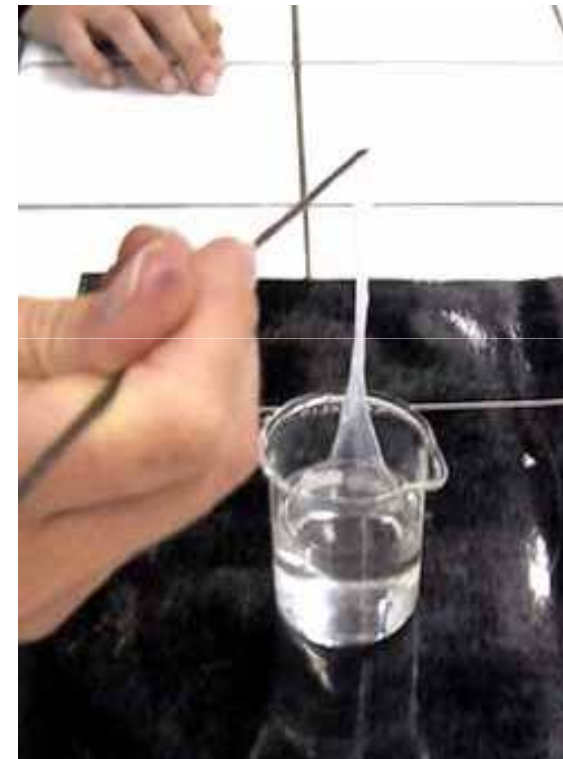
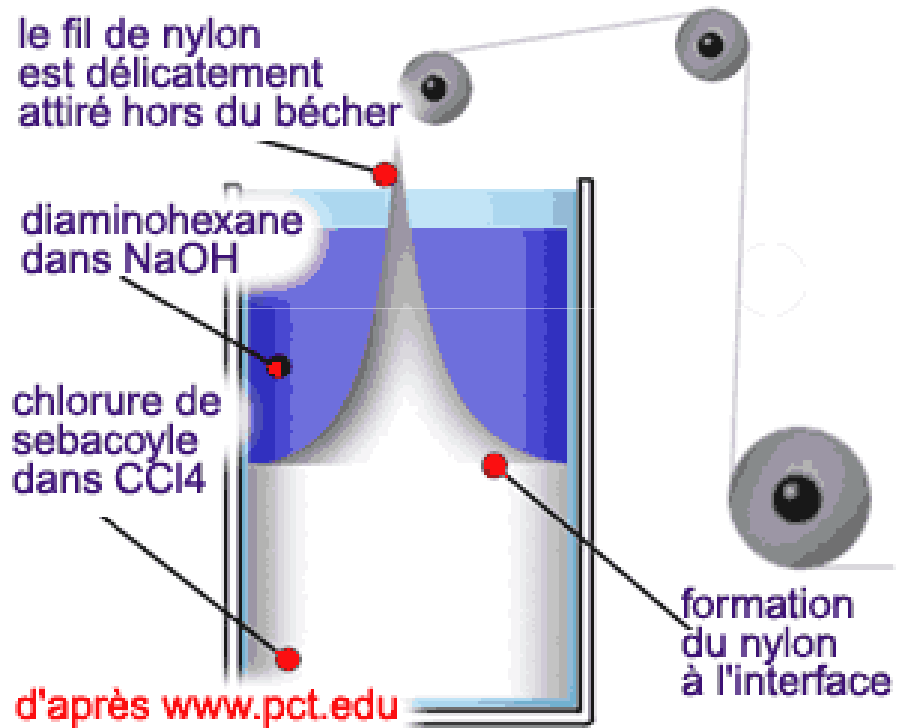
Synthétiques de gros tonnage :

Polyamides (Nylon® : découverte de Carothers, 1938 (DuPont))



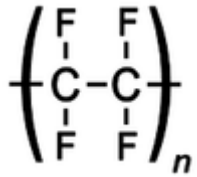
Nos vêtements sont à base de macromolécules

Polyamides (Nylon®) : expérience simple et facile)

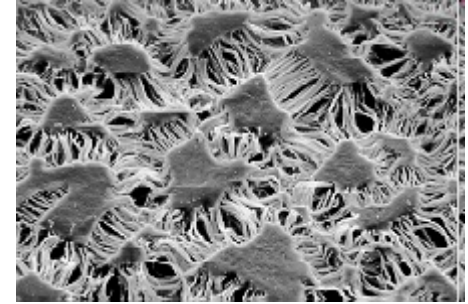


Nos vêtements sont à base de macromolécules

Fibres haute technologie : **Gore Tex®** (polytetrafluoroéthylène)

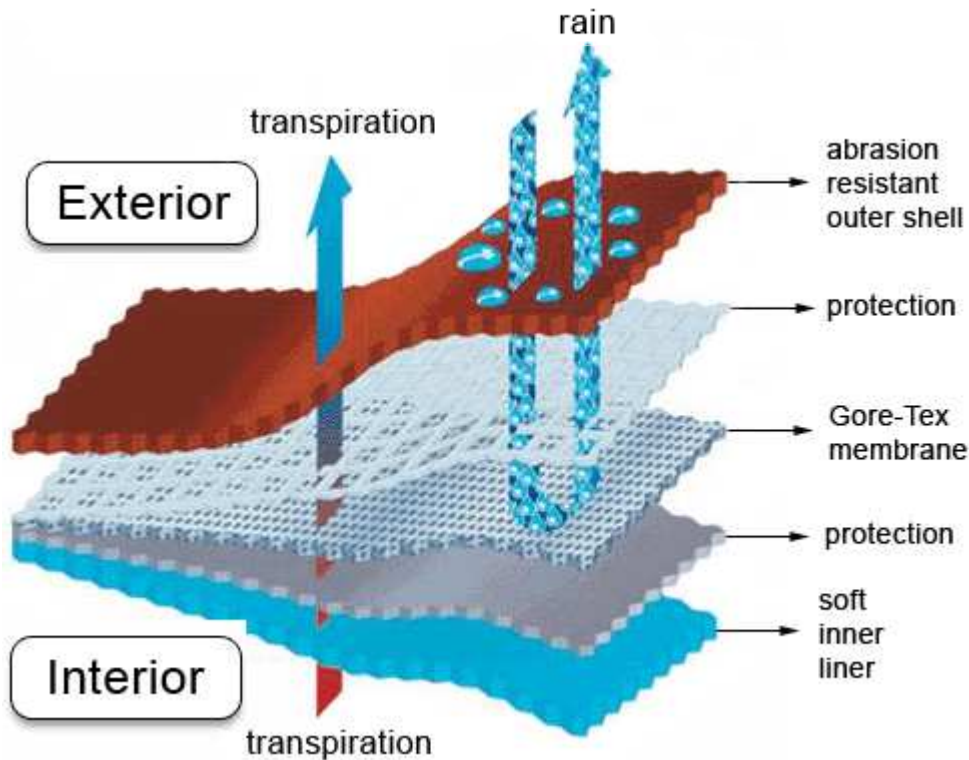


Ou Teflon® - PTFE



Le PTFE apporte l'hydrophobie (étanche à l'eau)

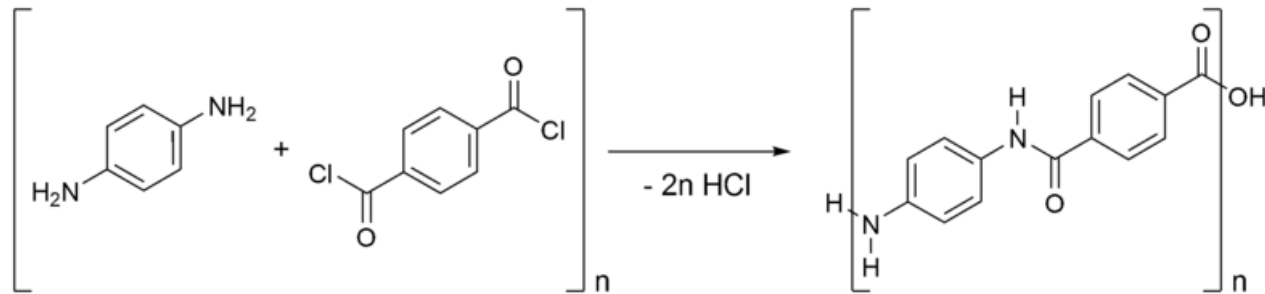
La mise en œuvre : alvéole de l'ordre du µm (respiration)



Nos vêtements sont à base de macromolécules

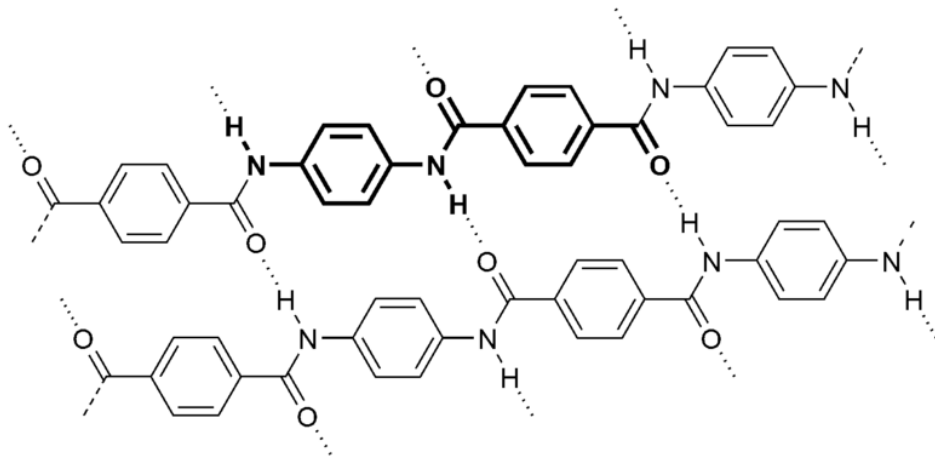
Fibres haute technologie : **Kevlar®**

(poly-para-phénylène téréphtalamide (polyamide))



Paraphénylènediamine +
chlorure d'acide téréphtalique

Kevlar®



Rigidité des cycles insaturés
+
Conformation Trans
+
Cohésion des fibres par liaison H

↓
Rigidité : Kevlar > acier

Nos vêtements sont à base de macromolécules

Fibres haute technologie : **Kevlar®**

**Applications : Gilet pare-balle, renfort de vêtements, voile nautique
Renfort pneumatique, équipement sportifs (casque...), câble**

Ses qualités :

Bonne résistance spécifique à la traction

Faible densité (1,45)

Dilatation thermique nulle

Absorption des vibrations, amortissement

Excellente résistance aux chocs et à la fatigue

Bon comportement chimique vis-à-vis des carburants

Ses défauts :

Mauvaise résistance aux rayons UV

Faible tenue en pression

Reprise d'humidité importante (4%), étuvage avant imprégnation

Perte de sa résistance balistique lorsque humide

Faible adhérence avec les résines d'imprégnation

Usinage difficile

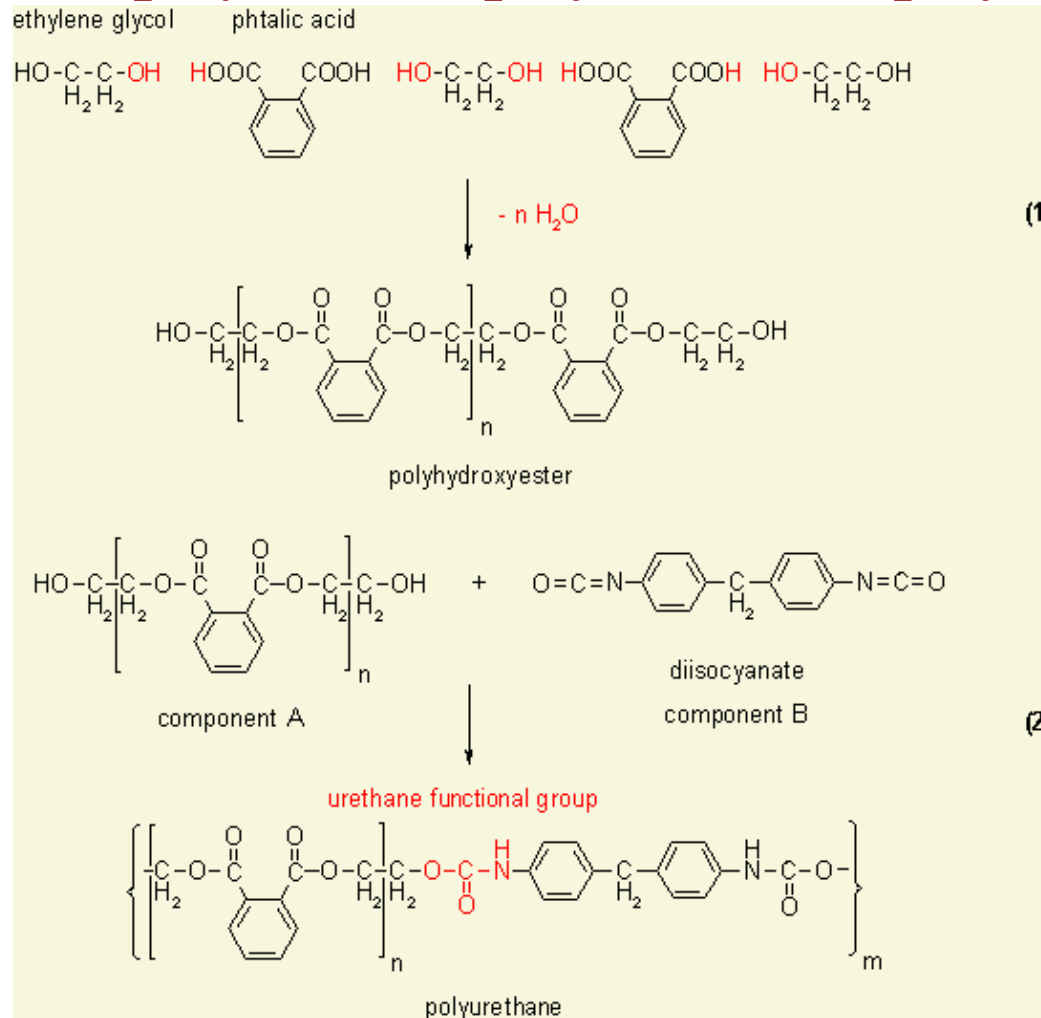
Mauvaise tenue au feu (décomposition à 400°C)



Nos vêtements sont à base de macromolécules

Fibres haute technologie : **Lycra®** (DuPont 1959)

Copolymère de polyester et de polyurethane



Fibre extrêmement déformable

(1) Ajouté entre 5 et 10% aux
Fibres classiques
Effet de '2ème peau'

Sous-vêtements, maillots de bain,
combinaison pour
Sportif de vitesse
(patinage, bobsleigh, ski..)



Matériaux de construction : structure

Ciment ou béton : essentiellement minéral mais souvent
Additivité de polymère

augmente la souplesse

diminue le poids

améliore la résistance sous contrainte

isolation phonique et thermique



Matériaux de construction : structure

Ciment ou béton :

essentiellement minéral mais souvent additivé de polymère

Exemple : société ULMA Béton Polymère

Les produits préfabriqués de ULMA Béton Polymère, grâce à leur composition étudiée d'agrégats de silice sélectionnés et de résines de polyester stable, présentent des caractéristiques physiques et mécaniques excellentes,

CARACTÉRISTIQUES	BÉTON POLYMÈRE	BÉTON TRADITIONNEL
RESISTANCE À LA COMPRESSION	1.000 kp/cm ²	257kp/cm ²
RESISTENCIA A LA FLEXION	250 kp/cm ²	58 kp/cm ²
ABSORPTION D'EAU PAR CAPILLARITÉ (augmentation de poids)	0%	7.3%
ABSORPTION D'EAU (augmentation de poids))	0.22%	8.10%
RESISTANCE AUX PRODUITS CHIMIQUES	Sans effets visibles	Dommmages appréciables
RESISTANCE AU GEL	Inaltérée	Dommmages, lézardes
RESISTANCE À L'USURE PAR ABRASION	0.53 mm	5.03 mm
RESISTANCE AU CHOC (hauteur)	95 cm	55 cm

Matériaux de construction : Huisseries et menuiserie plastique



PVC

PMMA

Essentiellement :
Polyvinyle chlorure (PVC),
Polyméthacrylate de méthyle PMMA (PlexiGlass®),
Résines polyester,
+ Polysiloxanes (silicone) et pour l'étanchéité



Fenêtre
PVC



silicone



polyurethane

Equipement sportifs et loisirs



PMMA

Polycarbonate

Résine polyester

Elastomères – caoutchouc
(polybutadiène)

Et Kevlar, Gore Tex, Lycra....



Polypropylène

Objets de la vie quotidienne : « les plastiques »

Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), Polystyrène (PS),
Polycarbonates (PC), Polyacrylonitrile (PAN),
Polybutadiene (PB - caoutchouc)...



PP



PEBD



PC



PS ou PEHD



PAN...

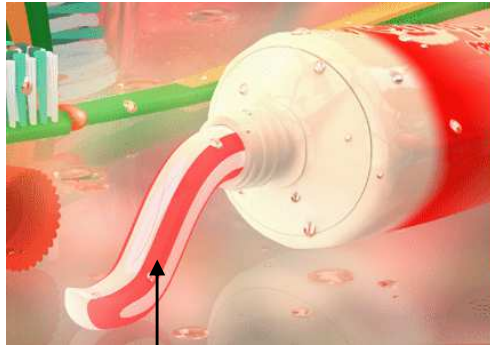


PB

Produits formulés de la vie quotidienne

Cosmétiques, peintures, colles, alimentaire, emballage, super absorbant

...



Polysaccharides



Poly vinyl alcool (PVA)



Polyacrylate/polyvinyl pyrrolidone



Polyacrylate réticulé
(super absorbant)



Exemple d'un objet ENTIEREMENT polymère

Biberon



Biberon « incassable » : corps en PMMA, bague en PP et tétine en Silicone (moins résistante aux micro-ondes)

Véhicule : Automobile, trains, avion...



Thermoplastiques et thermodurs classiques et matériaux composites

Élastomères
pneumatiques



Textile polymère



Membrane polymère
Pile à combustible

Travaux publics, extraction pétrolière

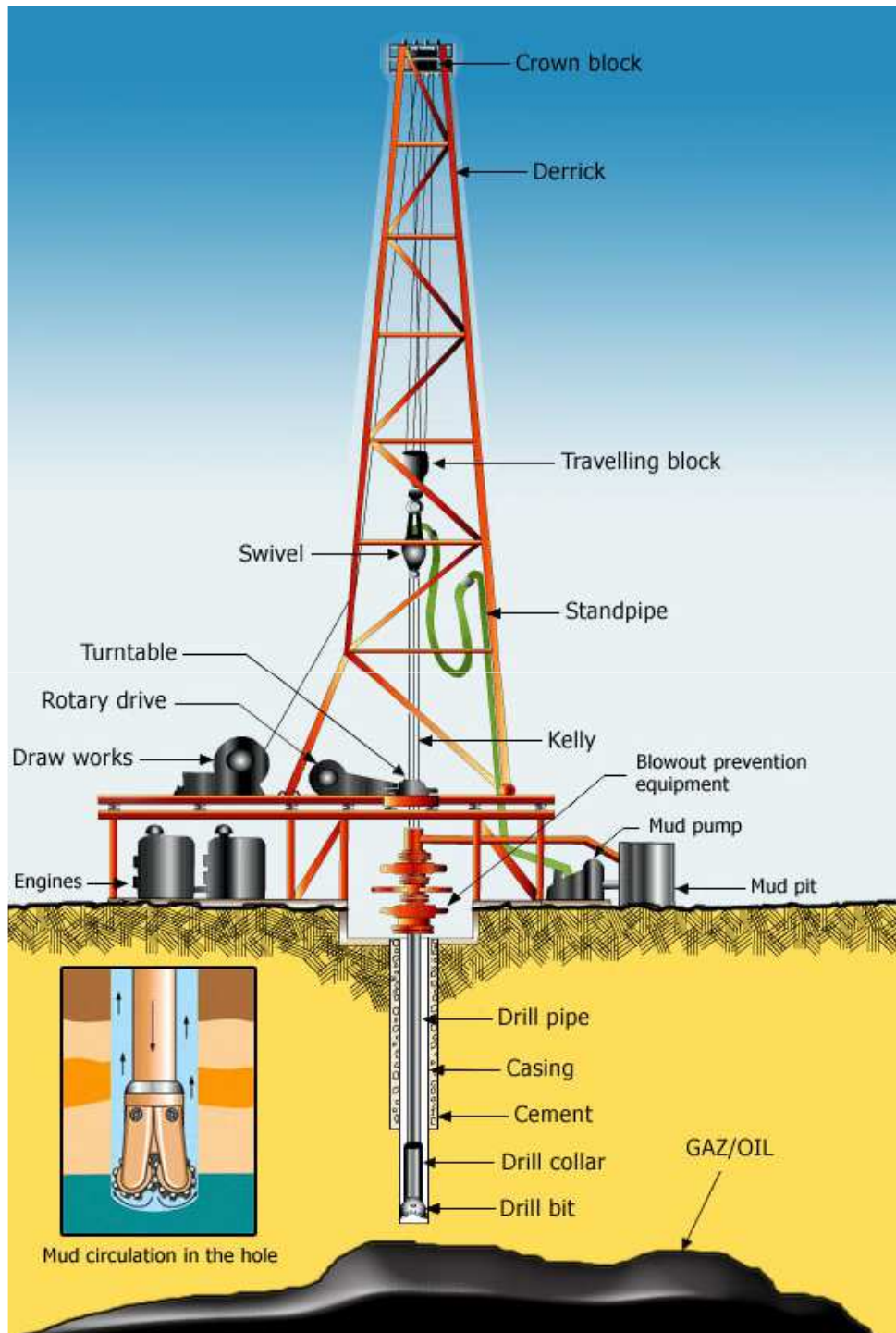
Boues à l'eau
polymères hydrosolubles
Polysaccharides ou polyacrylamide

Remonter les déblais

Colmater le puits avant cimentation

Pousser l'huile vers le puits
Producteur

Récupération assistée du pétrole
(polymères techniques)



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les plastiques ont permis de **réduire le poids moyen des voitures de 200kg**, permettant d'économiser 500 litres d'essence tous les 100.000 km ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Comment organiser **une collecte**
hygiénique de nos déchets sans les sacs
poubelle en plastique ?



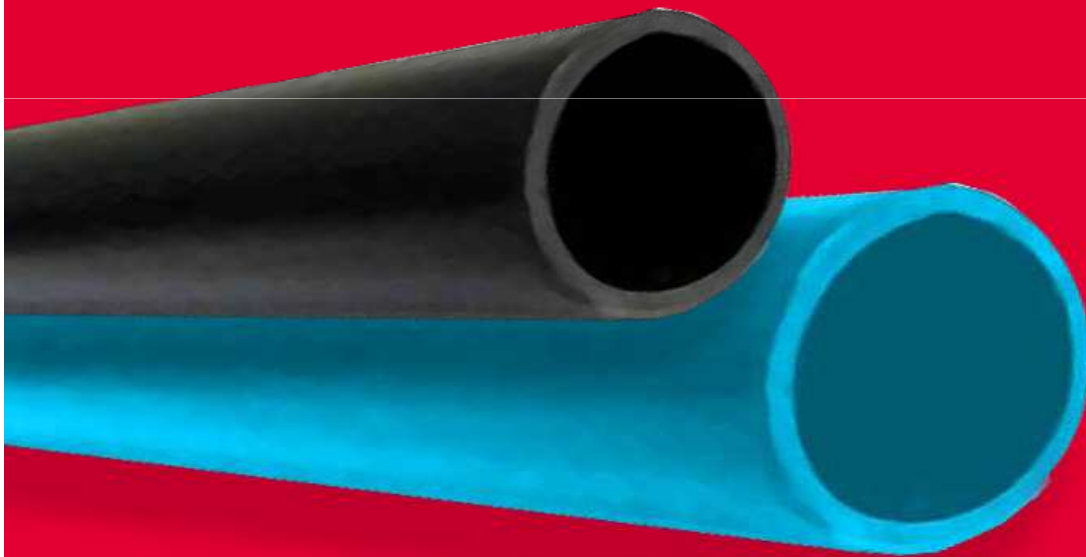
Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les plastiques permettent un **stockage et un transport sûrs des produits corrosifs** ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les tuyaux en plastique pour le transport de l'eau et du gaz ont une **durabilité garantie pour 50 ans** ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que **les mousses d'isolation** plastique permettent d'économiser dans une maison l'équivalent de **150 litres de fuel** chaque année ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Avez-vous pensé à la commodité offerte par les récipient en plastiques pour la **protection et conservation des aliments** ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les plastiques font partie intégrante des **supports de stockage des données**: vinyles, bandes magnétiques, CD, DVD, mémoires flash, ... ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les **intérieurs de frigos** sont en polystyrène, offrant **isolation, hygiène** et **facilité de nettoyage**?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

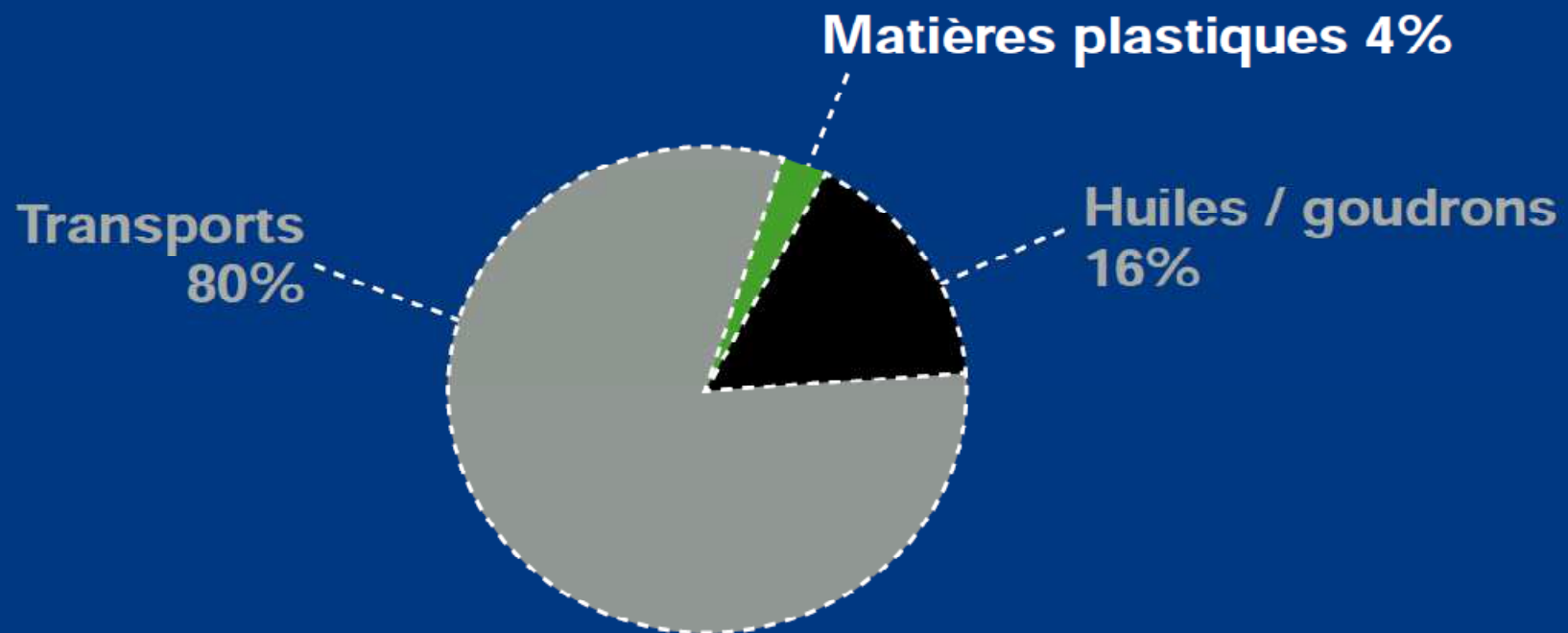
* 1% issus de l'agriculture

Les plastiques proviennent à **99% du pétrole***, dont on produit différents **monomères**, qui sont assemblés ensuite en **polymères**.

Polycarbonate
PET Polyéthylène ABS
Polystyrène Polypropylène
PVC Plexiglas

Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que seulement **4% du volume de pétrole** produit sert à la fabrication des matières plastiques ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que si on remplaçait les plastiques dans l'emballage par des matériaux traditionnels, la **consommation mondiale d'énergie** serait **doublée** ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que si on remplaçait les plastiques dans l'emballage par des matériaux traditionnels, il y aurait **7 x plus d'émissions de CO₂, aggravant l'effet de serre ?**



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les plastiques sont issus de la récupération du naphta, **un simple résidu du raffinage** qui autrefois était inutilement brûlé en torchère ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

En réduisant le poids et le volume des emballages, les plastiques permettent de **réduire le nombre de camions** en circulation



Par rapport aux pots en verre, les pots de yaourt en plastique permettent de réduire de 30% le nombre de camions nécessaires à leur transport

Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

La mise en décharge est **une solution à proscrire**, quelle que soit la nature des déchets!

Gaspillage
énergétique

Pollution
des nappes
phréatiques

Instabilité
chimique



Coûts prohibitifs

Espaces
de moins en
moins disponibles

Nuisances

Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Les déchets plastiques doivent être valorisés soit par le **recyclage**, soit par une **incinération propre** avec récupération d'énergie.



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

En Europe, près de **20%** des déchets en plastiques sont activement **recyclés**.



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous qu'il suffit de **35 bouteilles** en plastique usagées pour fabriquer **une veste en laine polaire** ?



35 bouteilles



1 veste

Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Le recyclage a cependant ses limites :
il n'est **pas possible techniquement** ou
avantageux **écologiquement** de tout recycler.

Coût et pollution liés au
transport des matériaux

Difficulté du tri
sélectif

Difficulté du traitement
(nettoyage)

Coût énergétique
défavorable



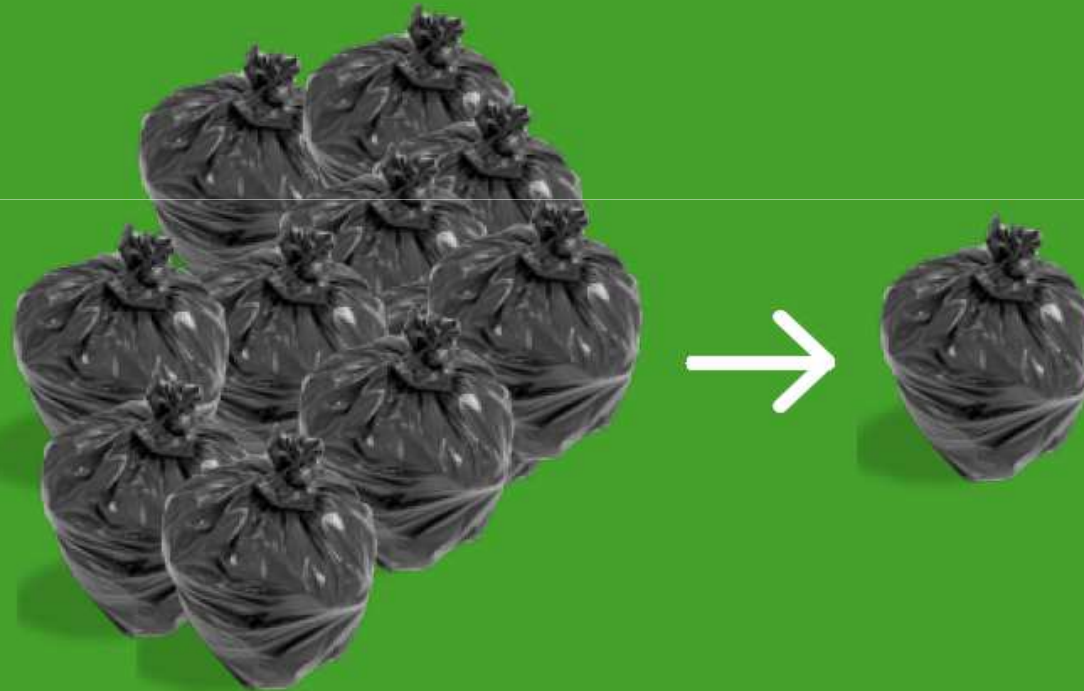
Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Aujourd'hui, l'incinération des déchets est une des activités industrielles les plus **propres**, réglementées et surveillées, produisant **très peu de déchets ultimes**.



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que l'incinération permet de **réduire de 90%** le volume des déchets ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous qu'entre 1995 et 2006, les émissions de dioxines des incinérateurs ont été **réduites de 97 %** ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que l'**électricité** produite par l'incinération d'**un seul sac plastique** peut alimenter une ampoule de 60W pendant 10 min ?



1 sac



60 W



10 min

Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que l'incinération des **déchets ménagers** de 5 millions de parisiens permet de **chauffer 198.000 appartements** ?



=



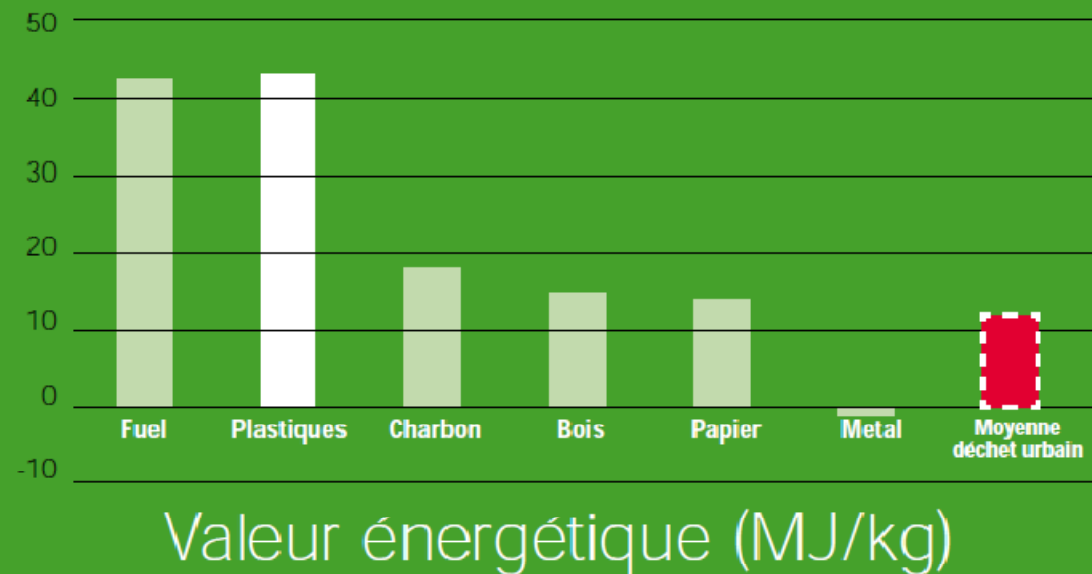
Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que **les plastiques** dans les déchets permettent aux incinérateurs de **se passer de fuel**, et même de produire de l'énergie?



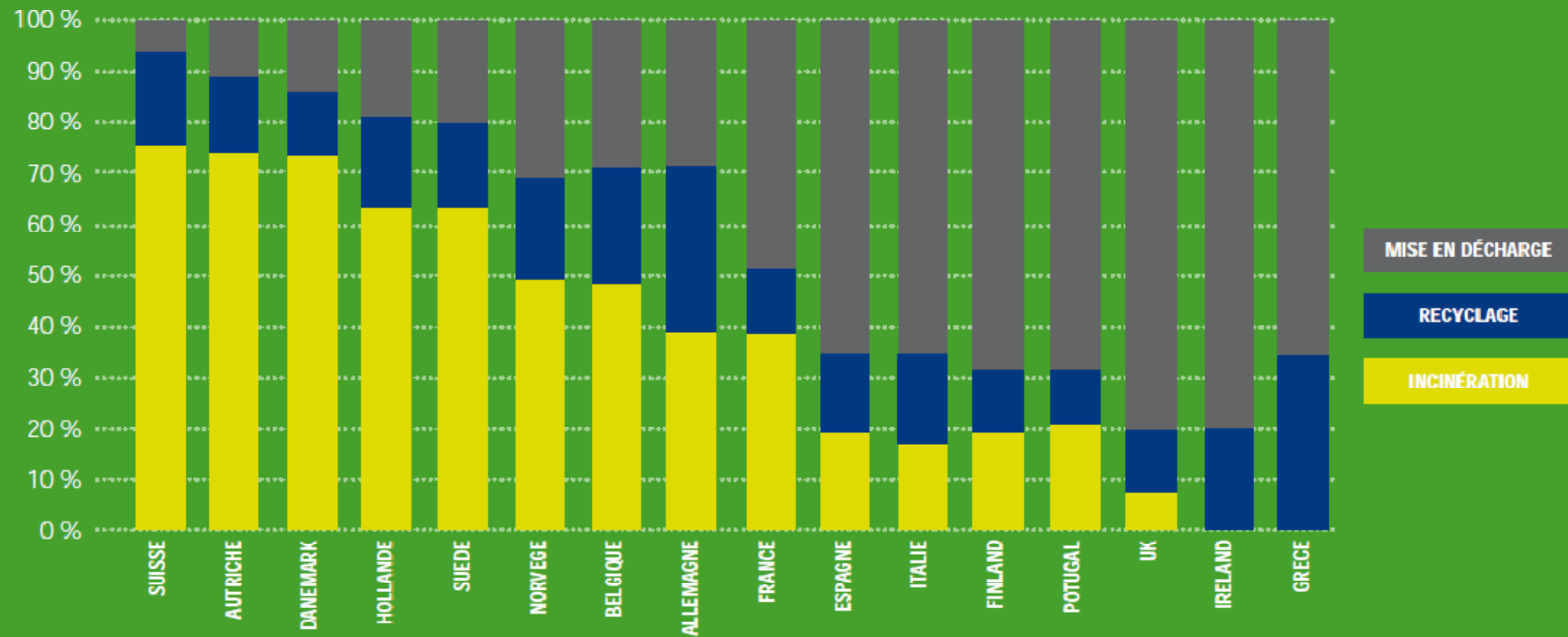
Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Saviez-vous que les plastiques ont une **valeur énergétique comparable au fuel**, plus deux fois supérieure au papier, au bois et au charbon ?



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

En Europe, les **pays réputés les plus «verts»** montrent l'exemple en incinérant jusqu'à **75%** de leurs déchets.

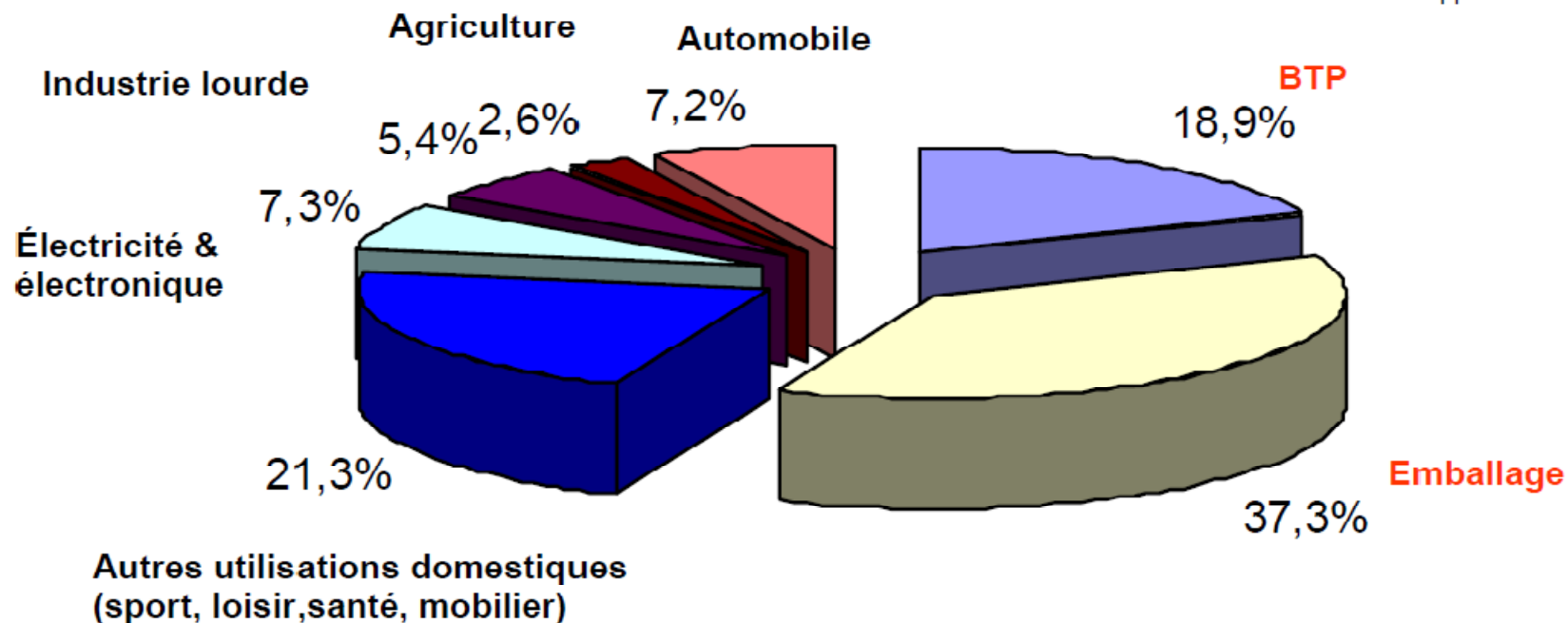


Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

marché des matières plastiques

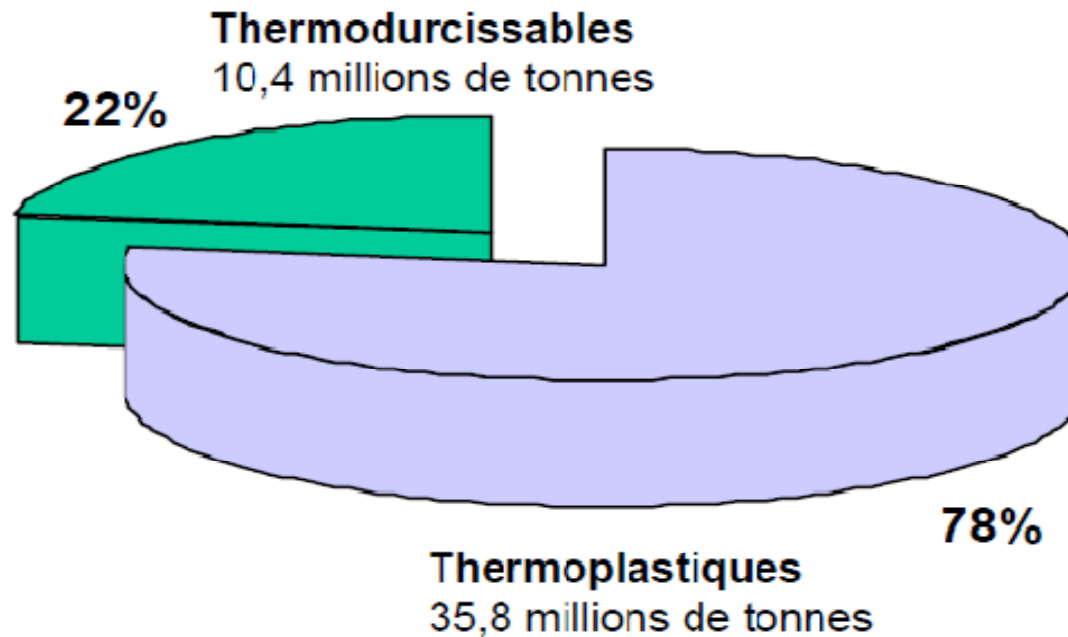
Le secteur de l'emballage premier consommateur de plastiques
(en % du volume consommé) en Europe en 2000*

*Ne comprend pas les applications non plastique



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

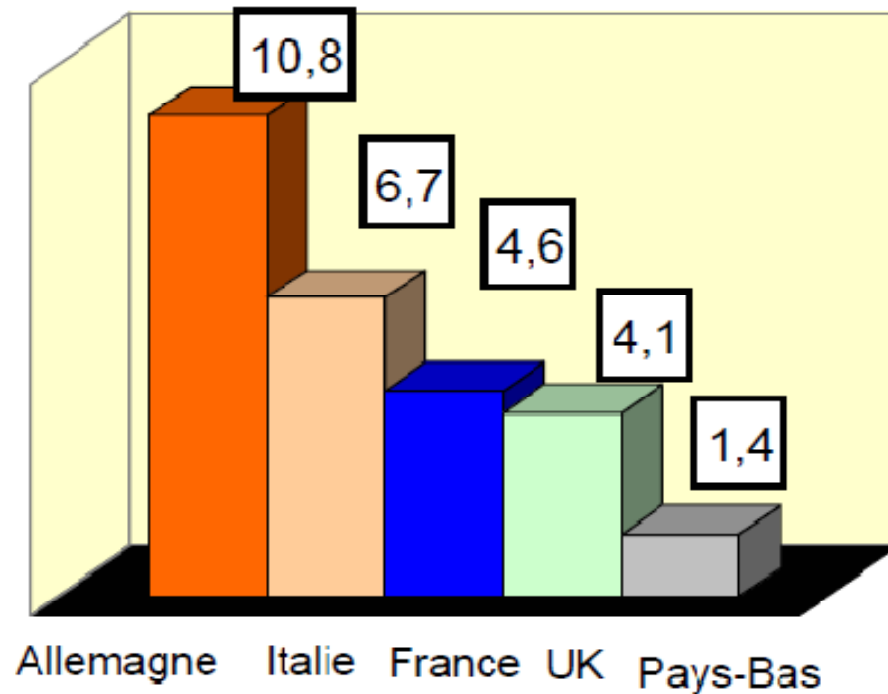
Consommation totale de plastiques
(y compris application
non plastique) en 2000



**Soit 46, 2 millions de tonnes consommées par les
différentes industries en 2000**

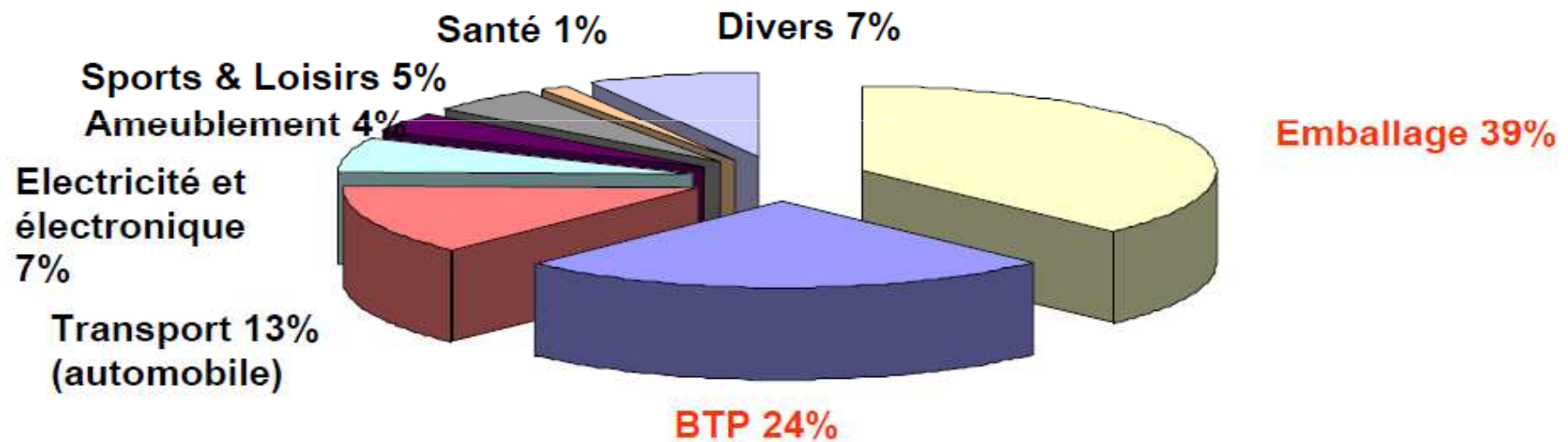
Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Consommation de matières plastiques par pays (2000) en Millions de tonnes



Quelques chiffres clés et quelques données sur les plastiques

Industries consommatrices de matières plastiques
(en % du volume consommé) en 1999



Initiation à la chimie et physico-chimie des polymères

Licence de Chimie
1ère année
Partie II - Synthèse

Luc Picton

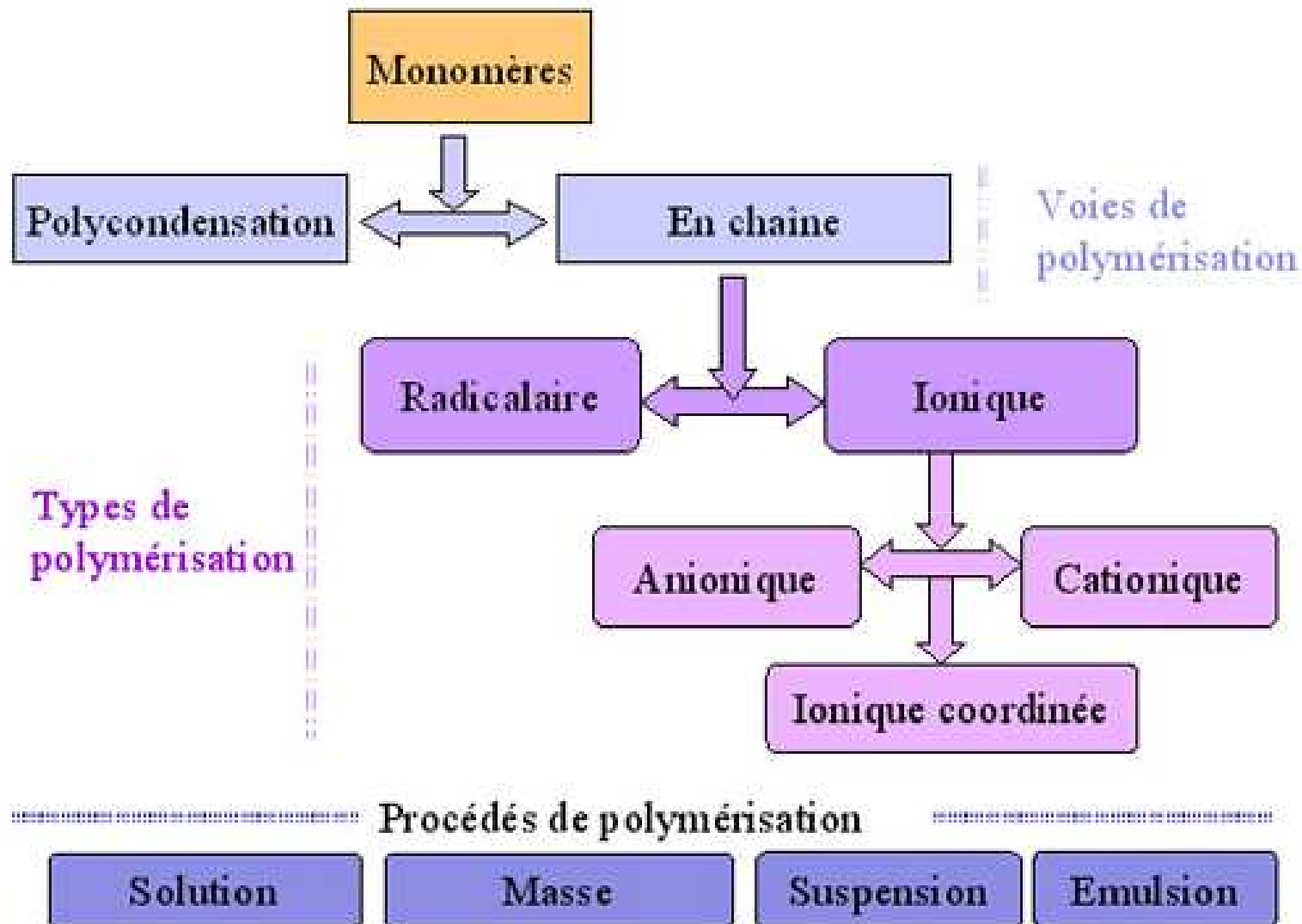
Laboratoire
Polymères, Bio polymères et Surfaces
CNRS- Université de Rouen
Bâtiment de chimie (2ème étage)
02 35 14 65 43

luc.picton@univ-rouen.fr
<http://www.univ-rouen.fr/pbm>

Synthèse

Polymérisation vivante (propagation de centre actif)

Polycondensation



Synthèse

Polymérisation vivante

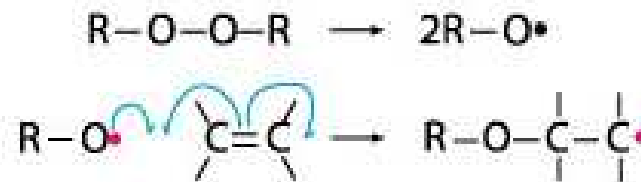
Polymérisation vivante (radicalaire, ionique) ou en chaîne

Ce type de polymérisation concerne les doubles liaisons.

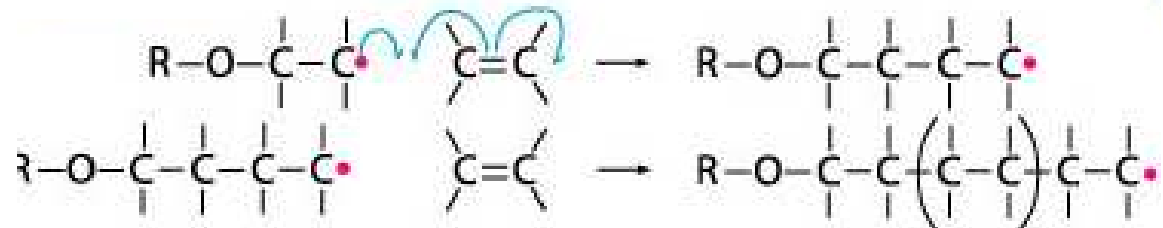
On a alors deux sites réactifs possibles par monomère.

$C^1H_2=C^2H_2$ possède 2 centres actifs C^1 et C^2 .

Initiation



Propagation

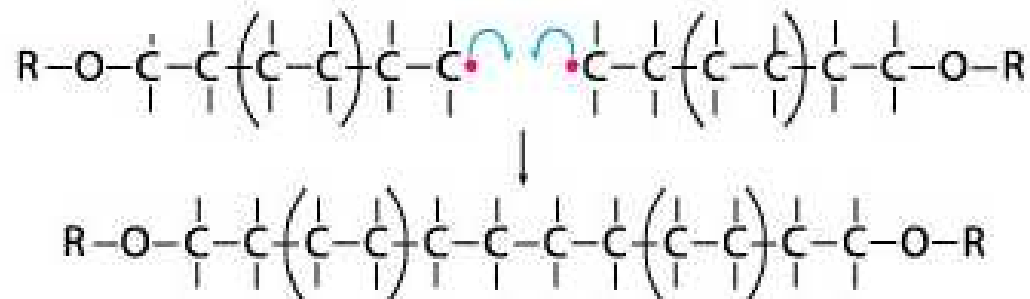


Terminaison

(ici par addition,

Peut être aussi

par dismutation)



La réaction se déroule en 3 phases :



activation d'un monomère par un amorceur,
 M^* est le nouveau centre activé



Le centre activé se propage à l'extrémité de la chaîne
en croissance par réaction sur un nouveau monomère M

3- Terminaison :

* soit par désactivation du centre actif (dismutation)



* soit par addition de 2 centres actifs en croissance



Nature des centres actifs : pour des monomères vinyliques $\text{CH}_2=\text{CHR}$

1- Carbocation :

Amorçage par des acides de Lewis, R est souvent donneur d'électrons

Polymérisation cationique (polymère isotactique – type Ziegler Natta)

2- Carbanion :

Amorçage par des bases très fortes (BuLi par exemple), R est souvent

Accepteur d'électrons (CN, COOR...)

Polymérisation anionique

3- Radical :

Amorçage par un amorceur radicalaire, R doit être stabilisateur de


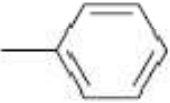
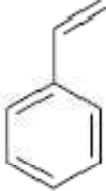

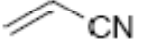
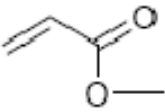
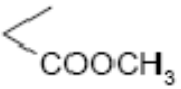
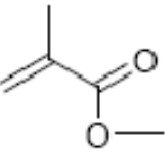
Radicaux (Ph, Cl, ester...)

Polymérisation radicalaire

Type de Polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Benzoïne Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivées d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Brønsted)	Chimique

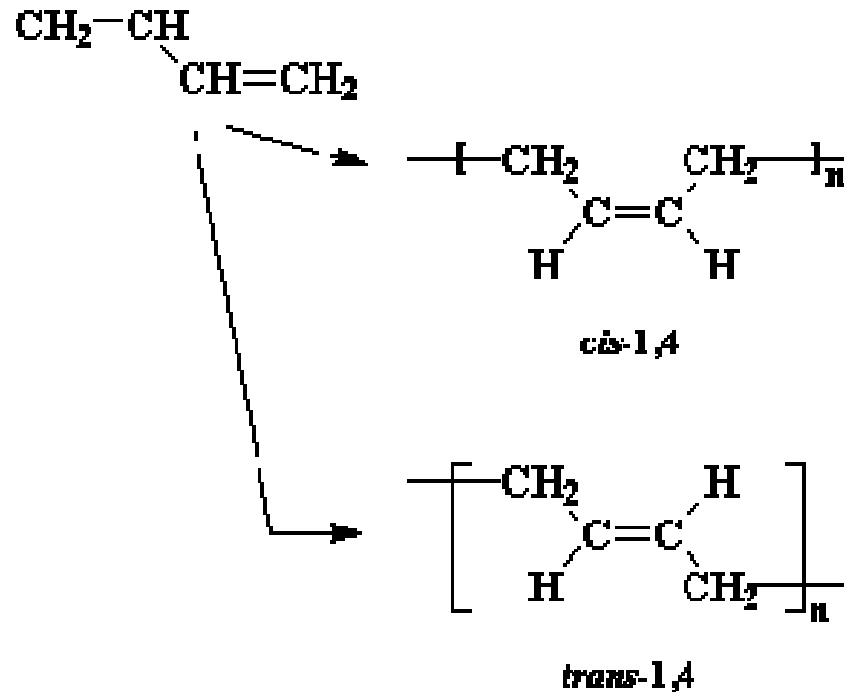
Exemple de polymérisation vivante : Polymérisation radicalaire :

Monomères vinyliques

R	MoLécule	Monomère	Polymère
—H	$H_2C=CH_2$	Ethylène	PE
—CH ₃		Propylène	PP
		Styrène	PS
—Cl		Chlorure de vinyle	PVC
—CN		Acrylonitrile	PAN
—F,F	$H_2C=CF_2$	Fluorure de vinyldène	PVF
—F,F,F,F	$F_2C=CF_2$	Tetrafluorure d'éthylène	PTFE
—COOCH ₃		Acrylate de méthyle	PMA
		Méthacrylate de méthyle	PMMA

Exemple de polymérisation vivante : Polymérisation radicalaire :

Monomères Diéniques (2 doubles liaisons)

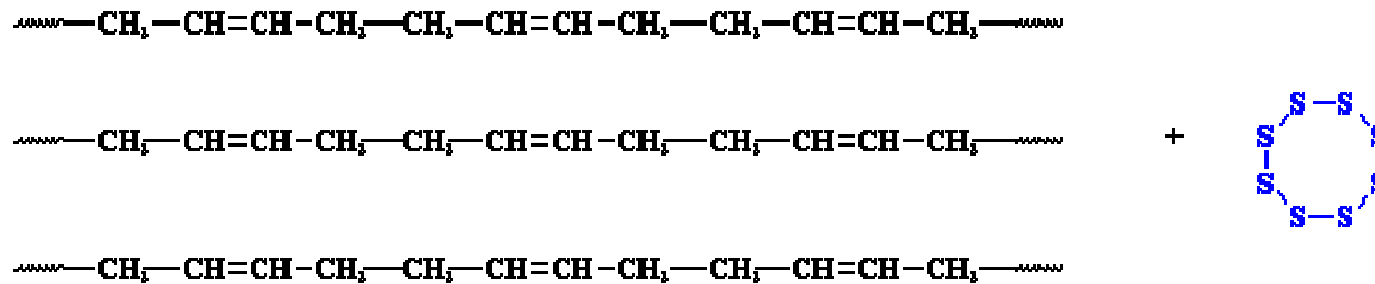


Cis : du même côté

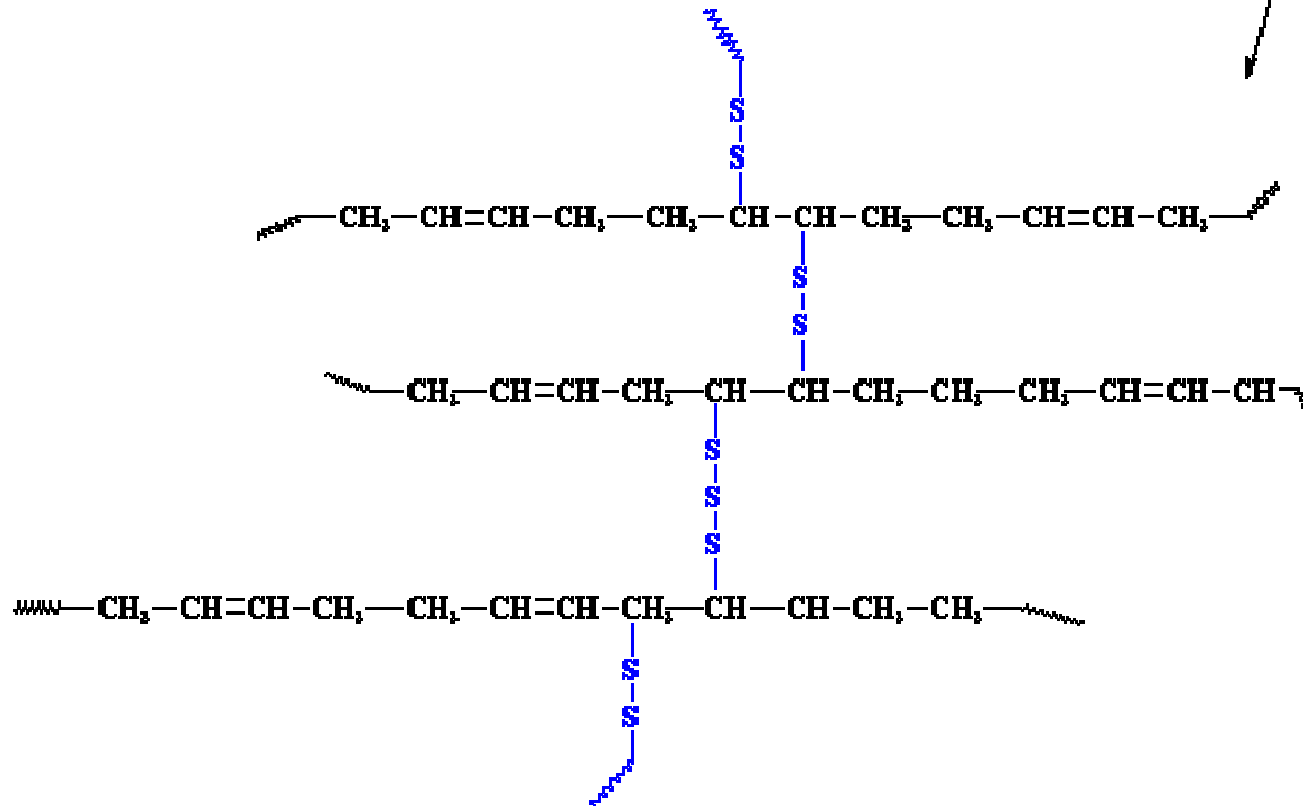
Trans : de l'autre côté

Transalpin (ou italiens), Transylvanie (ou de l'autre côté de la forêt)

Réticulation des élastomères vulcanisation (voir Goodyear)

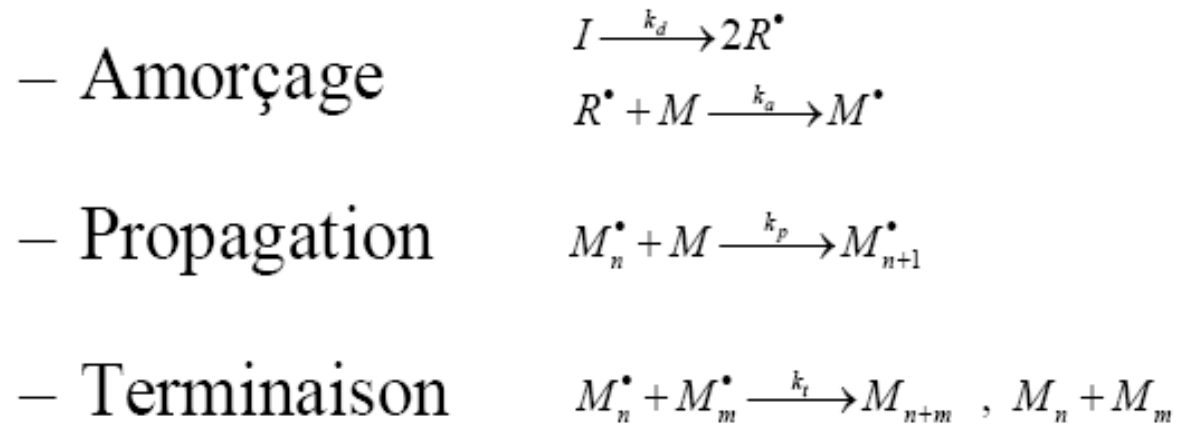


Améliore la résistance mécanique



Polymérisation radicalaire

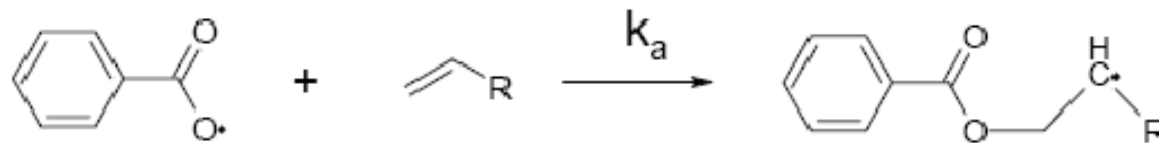
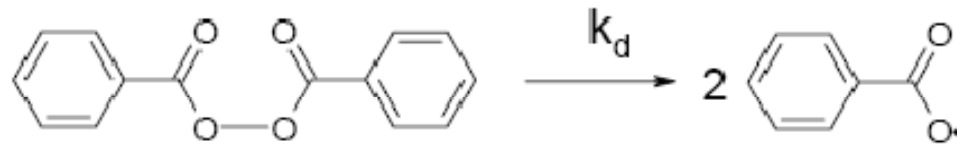
- 3 étapes principales



- $\tau_{1/2}$ d'un radical = 0.1 – 10 s
- [sites actifs] = $[M^\bullet] = 10^{-9} - 10^{-7}$ mol/l

Etape d'amorçage

- Chimique, thermique, $h\nu$, redox
- Exemple: peroxyde de benzoyle



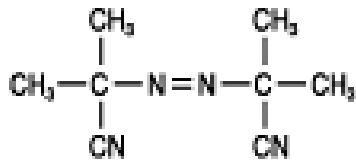
$$\text{Vitesse de décomposition} = R_I = k_d [I]$$

$$\text{Vitesse de formation des radicaux} = R_{\bullet} = 2f k_d [I]$$

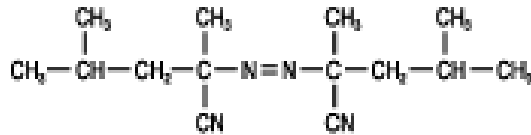
f: facteur d'efficacité $0.4 < f < 0.9$

Amorçage radicalaire (suite)

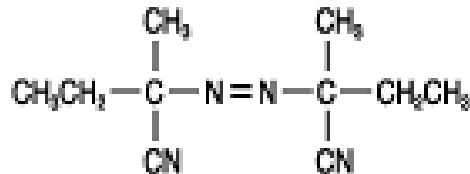
Amorceurs type Azo (AIBN...)



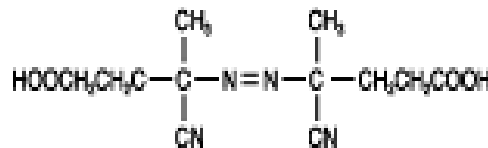
AIBN
[2,2'-Azobis-isobutyronitrile]



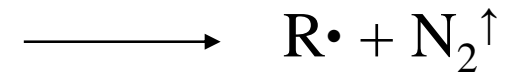
ADVN
[2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitrile]



AMBN
[2,2'-Azobis-2-methylbutyronitrile]



ACVA
[4,4'-Azobis-4-cyanovaleric acid]



Amorçage radicalaire (suite)

Amorceurs type Azo (AIBN...)

The classification according to the polymerization temperature of azo polymerization initiator.

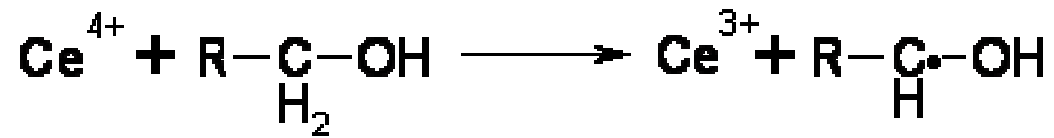
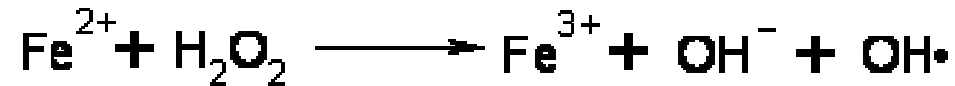
- The low-temperature polymerization application. ADVN
- The medium temperature polymerization application. AIBN, AMBN
- The water-soluble type. ACVA

The property of the Azo polymerization initiator.

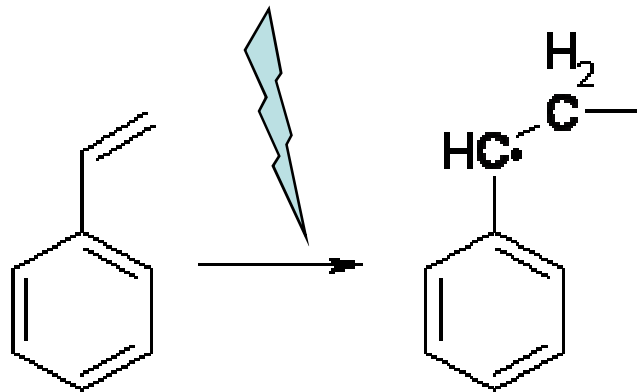
	AIBN	AMBN	ADVN	ACVA
Molecular weight	164.2	192.3	248.4	280.3
Melting point (°C)	100~103	48~52	45~70	110~120
Decomposition temperature (°C)	100~103	105~107	97~99	110~120
The 10 hours half life temperature. (°C)	65	67	52	68
The activation energy. (kcal/mol)	31.3	29.4	29.0	34.0
CAS No.	78-67-1	13472-08-7	4419-11-8	2638-94-0
Purity	98%min	98%min	98%min	98%min(after drying)
Loss on drying.	0.1%max	2%max	1%max	20%max(water)

Amorçage radicalaire (suite)

Amorçage Red-Ox

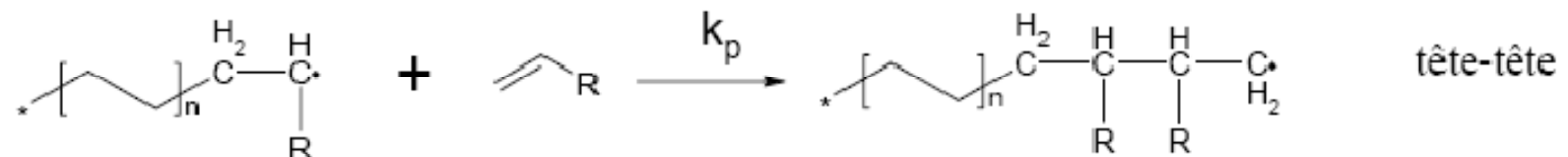
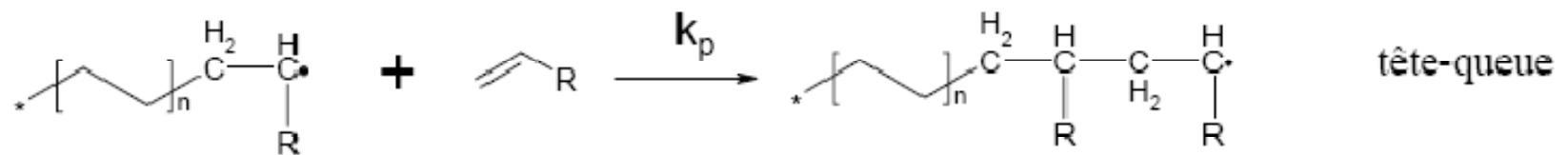
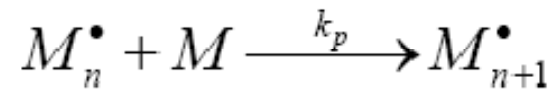


Amorçage par radiation ionisante



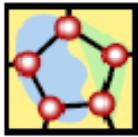
Avantage : pas d'espèce chimique en bout de chaîne.

Etape de propagation



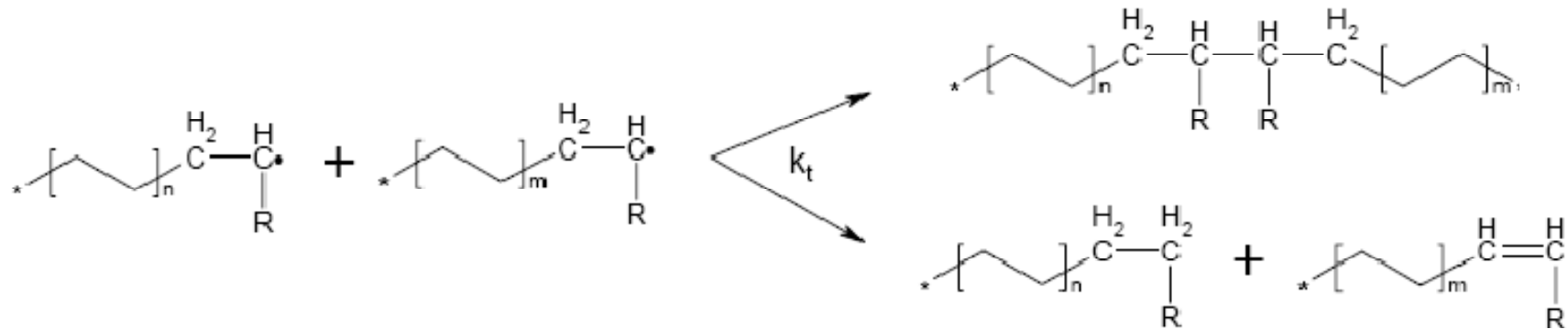
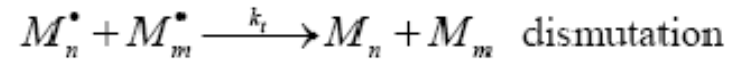
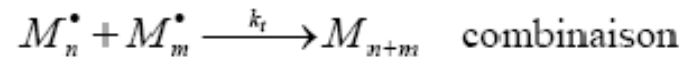
$$\text{Vitesse de propagation} = R_p = k_p [M] [M^\bullet]$$

$$\sum_i [M_i^\bullet] = [M^\bullet]$$



Etape de terminaison


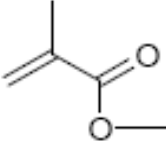
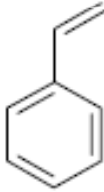
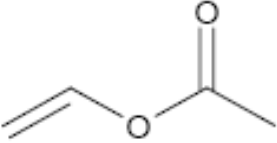
- Processus aléatoire



$$\text{Vitesse de terminaison} = R_t = k_t [M^\bullet]^2$$

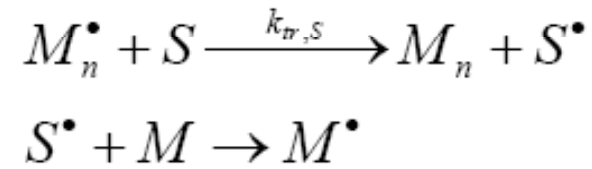
$$\sum_i [M_i^\bullet] = [M^\bullet]$$

Etape de terminaison

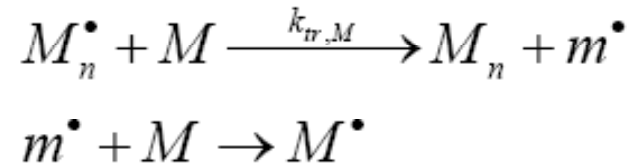
Monomère	Formule	Dismutation	Combinaison
Acrylonitrile		~0	~100
Méthacrylate de méthyle		79	21
Styrène		23	77
Acétate de vinyle		~100	~0

Réactions de transfert

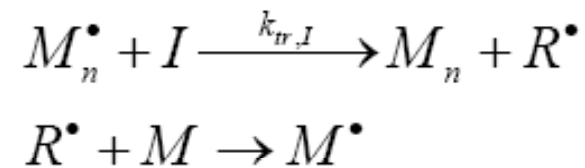
- Transfert au solvant



- Transfert au monomère



- Transfert à l'amorceur



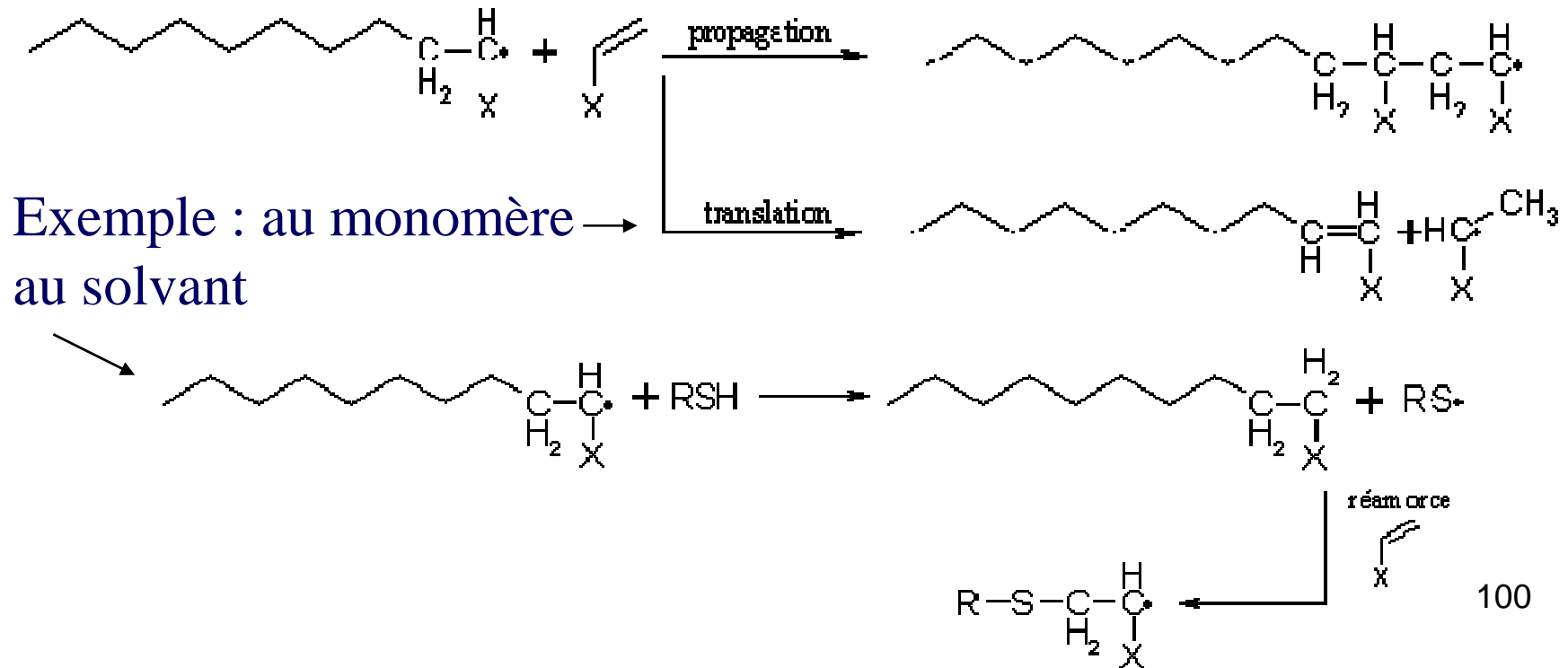
Réaction de transfert

Les transferts au solvant, au monomère, ou à l'amorceur

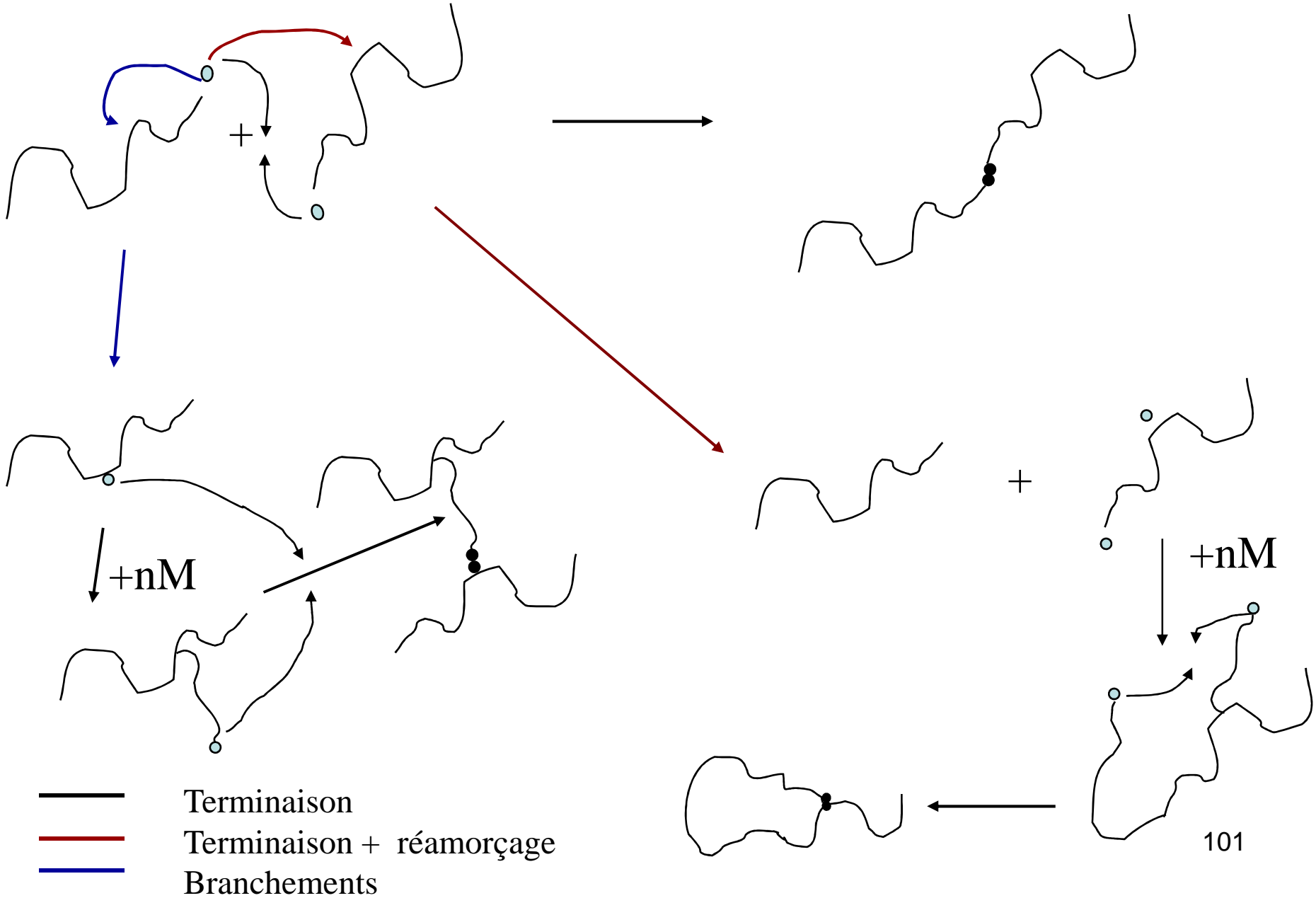
Permettent de réamorcer une polymérisation :

Conséquences :

- augmentation du nombre de chaînes
- diminution des masses molaires

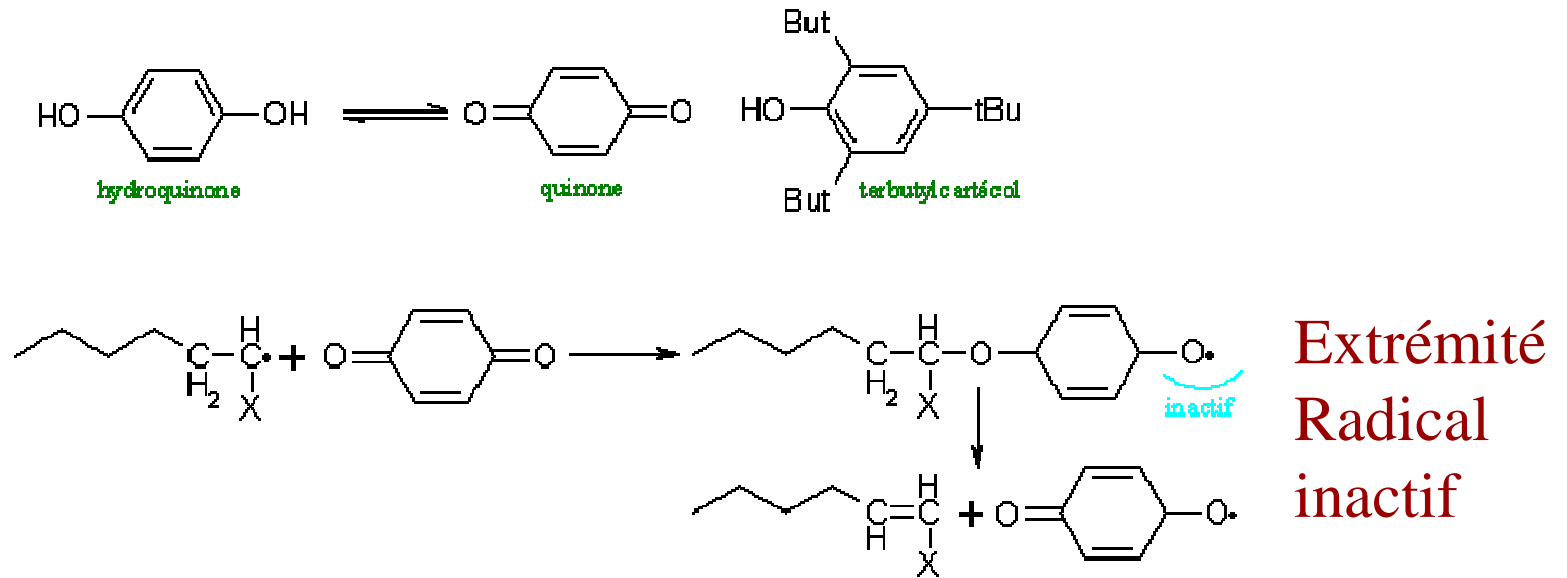


Transfert au polymère

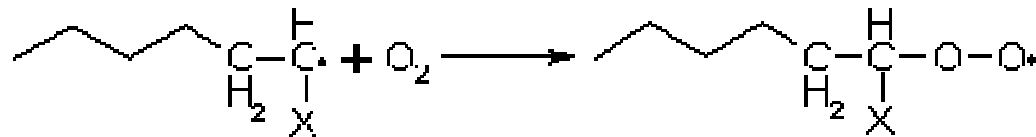


Inhibiteur de polymérisation

Cette réaction fait apparaître une espèce qui ne réamorçage plus.
Deux des espèces les plus utilisées : quinone et le tertbutylcatécol.



Autre inhibiteur connu : O₂



Csq: polymérisation en absence d'O₂ (sous bullage N₂ p.ex)

Polymérisation anionique

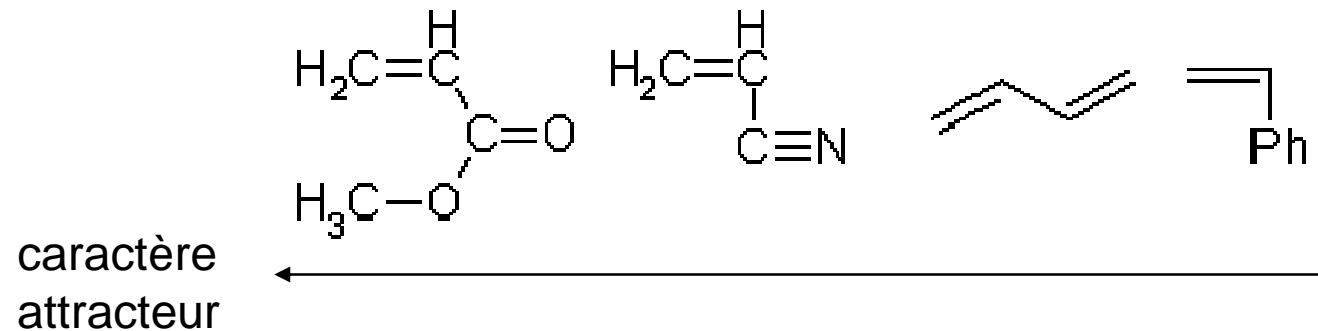
La polymérisation en chaîne par voie radicalaire ne permet pas un contrôle de linéarité des chaînes. C'est pourquoi on s'est tourné vers les polymérisations ioniques dès les années 1950.

- Amorçage : rupture hétérolytique.
- Propagation bien plus rapide que par mode radicalaire (facteur de 10^3 à 10^6).
- Terminaison : différence essentielle avec le mode radicalaire les espèces ioniques actives ne réagissent pas entre elles.

En absence d'échanges avec un solvant, les réactions de terminaison sont très lentes ou inexistantes en polymérisation ionique.

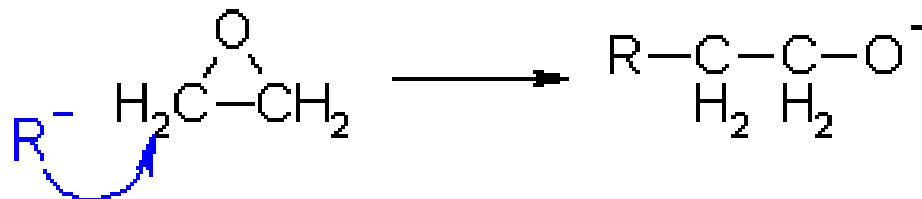
Polymérisation anionique

Les monomères utilisés doivent posséder un substituant attracteur.
La stabilisation peut se faire par résonance.



Dans le cas du styrène, on peut l'utiliser pour les polymérisations radicalaires, anioniques et cationiques.

On peut également utiliser des hétérocycles pour les polymérisations anioniques.

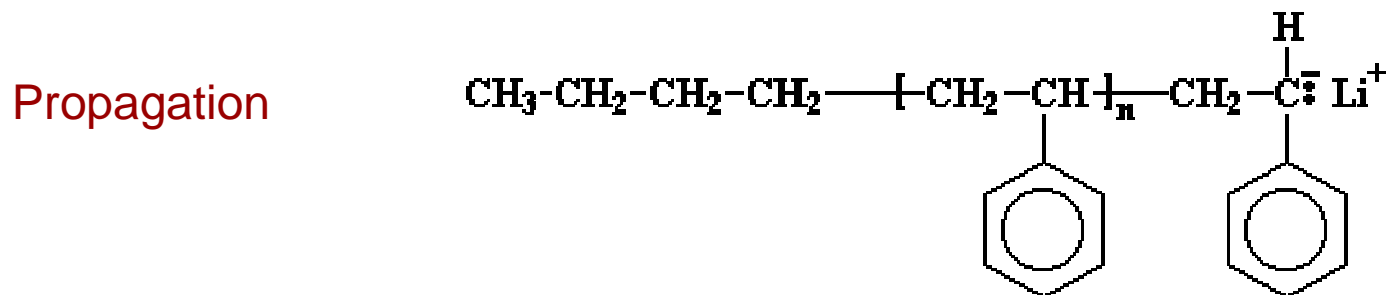
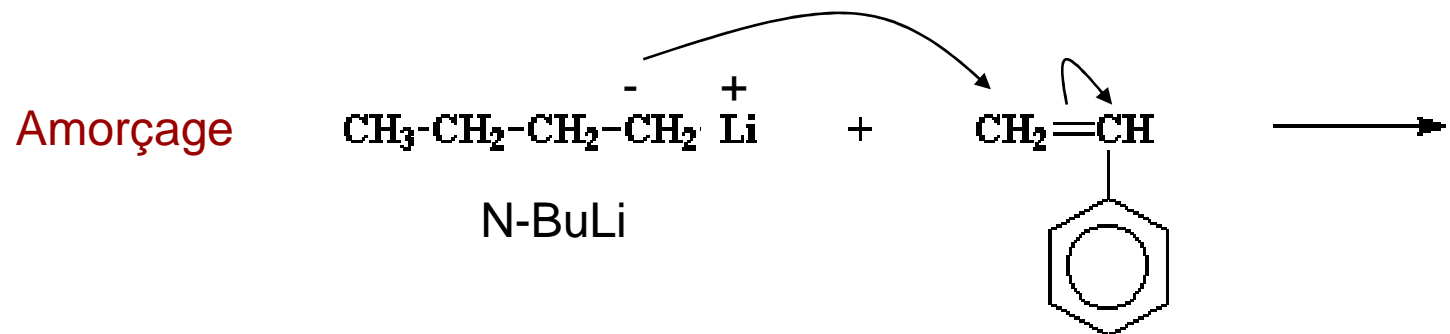


Polymérisation anionique

Amorceurs et propagation

On utilise des « bases » très fortes.

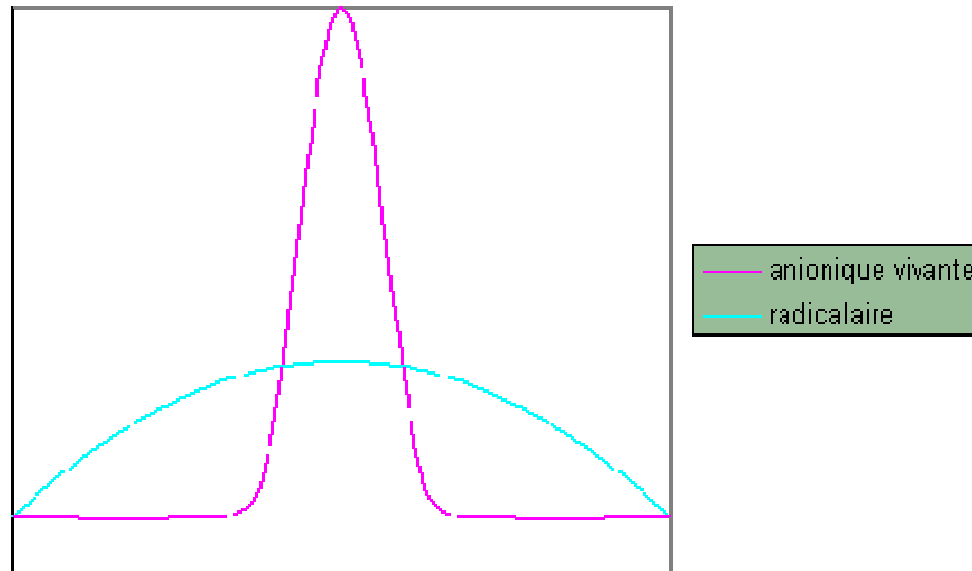
On utilise donc des alkyl lithiens $R^- Li^+$ comme base (généralement, ce sont des butyl lithiens).



Polymérisation anionique

Remarque : comme la formation des sites actifs (carbanion) est très Rapide et quasi quantitative,
On a rapidement autant de chaînes en croissance que d'amorceur

Donc la polydispersité est beaucoup plus étroite qu'en radicalaire



Terminaison : pas de terminaison dans la solution tant qu'on n'a pas ajouté un acide pour neutraliser les extrémités basiques

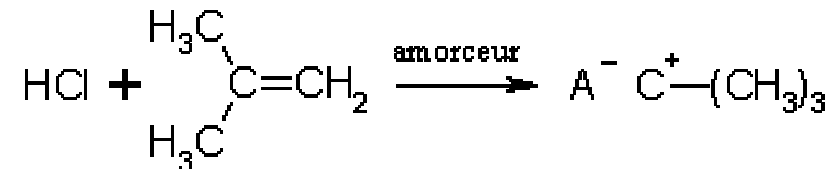
Polymérisation Cationique

Ressemble beaucoup à la polymérisation anionique :

On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique.

Acide de Brönsted :

Les acides de Brönsted conduisent très souvent à des oligomères.



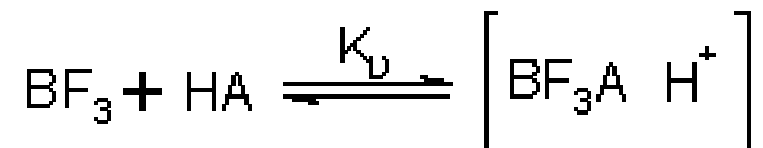
Ce type d'amorçage de polymère est peu utilisé.

Acide de Lewis :

On utilise généralement TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 , ..., en clair tous les halogénures des métaux de transition.

Mais l'acide de Lewis seul ne suffit pas pour la réaction.

On rajoute donc un acide fort HA.



Conclusions sur les polymérisation en chaîne : Facteurs influençant le DP (ou la masse molaire)

- Rapport $[A]/[M]$

Si $[A]$ \nearrow beaucoup de chaînes en croissance vont être créées

Qui vont consommer rapidement le M :

Conséquence : beaucoup de petites chaînes, DP \searrow

- Présence d'agent de transfert qui vont interrompre la propagation

Conséquence : DP \searrow

- Présence d'impureté

Conséquence : DP \searrow

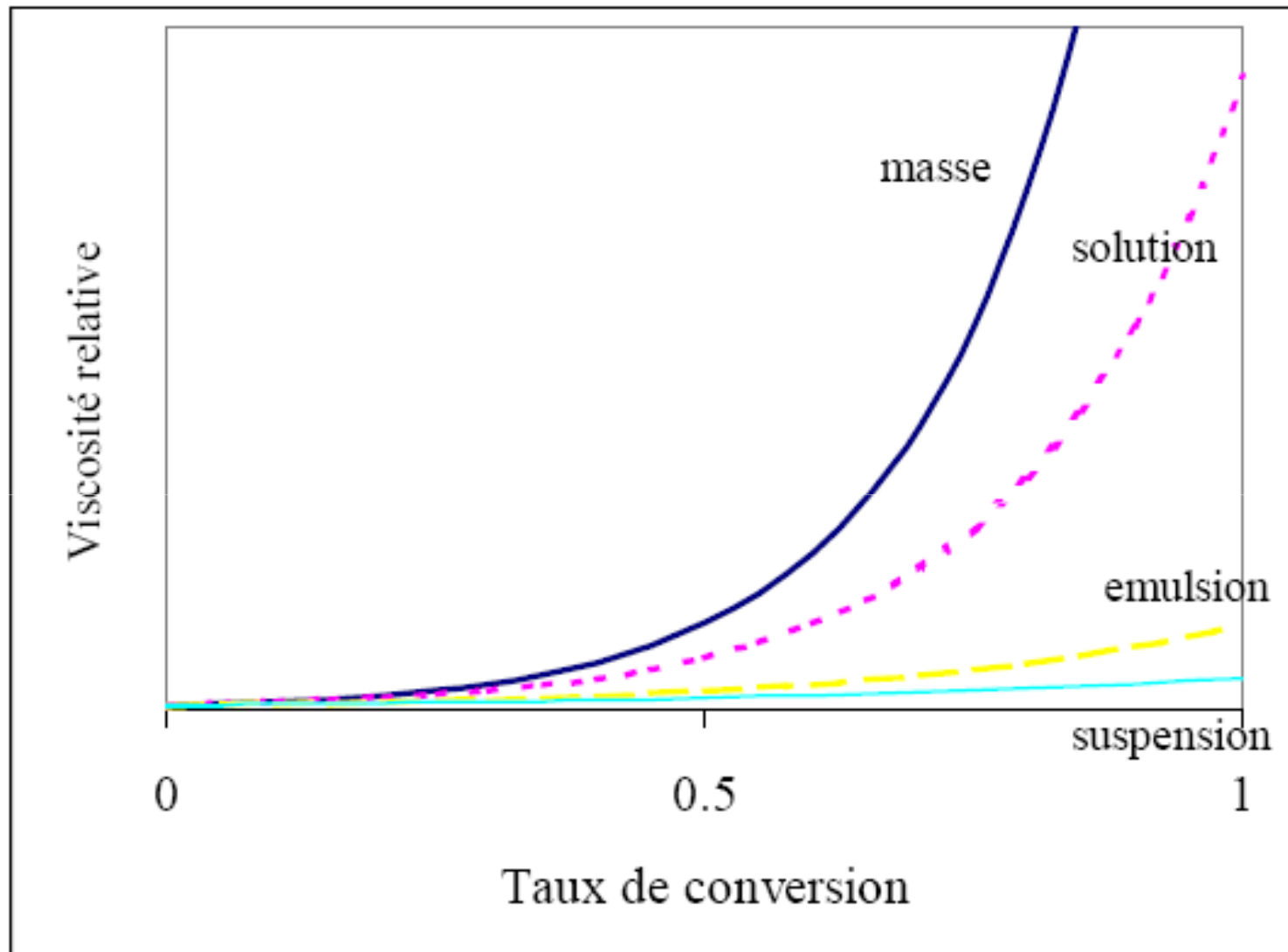
- Température optimale pour la fabrication de radicaux par l'amorceur

Vitesse de décomposition de l'amorceur




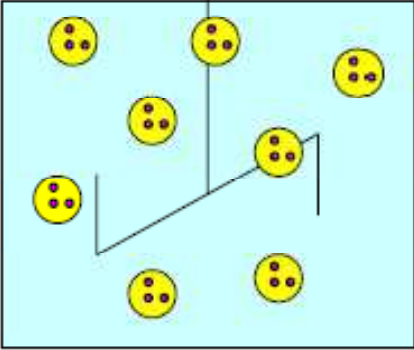
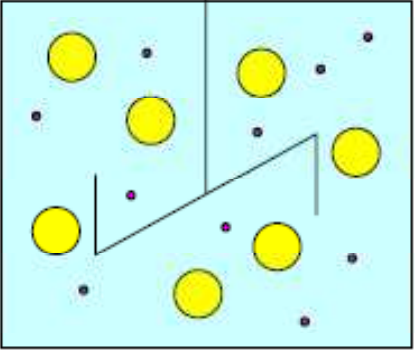
Techniques de polymérisation

Polymérisation en :	Avantages	Désavantages	Polymères
<p style="text-align: center;"><i>Masse</i></p> <p>(sans solvant ni milieu dispersant)</p>	<p>Haute performance</p> <p>Faible coûts de séparation</p> <p>Haute pureté du produit</p> <p>Pas de réactions de transfert</p>	<p>Haute viscosité (problèmes d'évacuation de chaleur et d'homogénéité)</p> <p>Problèmes de pompage</p> <p>"fouling" du réacteur aux parois</p>	<p>LDPE, LLDPE, PVC, PS, HIPS, PMMA, PA, Polyester</p>
<p style="text-align: center;"><i>Solution</i></p> <p>(polymérisation du monomère dissout dans le solvant)</p>	<p>Faible viscosité</p> <p>Meilleure homogénéité thermique et de concentration.</p> <p>Peu de blocage de réacteur</p>	<p>Faible capacité (p/r masse)</p> <p>Coût élevés de séparation</p> <p>Souvent les solvants sont toxiques et inflammables</p> <p>Réactions de transfert</p>	<p>SBR, PVA, PAN, PS, PVAL, EPDM</p>
<p style="text-align: center;"><i>Suspension</i></p> <p>(polymérisation de gouttelettes de monomère + amorceur dispersées dans une phase inerte ou précipitation du polymère dans la phase monomère.)</p>	<p>Faible viscosité</p> <p>Bon transfert de chaleur</p> <p>Coût de séparation faibles p/r émulsion</p>	<p>Faible capacité (p/r masse)</p> <p>Mode de fonctionnement discontinu</p> <p>Eaux usées</p> <p>"fouling" du réacteur aux parois</p>	<p>PVC, ABS, PVA, PMMA, SAN, PTFE, SBR, NBR</p>
<p style="text-align: center;"><i>Emulsion</i></p> <p>(Formation de petites particules de polymère via des micelles ou nucléation homogène dans la phase dispersée de gouttelettes de monomère dans un solvant inerte contenant l'amorceur)</p>	<p>Faible viscosité</p> <p>Bon transfert de chaleur</p> <p>Haute vitesse de polymérisation</p> <p>Hautes masses moléculaires</p>	<p>Coût élevés de séparation</p> <p>Eaux usées</p> <p>"fouling" du réacteur aux parois</p> <p>L'émulsifiant se retrouve comme impureté dans le polymère</p>	<p>SBR, PVA, PAN, PS, PVAL, EPDM</p>

Influence du procédé de polymérisation sur la viscosité



Suspension / Emulsion

	Suspension	Emulsion
<p>  Eau + surfactants  Monomère  Amorceur </p>		
Phase continue :	Eau + surfactants (PVOH/PVA)	Eau + surfactants (K-Laurate) + amorceur
Phase dispersée:	Monomère + amorceur	Monomère
Taille des particules:	10 – 1000 μm	0.05 – 5 μm
Produit final:	Filtrable	Latex (émulsion de polymère dans l'eau)

Synthèse

Polymérisation par étape

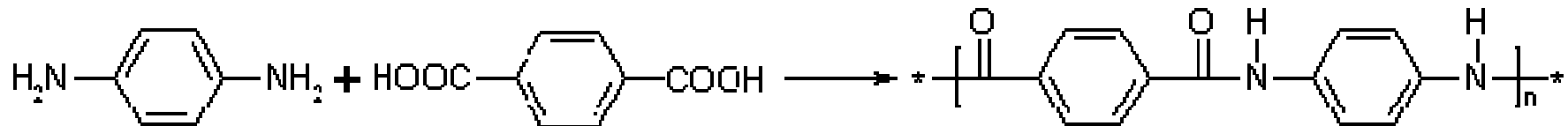
Ou

Polycondensation

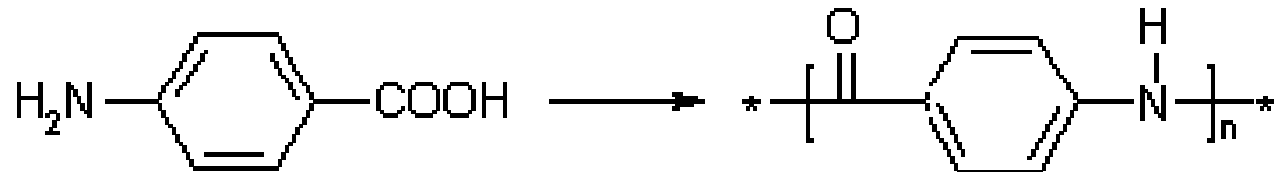
Polycondensation ou par étapes

La polycondensation est une succession de réactions chimiques classiques mais la particularité est qu'elles s'opèrent sur des molécules multifonctionnelles

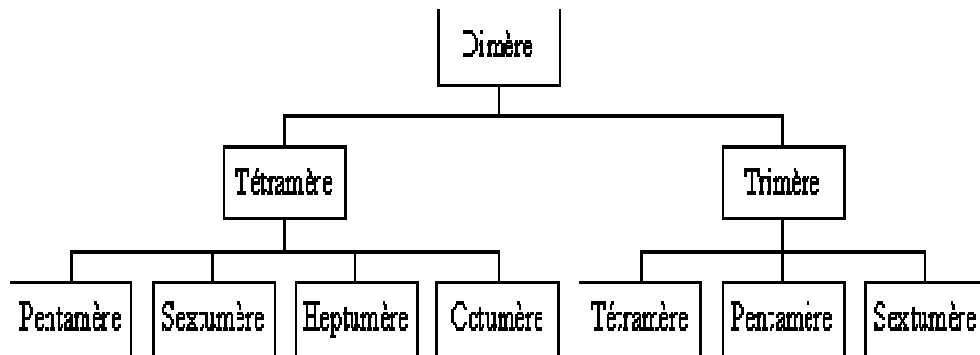
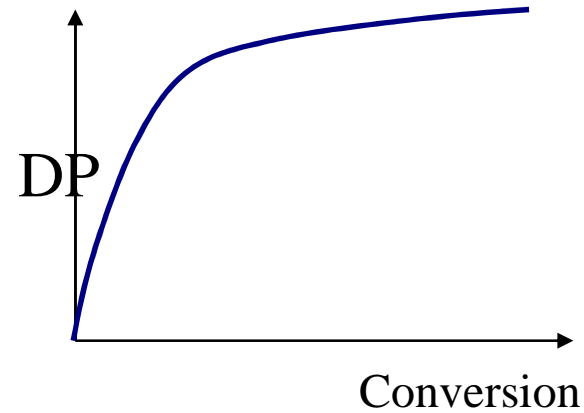
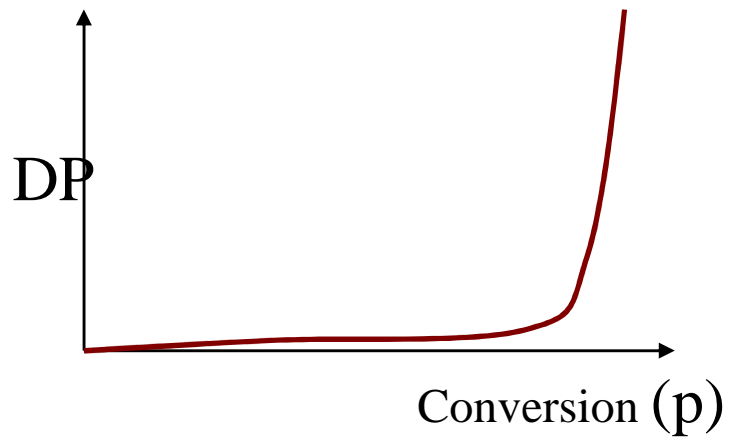
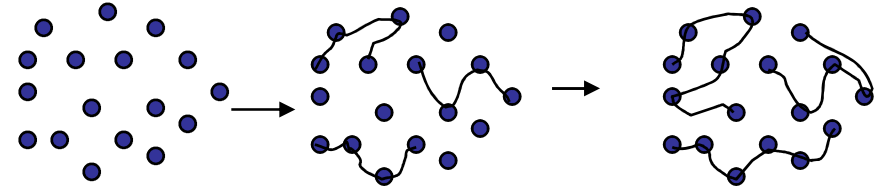
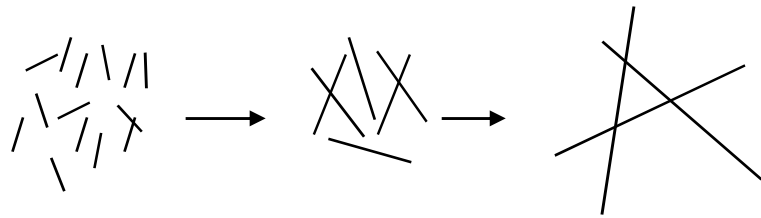
- Soit porteur de la même fonction chimique au moins 2 fois. Il faut alors 2 molécules ou monomères différents (AA + BB)



- Soit porteur d'au moins 2 fonctions chimiques différentes et réactives (AB)



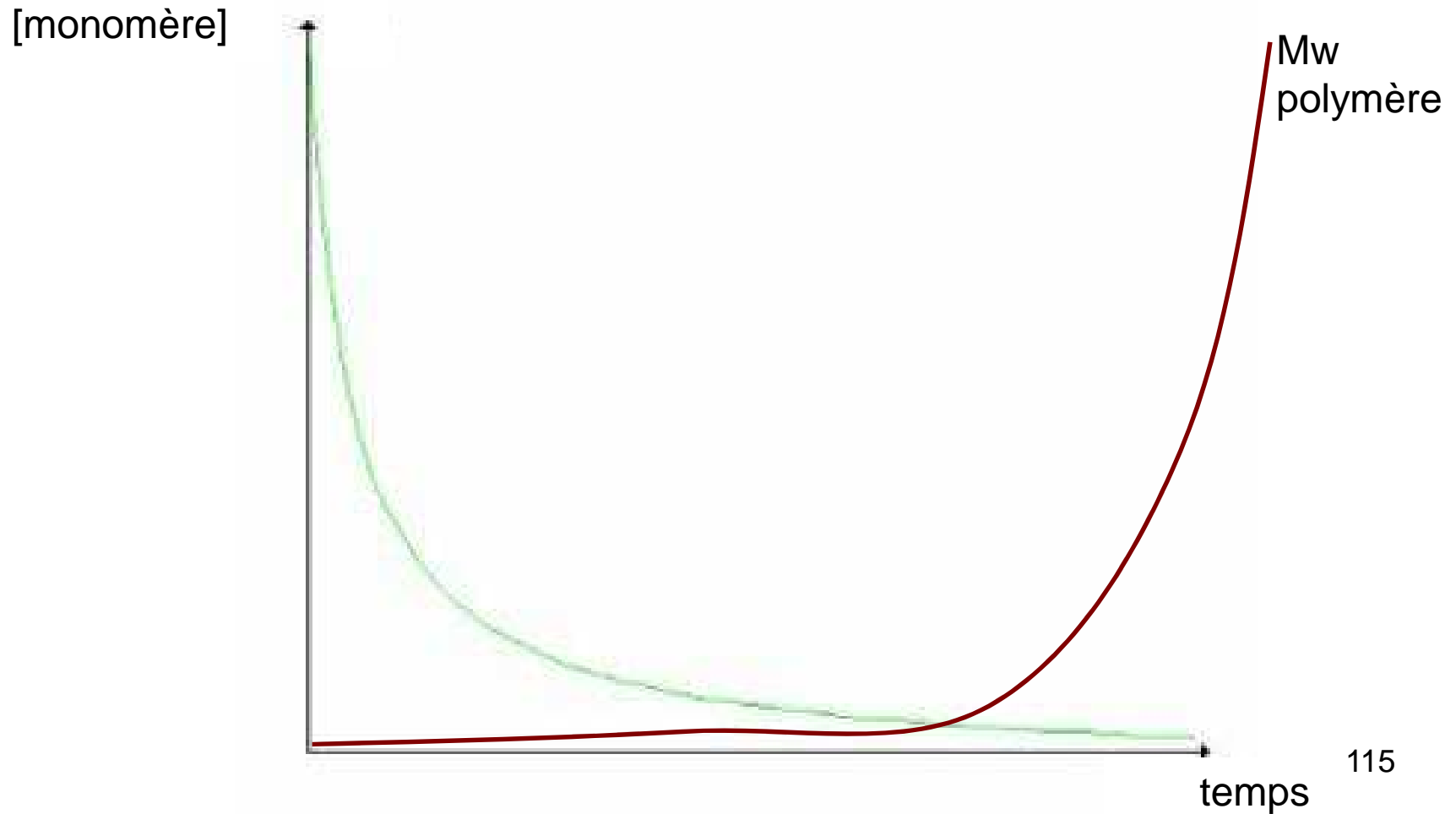
Grandes différences entre polycondensation et polymérisation vivante



La masse du polymère formé augmente doucement dans le temps.

Dans ce type de polymérisation, il n'y a pas d'activation du monomère.

La concentration en monomère va diminuer très vite en fonction du temps.



Comparaison polymérisation chaîne - polycondensation

Polymérisation par étapes	Polymérisation en chaîne
Les monomères M réagissent tels quels.	M doivent d'abord être transformés en M*(monomères actifs).
On assiste à une multiplicité des espèces en présence.	$M + M^* \rightarrow$ $MM^* \quad MMM^* \quad MMMM^* \quad \dots$ Le polymère en croissance ne peut réagir qu'avec le monomère.
La masse du polymère évolue lentement en fonction du temps.	La masse du polymère évolue rapidement en fonction du temps.

Thermoplastique par polycondensation

Si les molécules sont bi-fonctionnelles : polymère linéaire

Le DP sera limité par

1- l'écart à la stœchiométrie

2- la baisse de réactivité en fin de réaction

(due à l'augmentation de la viscosité)

Thermodurcissables par polycondensation

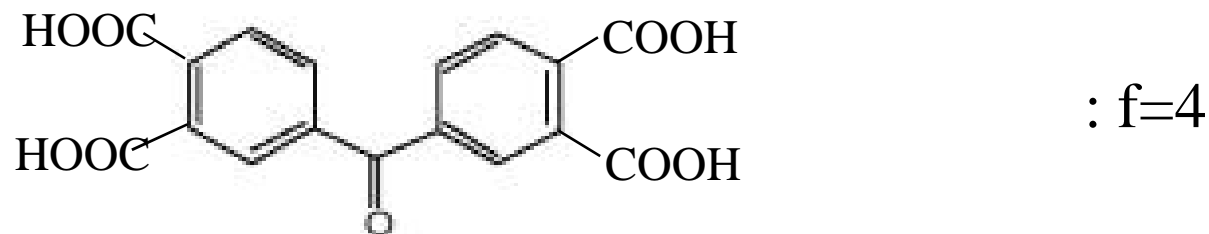
Si les molécules sont multi-fonctionnelles

On définit ce paramètre par la fonctionnalité moyenne : \bar{f}

Diol, diacide : $f=2$

Glycerol (HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH) : $f=3$

Benzophenone ditetra carboxylique



Calcul de la fonctionnalité moyenne \bar{f}

1- en stœchiométrie

$$\bar{f} = \frac{ft}{Nm}$$

Avec ft : nombre de fonctions totales
et Nm : nombre de molécule

Exemple : 12 BB et 8 AAA

$$\bar{f} = \frac{(12*2)+(8*3)}{(12+8)} = 2.4$$

2- hors stœchiométrie

$$\bar{f} = \frac{2*fd}{Nm}$$

Avec fd : nombre de fonction en défaut

Exemple : 12 BB et 3 AAA

$$\bar{f} = \frac{2*(3*3)}{(12+3)} = 1.2$$

Calcul du DP (travaux de Carothers, USA):

$$DP = \frac{1}{1 - \frac{pf}{2}}$$

- $f = 2$ alors

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

- $f > 2$ alors gel apparaît pour une valeur critique de p : p_c

avec $p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{DP}\right)$ et gel si $DP = \infty$

alors $p_c = \frac{2}{f}$

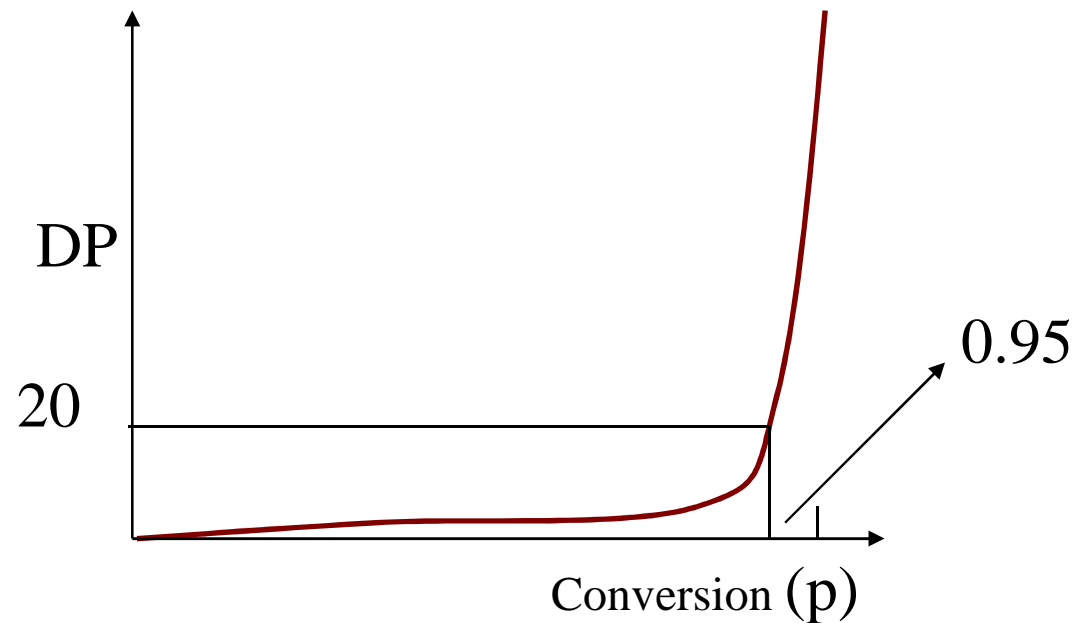
Relation Dp et p

Si on est à la stœchiométrie, avec $f=2$ alors $DP = \frac{1}{1-p}$

On voit que pour obtenir un $DP=20$

Il faut

$p=0.95$



On voit bien que DP ne commence à réellement augmenter qu'à partir de valeurs importantes de p

Importance capitale de la stœchiométrie sur le DP

Exemple : $nAA + n(1+x)BB$ avec $x > 0$
Nbre
De fonctions $2n$ $2n(1+x)$

On rappelle que 'hors stochio' on a : $\bar{f} = \frac{2*2n}{(n+n(1+x))}$

Soit $\bar{f} = \frac{2*2n}{(n+n(1+x))} = \frac{4}{2+x}$

On calcule la valeur du DP pour un taux de conversion

$p=0.98$ soit 98%

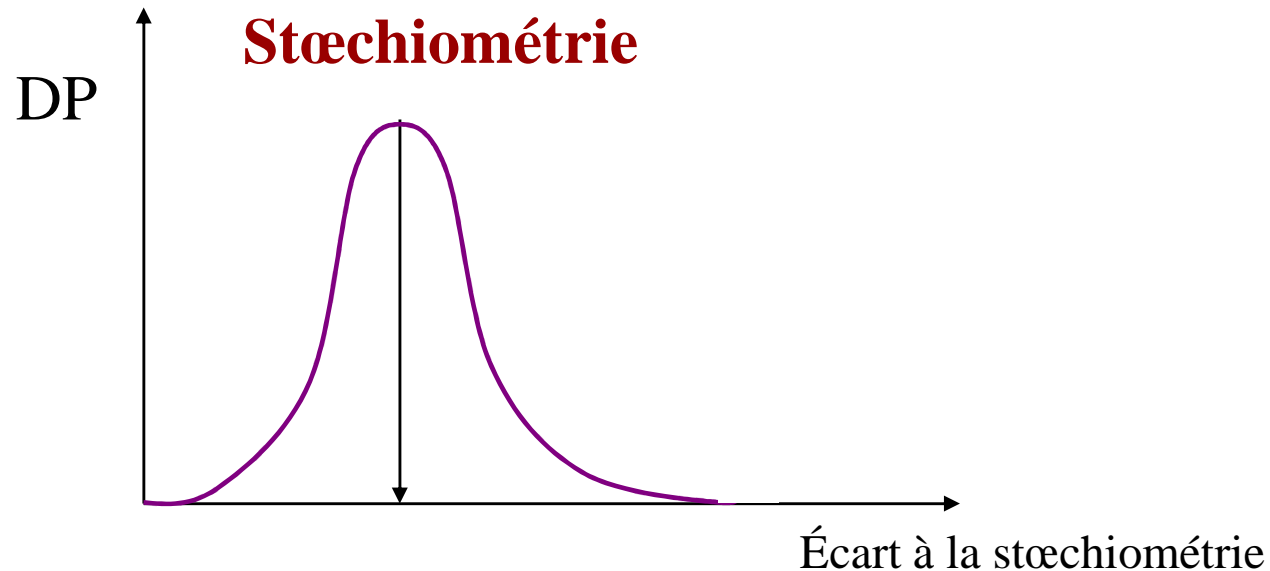
et pour différentes valeurs de x traduisant l'écart à la stœchiométrie

- $x=0.1$ (10% d'écart à la stœchiométrie)

$$\bar{f} = \frac{4}{2+x} = \frac{4}{2.1} = 1.905 \quad \text{et} \quad DP = \frac{1}{1 - (0.98 \cdot \frac{1.905}{2})} = 15$$

- $x=0.01$ (1% d'écart à la stœchiométrie)

$$\bar{f} = \frac{4}{2.01} = 1.99 \quad DP = \frac{1}{1 - (0.98 \cdot \frac{1.99}{2})} = 40$$



Exercice :

2 moles de glycérol ($f=3$)

3 moles d'anhydride phtaléique ($f=2$)

On est à la stœchiométrie

**Question : à partir de quel degré de conversion
aura-t-on apparition d'un gel**

Réponse :

$$\bar{f} = \frac{ft}{Nm} = \frac{(3*2)+(2*3)}{(2+3)} = 2.4$$

\bar{f} est bien > 2 donc on peut avoir un réseau 3D

$$pc = \frac{2}{f}$$

Donne $pc = 0.833$

On aura donc apparition d'un gel pour
83.3% de conversion

Initiation à la chimie et physico-chimie des polymères

*Licence de Chimie
1ère année*

Partie III : Propriétés

Luc Picton

Laboratoire
Polymères, Bio polymères et Surfaces
CNRS- Université de Rouen
Bâtiment de chimie (2ème étage)
02 35 14 65 43

luc.picton@univ-rouen.fr
http://www.univ-rouen.fr/pbm

Propriétés principales des Polymères

Thermoplastiques

(propriétés- applications (mise en œuvre))

Thermodurcissables

(propriétés – applications)

Polymères hydrosolubles

(propriétés – applications)

Thermoplastiques ou le nid aux serpents

Propriétés – transition vitreuse



Propriétés des polymères (en absence de solvant)

Préalable

En chimie la matière est constituée d'assemblage d'atomes

- Certains éléments (**les métaux**) existent à l'état pur
Ils sont assemblés au sein de structures cristallines
- Les autres assemblages de matières sont des
 - **cristaux ioniques** (assemblage d'ions),
 - **molécules** (assemblage d'atomes liés de façon covalente, les molécules pouvant aussi être assemblées au sein de structure cristalline),
 - **macromolécules** (ou polymères : molécules géantes) assemblées dans un état amorphe ou semi cristallin

La matière peut exister sous différents états

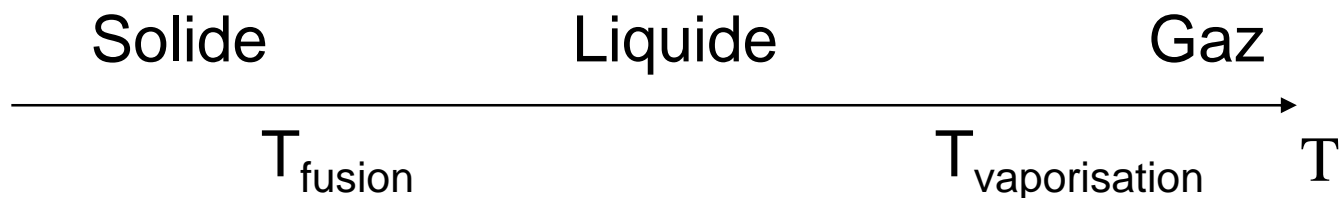
Solide

Liquide

Gaz

On passe d'un état à un autre en jouant sur la température (et/ou la pression) : on amène l'énergie nécessaire à 'séparer' Les atomes, les ions, ou les molécules

A pression atmosphérique :

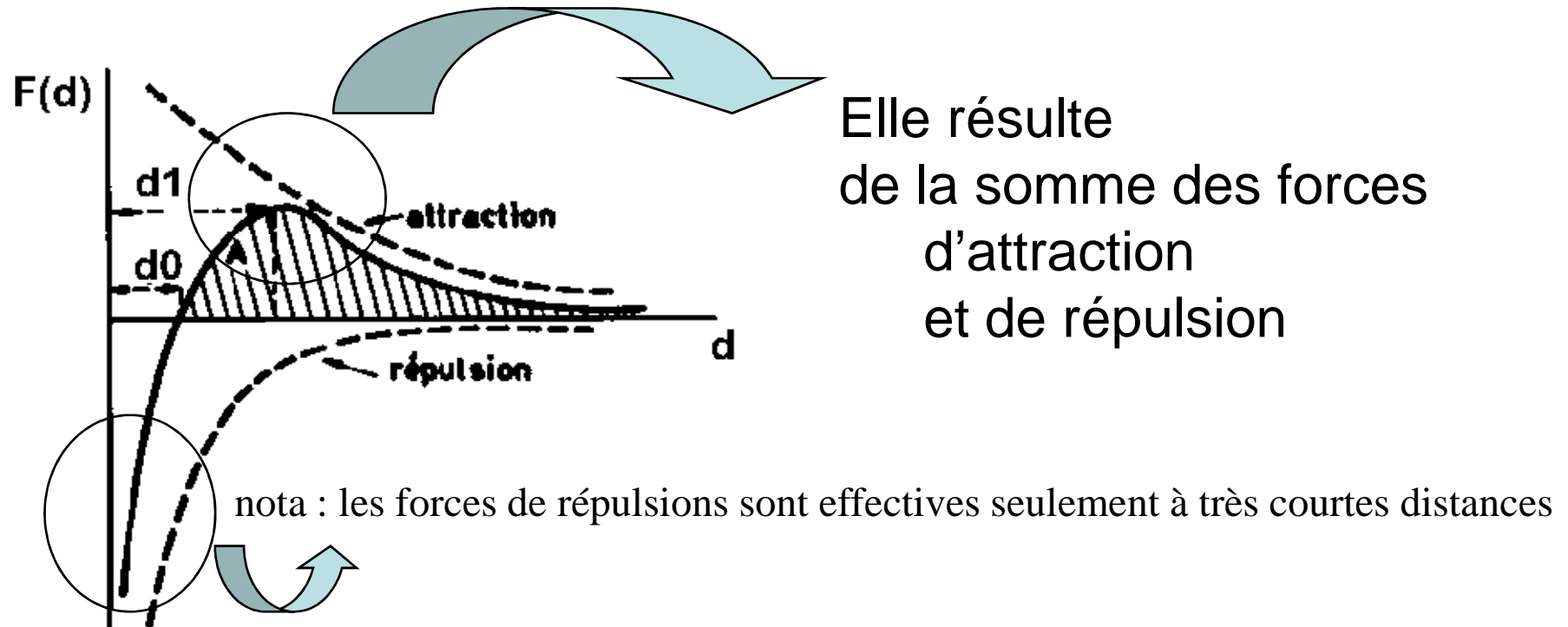


T_f (ou T_v) dépend de l'énergie de cohésion de l'assemblage

Plus les forces de cohésion sont importantes plus T_f est forte

Le changement d'état est donc une balance entre l'énergie thermique (séparation) et l'énergie de cohésion (association)

D'où vient l'énergie de cohésion?



d_0 : diamètre atomique

d_1 : distance ou la cohésion est maximale

Quelles sont les forces d'attraction?

Fortes

Liaison covalente :

mise en commun d'un électron de valence (très forte énergie)

Liaison métallique :

interactions entre ions positifs et nuage électronique

dans une structure très compacte et dense (très forte énergie)

Liaison ionique : entre ions chargés de signe opposé

Faibles

Liaison moléculaire : interactions entre dipôle (notion de polarité)

Liaison 'faibles' : liaisons hydrogènes, liaisons 'hydrophobes',
forces de van der Waals

Pour la plupart des systèmes
à l'exception des polymères (ou des verres)

L'assemblage macroscopique est constitué de **petites entités**

- soit des atomes
- soit des ions
- soit des petites molécules

L'état solide correspond alors le plus souvent à des structures
cristallines

Réseaux atomiques (métaux : Fer)

Réseaux ioniques (sels : NaCl)

Réseau moléculaire (glace : H₂O)

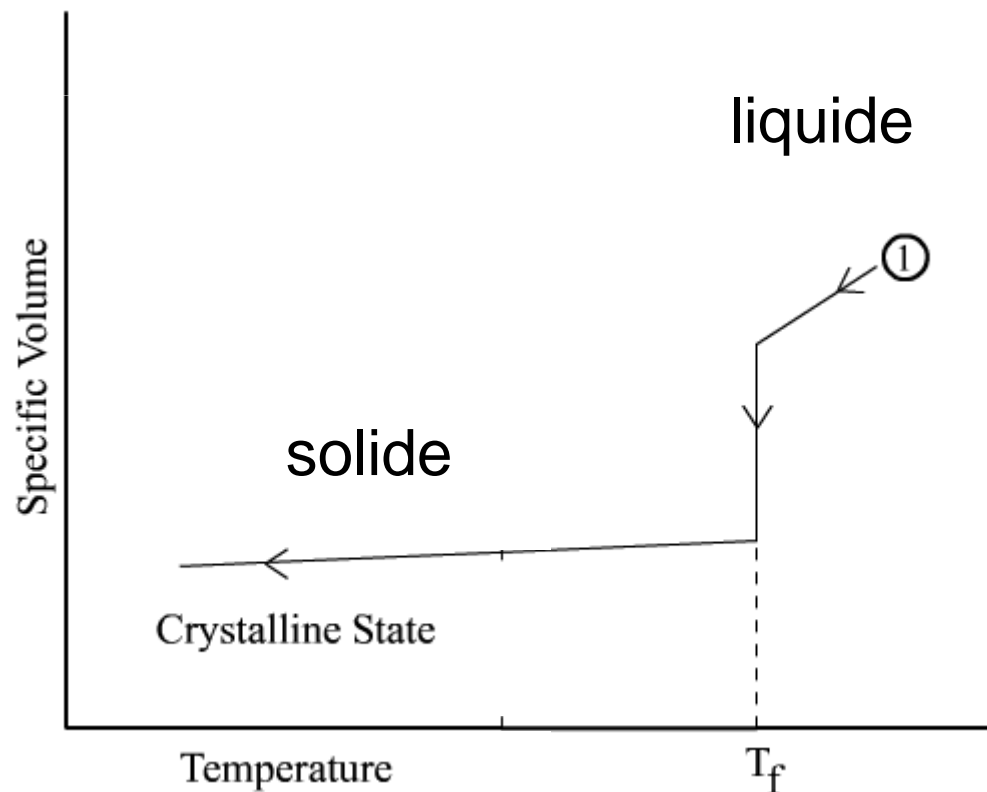
Dans les réseaux cristallins :

L'énergie de cohésion vaincue libère de petites entités (atome, ions ou molécules)

Qui prennent à l'état liquide une grande liberté :

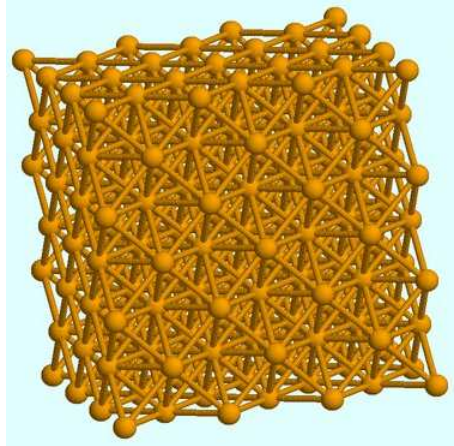
On met en évidence

Une température de Fusion très précise



Métal solide ($T < T_f$)

assemblage d'atome au sein d'une structure cristalline



arrangement ordonné (périodique) des atomes
Une pièce métallique est ainsi constituée
d'une multitude de petits cristaux

les atomes peuvent être assimilées à des sphères dures en contact
les unes avec les autres.

La structure d'un grain cristallin se conçoit alors comme
un empilement **compact** de couches d'atomes les unes sur les autres

maximum d'atomes par unité de volume : densité très élevée

Métal solide

Dans un métal, les atomes ont tendance à mettre leurs électrons périphériques en commun.

Un métal peut ainsi être vu comme un réseau d'ions positifs baignant dans une « mer » d'électrons presque libres



Forte cohésion énergétique :

- Température de fusion élevée
- Propriétés mécaniques importantes

Forte conductivités électrique et thermique

- froid et brillant

Métal solide

Point de fusion	Densité	Dureté
1 : Platine (1772°C)	1 : Platine (21,4)	1 : Nickel
2 : Palladium (1555°C)	2 : Or (19,4)	2 : Fer
3 : Fer (1528°C)	3 : Palladium (12)	3 : Platine
4 : Nickel (1455°C)	4 : Plomb (11,35)	4 : Palladium
5 : Cuivre (1083°C)	5 : Argent (10,5)	5 : Cuivre
6 : Or (1064°C)	6 : Cuivre (8,9)	6 : Argent
7 : Argent (961°C)	7 : Nickel (8,8)	7 : Or
8 : Aluminium (660°C)	8 : Fer (7,9)	8 : Zinc
9 : Zinc (419°C)	9 : Etain (7,3)	9 : Aluminium
10 : Plomb (327°C)	10 : Zinc (7,1)	10 : Etain
11 : Etain (232°C)	11 : Aluminium (2,7)	11 : Plomb

En clair on peut faire beaucoup d'objet en métal

Mais

- ils seront très **lourd** (dense)
- il demande de **forte quantité d'énergie** pour être fondu et travaillé

Mais aussi

- ils seront **solide** (très bonnes propriétés mécaniques)
- ils seront souvent **conducteur** thermique ou électrique
à la fois avantage ou inconvénient selon l'application

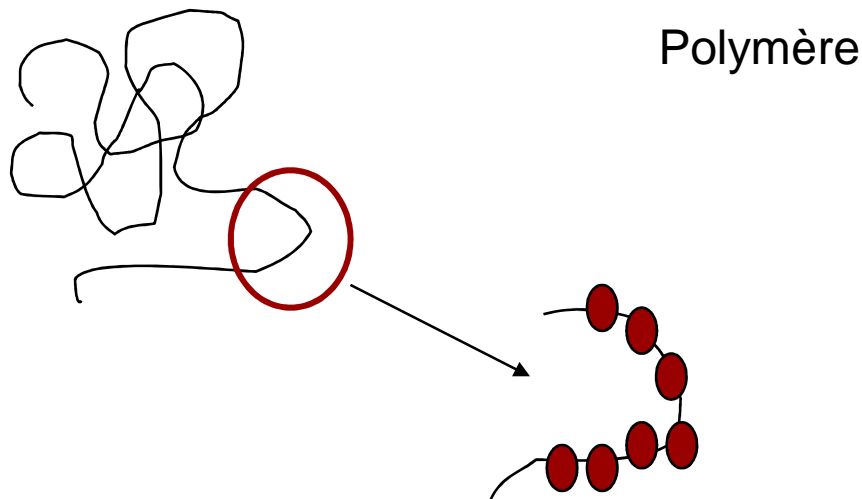


**Qu'apportent alors les polymères
et les matières plastiques??**

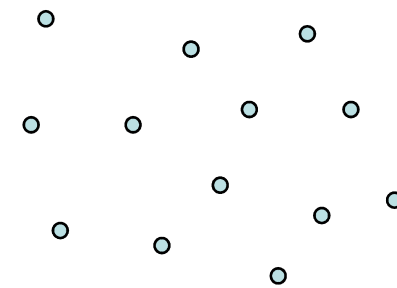
Quand on regarde de plus près les macromolécules :

On voit que ces grandes chaînes se comportent très différemment des petites molécules

La différence majeure réside dans le fait que les molécules (monomères) sont liées de façon covalente et qu'il existe aussi des interactions physiques à courte distance au sein de la chaîne



Petites molécules



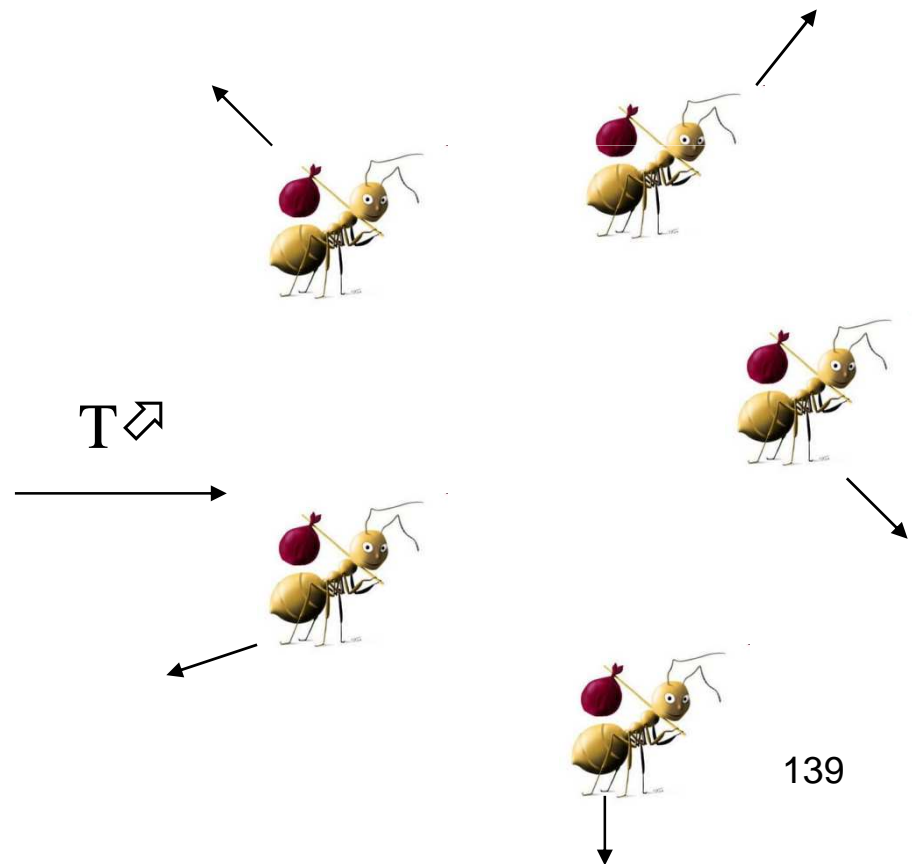
Nombre de monomères
Plusieurs milliers à dizaines de milliers

Petites molécules (fourmis):

Sous l'effet de l'agitation thermique (élévation de température)

Les petites molécules gagnent en liberté et la fusion atteinte, le volume occupé augmente généralement

Image : nid de fourmis!



Les macromolécules (serpents)



Comparons nos polymères à **des serpents**

Et notre mélange de polymère à **Un nid de serpent!**

Les unités (monomères) sont obligées de rester à côté les unes des autres **irréversiblement** car elles sont liées **chimiquement** (de façon covalente)

Les monomères d'une chaîne peuvent interagir **réversiblement** avec les monomères d'une autre chaîne
Interactions physiques
dépendent de la distance entre les chaînes
des conditions extérieures (T, P,...)

La température apporte de l'agitation thermique
(mouvements Browniens)
qui est suffisante ou pas
pour vaincre l'énergie de cohésion du système
Ici notre nid de serpent!

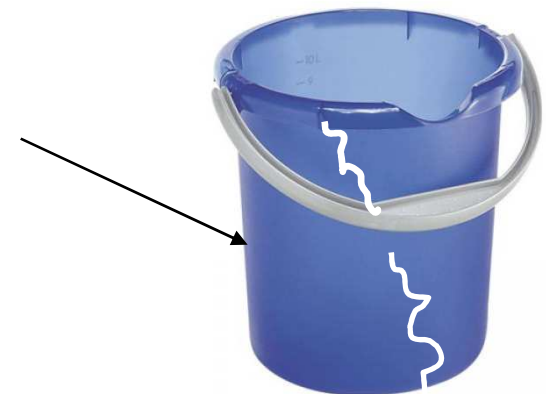
Quand la température est trop faible,
l'énergie apportée n'est pas suffisante
Nos serpents (animaux à sang froid!!) ne bougent plus, ils restent figés

Nos polymères font pareil, ils ne bougent plus.
Le matériaux est alors **dur et cassant**

Si on appuie dessus,
soit il se déforme très peu,
soit il casse



A température ambiante



Après un coup de gel et un choc

Si la température est suffisante pour apporter
L'énergie nécessaire à vaincre la cohésion des polymères figés
Alors les polymères commencent à bouger.

(quand il fait suffisamment chaud
les serpents se mettent aussi à bouger)

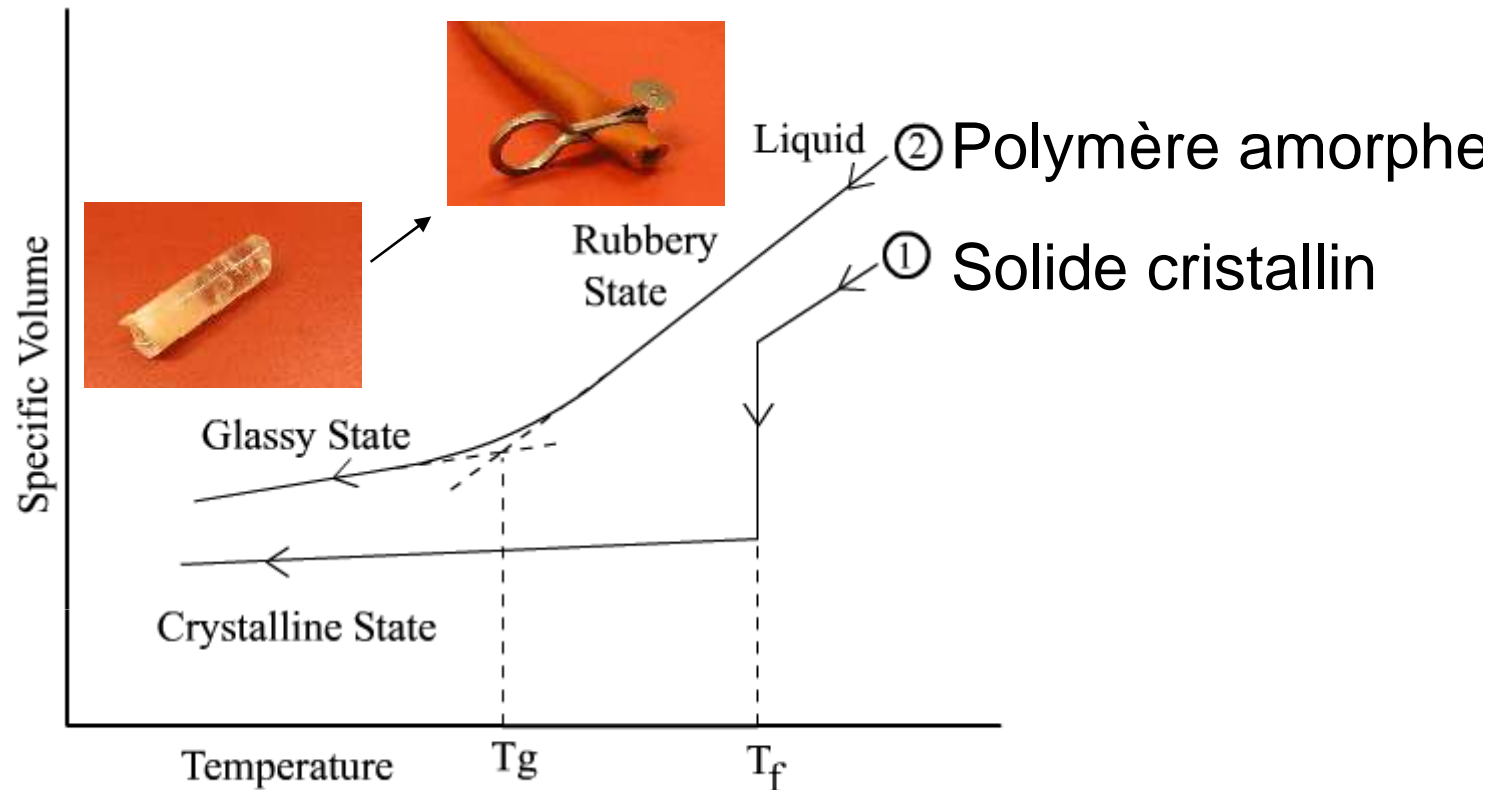
Quand un monomère veut bouger
il est obligé d'emmener tous les autres avec lui!!

Mais ils n'ont pas assez de liberté pour bouger très vite

les mouvements sont très ralentis, on obtient alors une
Sorte de liquide très épais et très visqueux

On l'appelle **liquide viscoélastique**

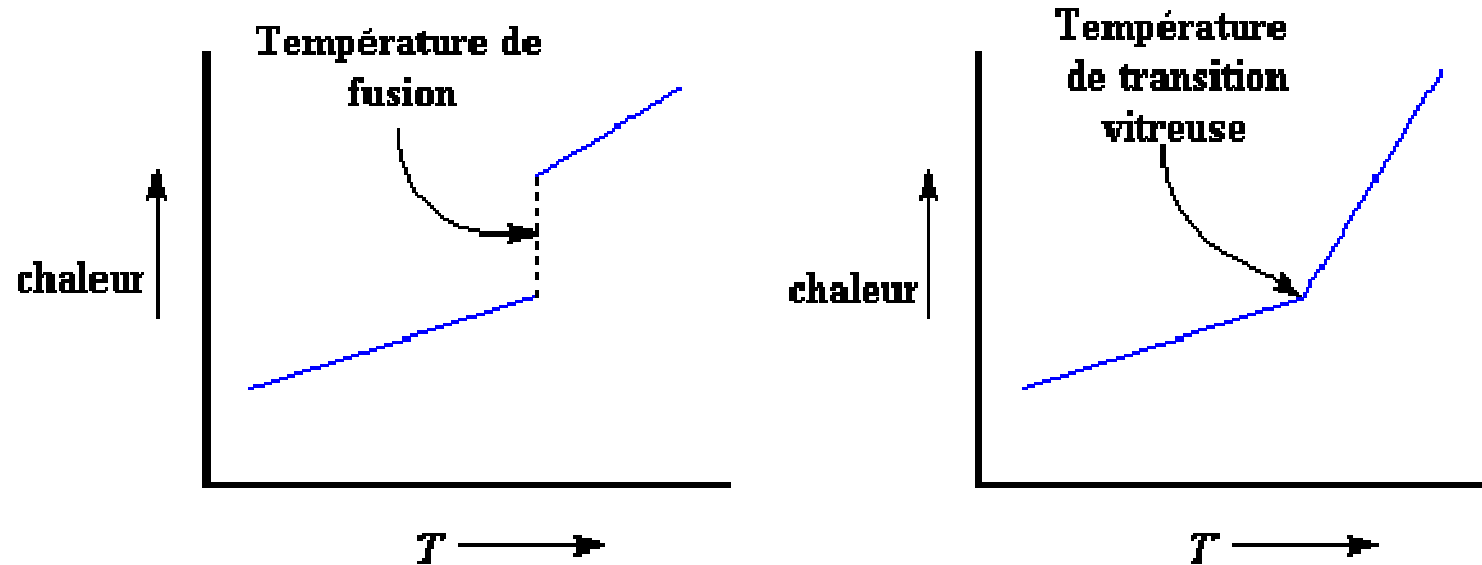
Température de transition vitreuse



Analogie avec le verre (en anglais 'Glass')
qui est aussi un matériau amorphe :
On appelle la température de transition vitreuse (T_v) aussi
Glass temperature ou **T_g**

Phénomène réversible (recyclage possible)

Attention : il ne faut pas confondre fusion et transition vitreuse



Chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin sur la gauche et un polymère amorphe sur la droite

Fusion : 1^{er} ordre –
changement d'état

Chaleur latente de fusion
Donc $T = \text{constant}$
pendant le changement d'état

Concerne seulement
Les zones cristallines

Transition vitreuse : 2^{ème} ordre

Il y a juste une augmentation
De la capacité calorifique

(changement de pentes
Sans discontinuité)

Quand $T < T_g$:

Le matériau est

- dur,
- léger (organisation beaucoup moins dense que les métaux)
- peu ou pas conducteur

Bien sur ces notions doivent être modulées en fonction du type
De polymère utilisé, sa structure chimique...

Quand $T > T_g$

Le matériau devient mou et malléable à chaud :

THERMOPLASTIQUE

**(on l'appelle improprement plastique et on en oublie
Qu'il ne devient mou qu'à chaud!!)**

On peut alors le travailler facilement pour des températures
Beaucoup plus faibles que les métaux (faible coût énergétique)

Si on compare métaux et thermoplastique (plastique à chaud)



- Dur
- Cher
- Solide
- Lourd
- Demande beaucoup d'énergie pour être travaillé

- Dur
- Peu cher
- Solide
- Léger
- Demande peu d'énergie pour être travaillé

Conclusion : l'intérêt des polymères apparaît clairement surtout dans des applications où on recherche un gain d'énergie (ex transport : perte de poids = économie d'énergie)

Selon les polymères : différentes Tg

Polymère	T_g (°C)
Polyéthylène basse densité (PEBD)	-110 ou -30
Polypropylène (PP) (atactique)	-20
Polyvinyl acétate (PVAc)	28
Cire naturelle	60
Polyéthylène téréphtalate (PET)	69
Polyvinyl alcool (PVA)	85
Polyvinyl chlorure (PVC)	81
Polypropylène(PP) (isotactique)	100
Polystyrene (PS)	100
Polyméthacrylate de méthyl (PMMA)(atactique)	105

Qu'est ce qui contrôle la Tg?

Qu'est-ce qui fait qu'un polymère a une transition vitreuse à 100 °C et un autre à 500 °C?

La réponse est très simple

la facilité plus ou moins grande des chaînes à bouger.

- Une chaîne qui peut bouger facilement : basse Tg,
- Une chaîne qui bouge difficilement : haute Tg.

C'est logique. Plus les chaînes bougent facilement, moins on a besoin de fournir d'énergie pour que les chaînes commencent à remuer et sortent de l'état vitreux rigide pour entrer dans l'état caoutchouteux souple.

Donc on arrive à une autre question...

Pourquoi certaines macromolécules bougent facilement et d'autres pas?

4 paramètres affectent la mobilité des chaînes

1- la flexibilité de la chaîne principale

2- les groupes secondaires

- * petits groupes : 'ancres et hameçons'

- * longs groupes : les 'bras'

3- l'ajout de plastifiant

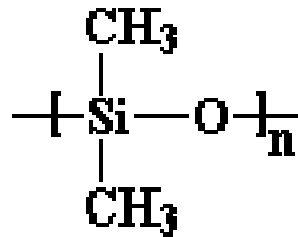
4- La possible cristallinité

1-Flexibilité de la chaîne principale

C'est le plus important.

Plus la chaîne principale est flexible, mieux le polymère bougera et plus la T_g sera basse. L'exemple le plus parlant est celui des silicones.

Regardons le polydiméthylesiloxane.



polydiméthyle siloxane

Chaîne principale est si flexible que $T_g \sim -127^\circ\text{C}$

liquide à température ambiante,

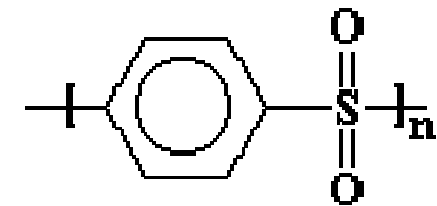
PDMS est même utilisé pour épaisir les shampoings et après-shampoings.

Flexibilité de la chaîne principale : Tg diminue

Un autre extrême, la **polyphénylène sulfone**.

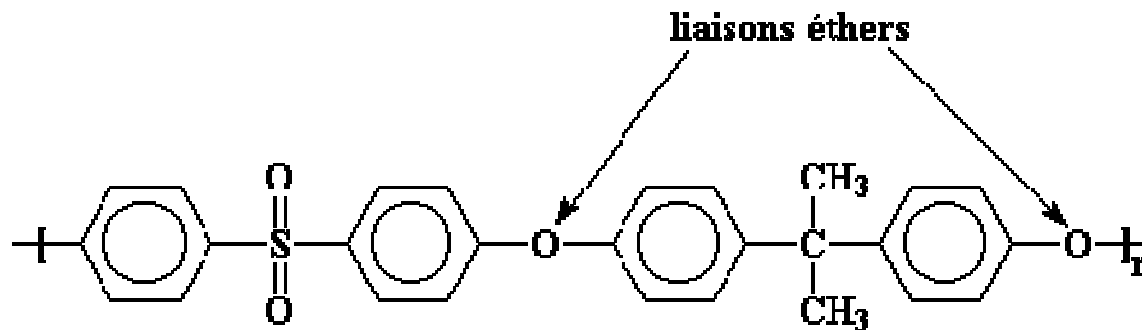
La chaîne principale de ce polymère est tellement rigide qu'il n'a pas de transition vitreuse!

Même à plus de 500 °C, le polymère restera à l'état vitreux. Il se décompose avant sa Tg



polyphénylène sulfone

Pour avoir un polymère possible à mettre en œuvre, il faut rajouter des groupes flexibles dans la chaîne principale : **Polyéther sulfone**
Les groupes éthers marchent bien.



Tg ~ 190°C

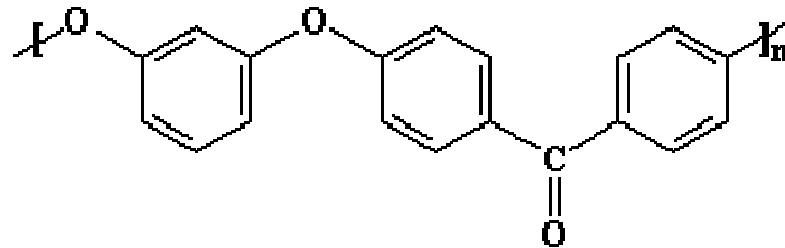
polyéther sulfone

2-Groupes secondaires : « Ancres » : Tg augmente

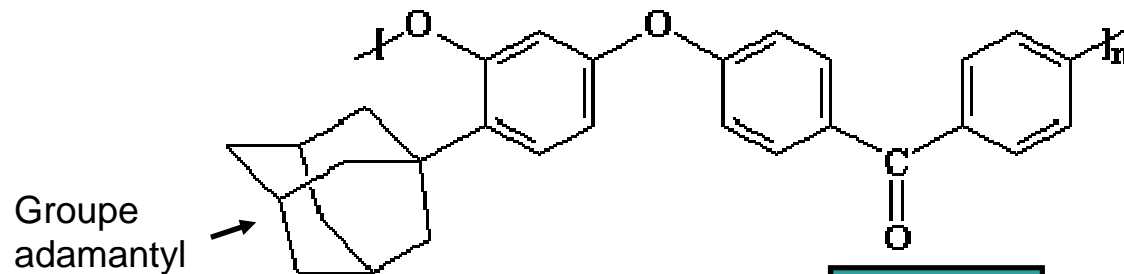
De tels groupements souvent volumineux,
s'accrochent sur les chaînes voisines (comme une ancre)
ou gênent de façon stérique les mouvements

Conséquence : les chaînes bougent moins facilement,
il faut plus d'énergie pour atteindre Tg

Exemple :



Cette polyéther cétone a une Tg de 119 °C

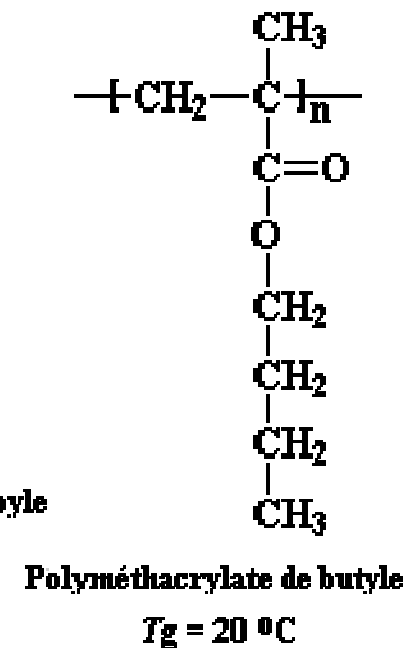
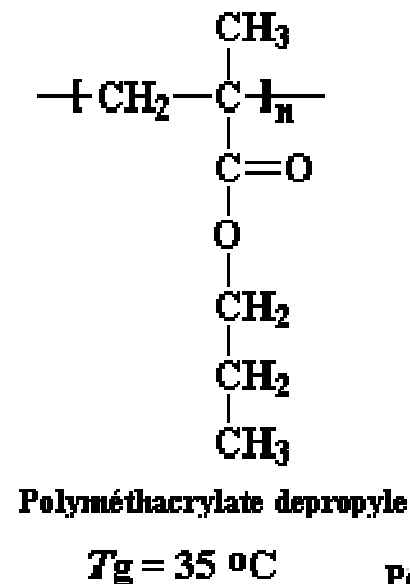
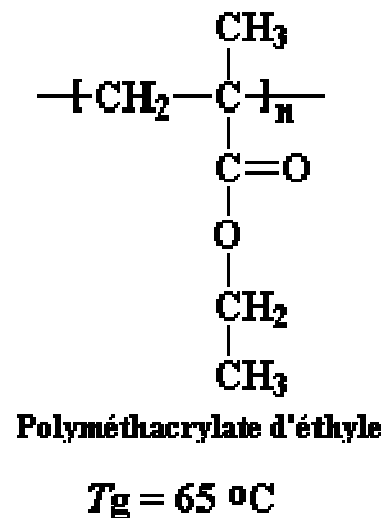
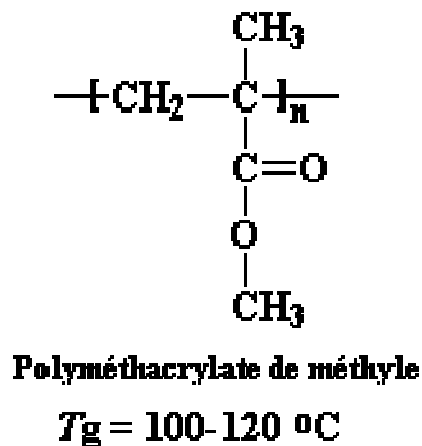


Cette polyéther cétone a une Tg de 225 °C

Groupes secondaires : « bras » : Tg diminuée

Cette fois la longueur du groupement « écartent » les chaînes
Les unes des autres.

En conséquence elles sont moins 'enchevêtrées » et bougent
D'autant plus facilement que le 'bras' est long :
entraînant une baisse de Tg



3- Plastifiants : Tg diminue

Parfois un polymère a une Tg plus haute qu'on ne le voudrait.

Ce n'est pas grave, il suffit de rajouter un plastifiant.

C'est une **petite molécule** qui va aller se mettre entre les chaînes de polymère et les éloigner les unes des autres.

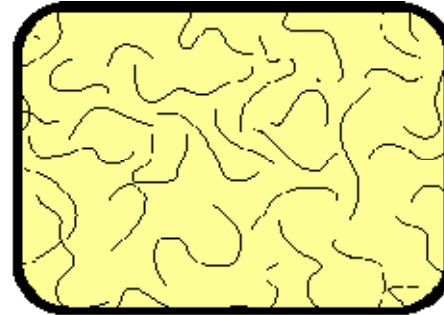
(On appelle ça augmenter le *volume libre*.)

les chaînes peuvent alors glisser les unes sur les autres plus facilement, et peuvent se mettre en mouvement plus facilement

Alors **Tg diminue** et le polymère peut être 'travaillé' à des températures plus 'raisonnables'.

4- amorphe - semi cristallin

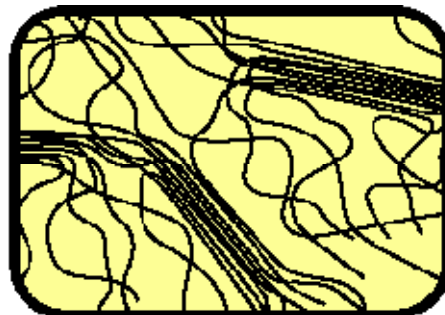
Les polymères sont parfois complètement amorphe
Ils présentent alors une T_g



Certains polymères présentent un % variable de zones cristallines. Ils présentent alors

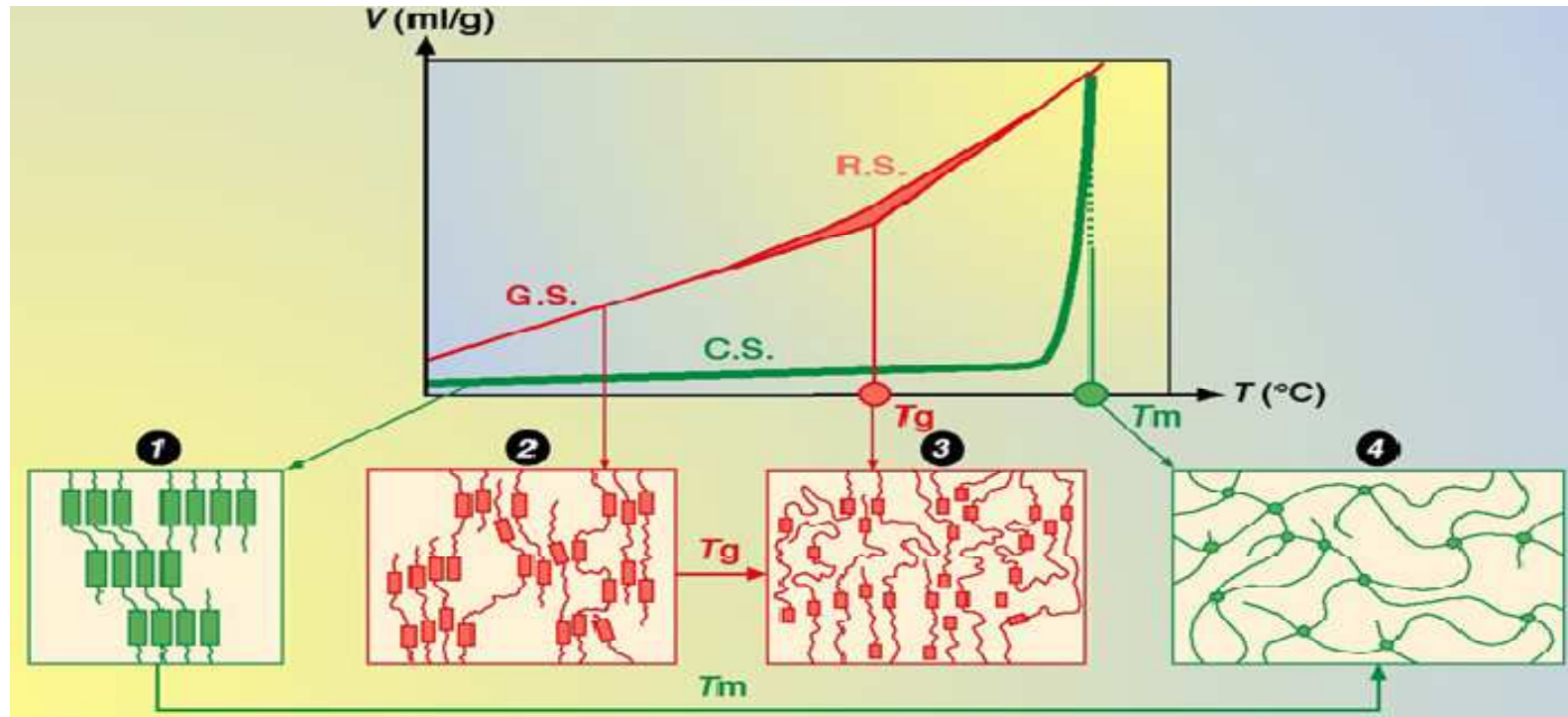
- une T_g (pour les zones amorphes)
- une T_f (T fusion pour les zones cristallines)

On les appelle Polymères Semi cristallin



4- amorphe - semi cristallin

Les parties cristallines ne s'écoulent pas à T_g
Mais fondent à T_f



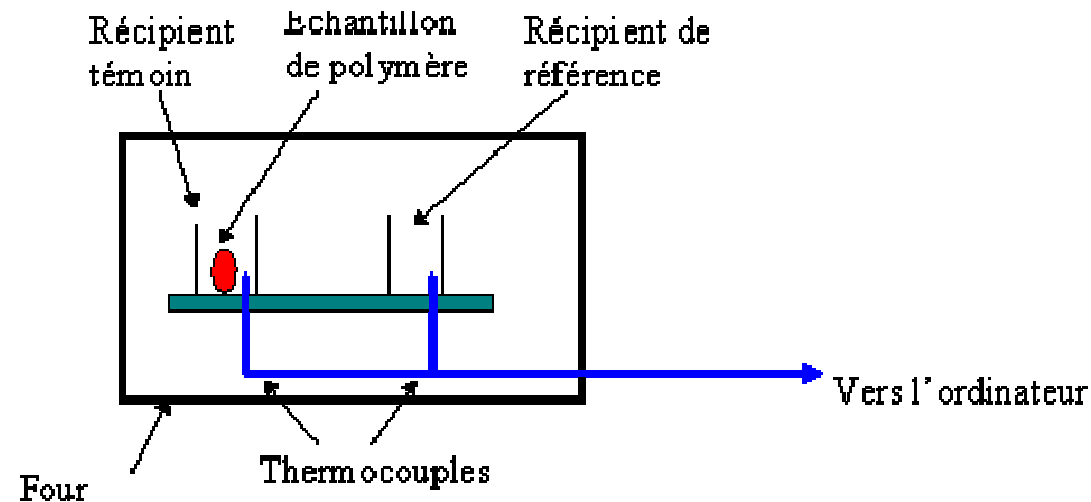
GS : Glassy state – état vitreux

RS : Rubbery state – état caoutchoutique

CS : crystalline State – état cristallin

4- amorphe - semi cristallin

Analyse thermique d'un polymère semi cristallin
(Differential Scanning Calorimetry DSC)

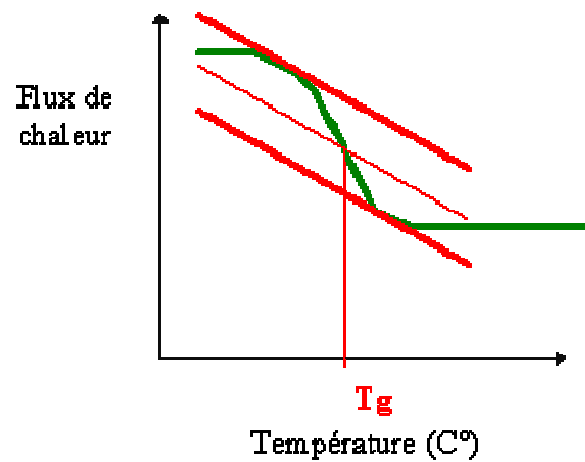


Principe DSC :

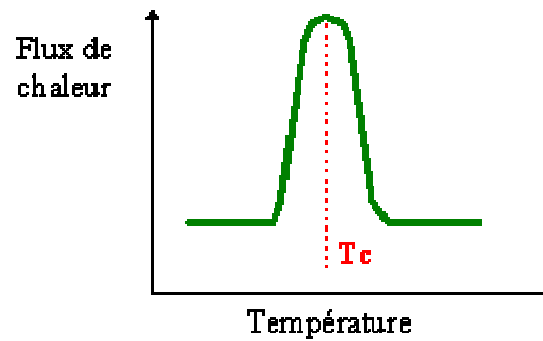
Si l'échantillon absorbe (endothermique)
Ou dégage (exothermique)
De la chaleur

Le four compense l'énergie
En trop ou en moins
Dans la cellule de référence
L'appareil mesure la puissance nécessaire

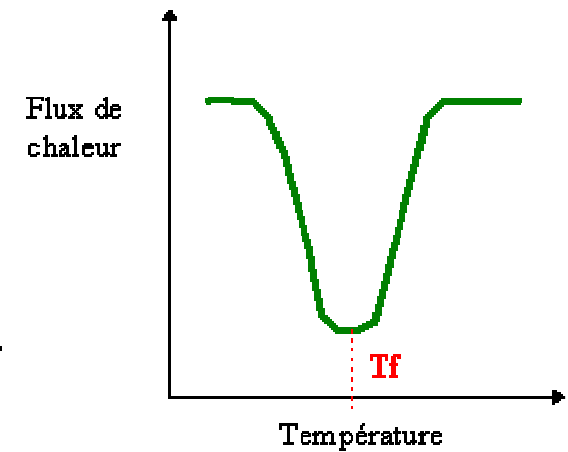
Analyse thermique (Differential Scanning Calorimetry DSC) d'un polymère semi cristallin



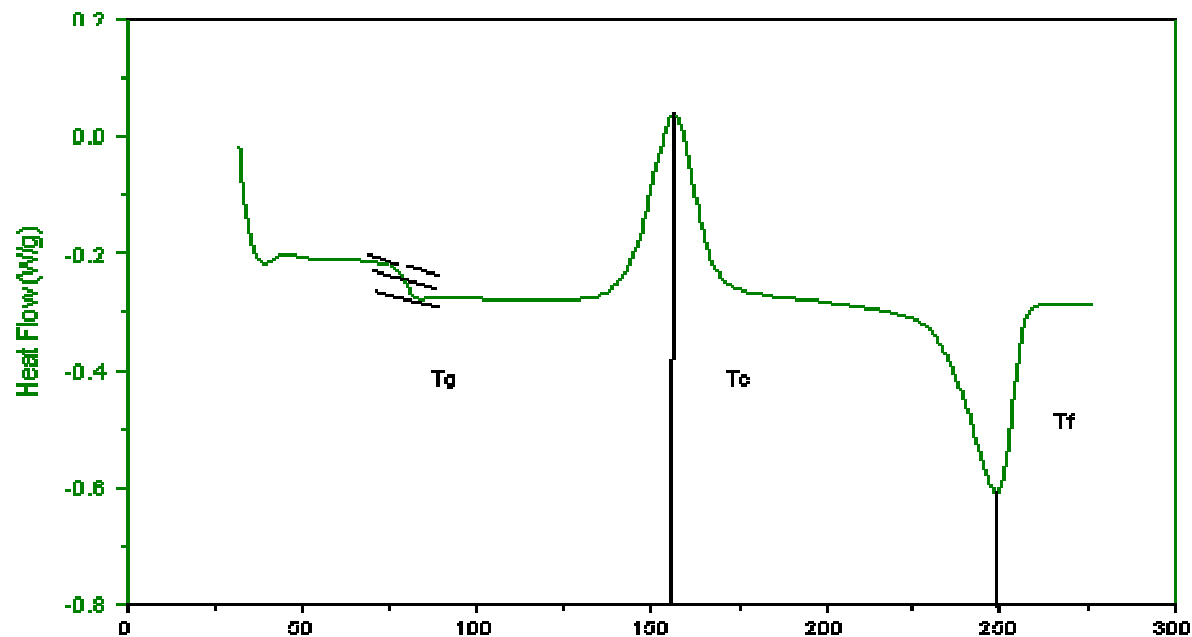
Tg par DSC



Tc : cristallisation
(exothermique)



Tf : fusion
(endothermique)



4- amorphe - semi cristallin

La cristallinité est fonction
de la structure chimique du polymère

- Motif de répétition
- Tacticité

Un polymère isotactique présentera plus de cristallinité
Que son homologue syndio ou atactique

Un polymère linéaire présentera plus de cristallinité
Que son homologue branché

C'est ce qui explique que le Polyéthylène présente un caractère plus ou moins dur et résistant mécaniquement à T ambiante bien que sa Tg soit $< 0^{\circ}\text{C}$

Ce sont les parties cristallines entre 30 et 80 % selon le type de PE qui maintiennent l'édifice.

Le PE basse densité comporte beaucoup de ramification :
Donc peu de zones cristallines
Donne des matériaux plus souples : sac en plastique!



Le PE haute densité est quasiment linéaire
Donc beaucoup de zones cristallines
Donne des matériaux beaucoup plus durs
à l'ambiante
Récipients rigides et opaque



Remarque : les élastomères (cas particulier des thermoplastiques)

Ce sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique

Leur caractéristique 1^{ère} est une $T_g < T_{\text{ambiante}}$



A l'ambiante ils sont plastiques, c'est-à-dire mou et malléable



Propriétés mécaniques : grande déformabilité
Pouvant aller jusqu'à l'écoulement

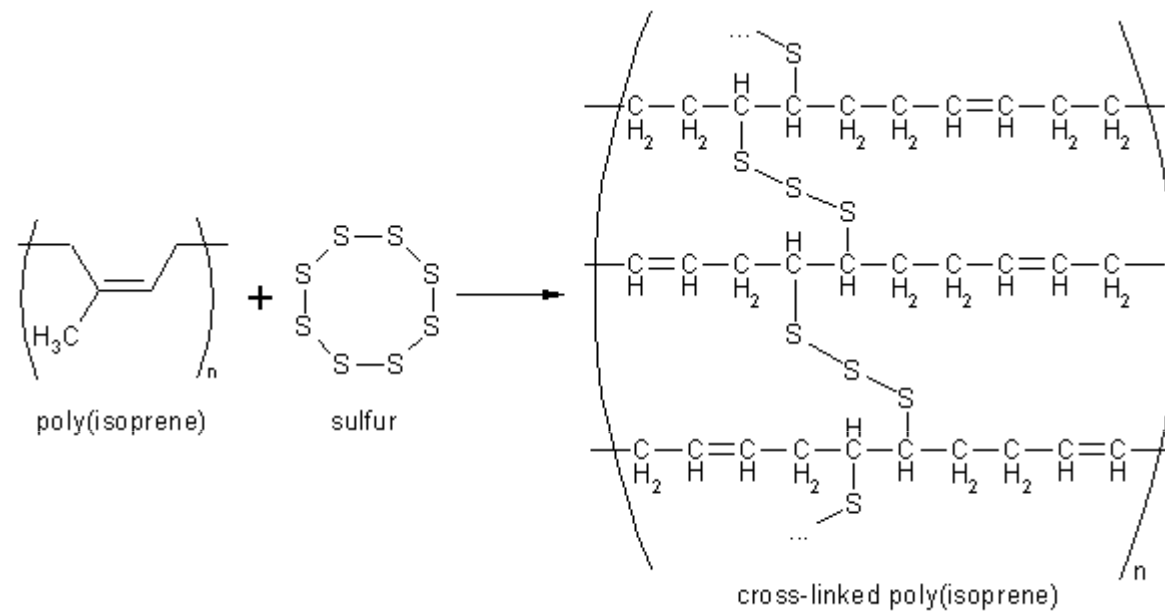


Pour allier résistance à l'écoulement et déformabilité
Il faut attacher les chaînes ensemble

Réticulation

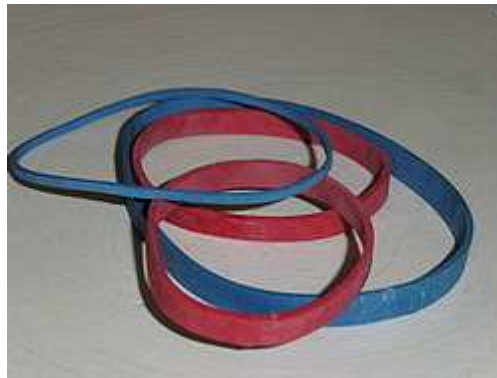
les élastomères (cas particulier des thermoplastiques)

Réticulation des élastomères : vulcanisation (pont poly soufre)



Thermoplastique

Thermodurcissable



Mise en œuvre des thermoplastiques

Formulation

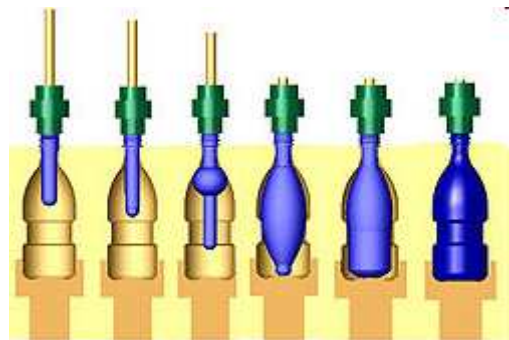
Transformation

(extrusion, injection, moulage, soufflage...)

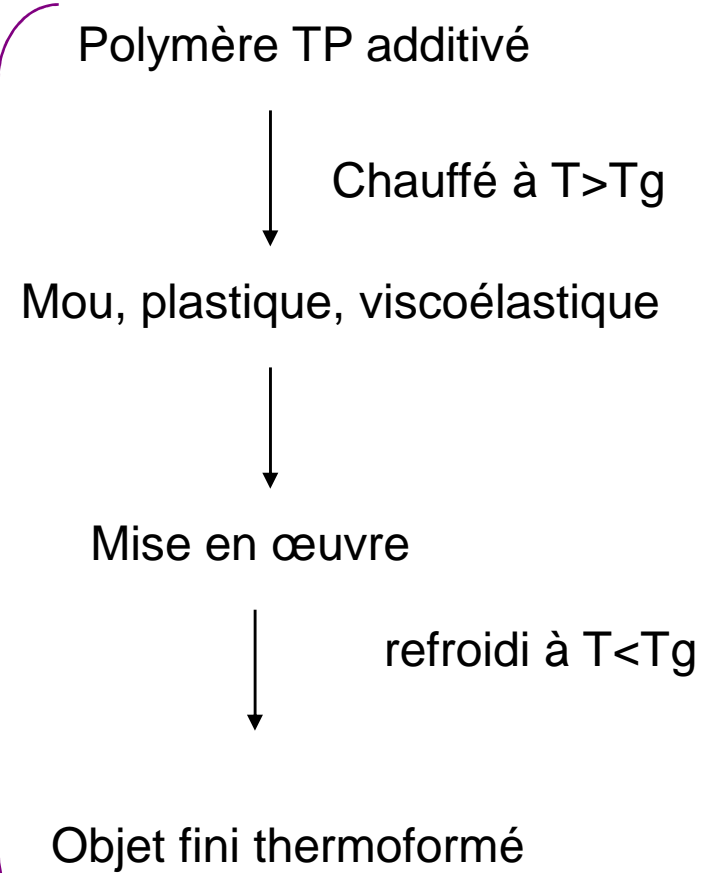
Mise en œuvre des thermoplastiques – formulation et procédés



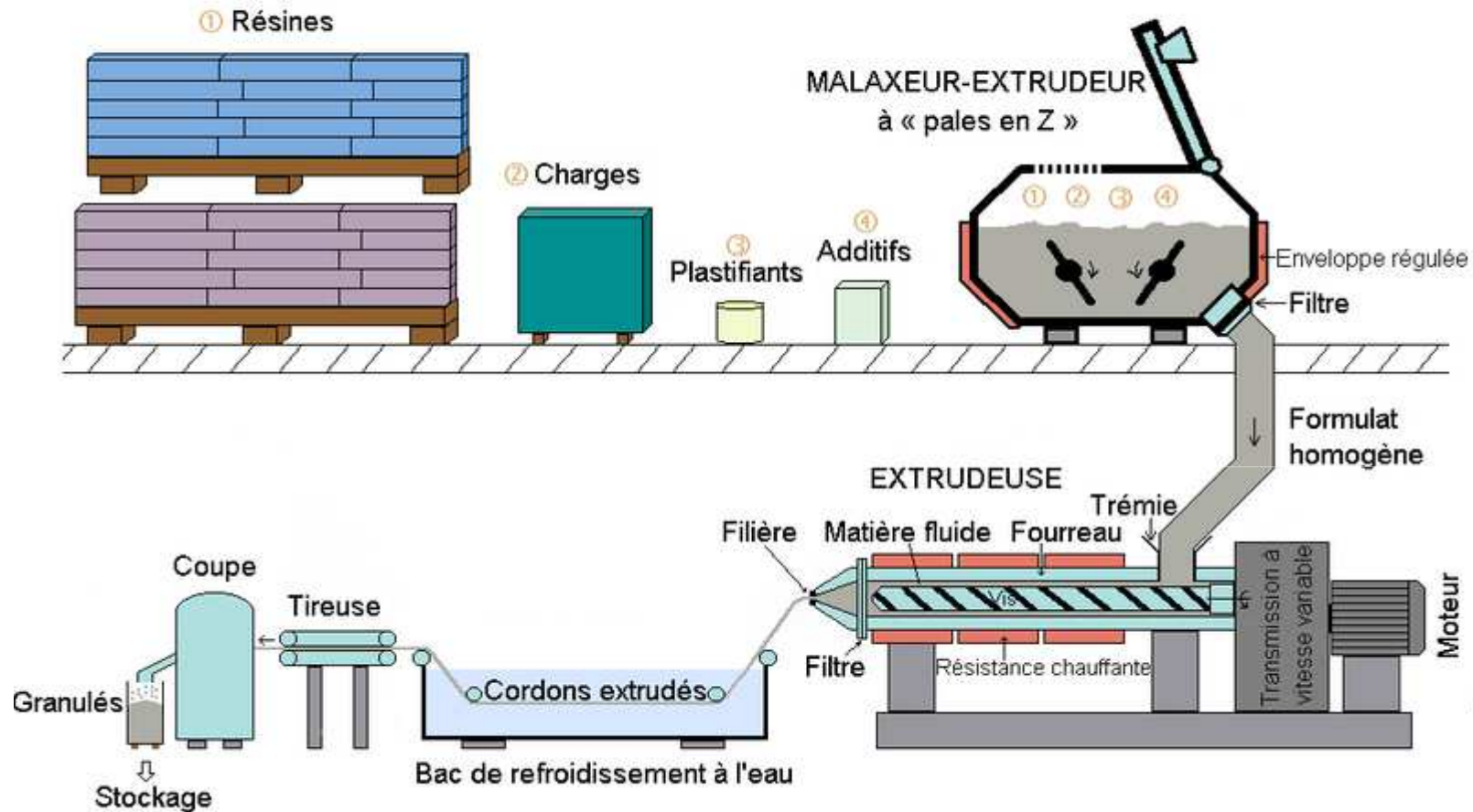
Plasturgie



Phénomène réversible – recyclage possible



formulation



Production de granulés (compoundage ou *compounding* en anglais) à partir d'une formulation, au moyen d'un malaxeur et d'une extrudeuse. Les granulés seront utilisés, par exemple, pour le moulage par injection.

formulation

Elle joue un rôle important.

Les **charges**, **plastifiants** et **additifs** sont incorporés et dispersés dans la matrice du polymère pour améliorer ses caractéristiques :

résistance thermique,

au feu,

chimique,

aux chocs

ou au vieillissement,

Masse volumique (densité)

Couleur

Facilite la mise en œuvre (souplesse...)

La formulation doit être *non toxique*.

formulation

Polymères : apporte les propriétés principales – matière 1^{ère}
Choisi pour ses propriétés intrinsèques

- Tg,
- taux de cristallinité,
- tacticité,
- résistance et propriétés mécaniques,
- isolantes thermique et/ou électrique,
- densité...

Le polymère appelé aussi la matrice apporte la cohésion
Au matériau formé

formulation

Charges :

une substance solide, non miscible et dispersée par un moyen mécanique dans une matrice.

taux d'incorporation massique : de quelques % à plusieurs dizaines de %

Charges : contrôle de la densité

Avantage : densité des matières plastiques (non expansées)
nettement plus faible que celle des métaux

La densité d'un polymère est directement fonction du taux de cristallinité.

Inconvénient : la rigidité et la résistance mécanique augmentent
avec la densité

Pour améliorer les propriétés mécaniques et de rigidité
et aussi souvent pour réduire les coûts on ajoute des charges

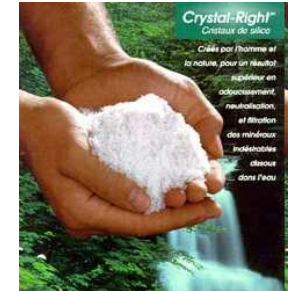
formulation

Charges minérales

Carbonate de calcium CaCO_3 naturel
craie (d=2.8)



Silices naturelles ou synthétiques SiO_2
Sable (d=2.2)- choix granulométrie importante



Talc ($\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$) , (d=2.5-2.8)



Argile (alumino silicate hydraté)



Noir de carbone – hydrocarbure issu de la combustion incomplète du C

Graphite – minéral de Carbone



Barite (BaSO_4 , d=4.8) , ferrite de baryum, etc.,



formulation

Charges organiques

Farine de bois ou d'écorce de fruit, pâte de cellulose

Charges fibreuses

Fibres végétales, fibres de verre, de mica

But :, stabilité thermique et dimensionnelle,
renfort mécanique, diminution du retrait (moulage)

Charges non fibreuses

Billes sphériques de silice, microbilles creuses de verre
But : renfort mécanique, tenue à la compression

Nouveaux composites :

Argiles (~5%, perméation), céréales (~50% - recyclage), lin...

Composites

formulation

les plastifiants :

diluants peu volatils de faible masse molaire,
à l'état solide ou liquide (plus ou moins visqueux) ;

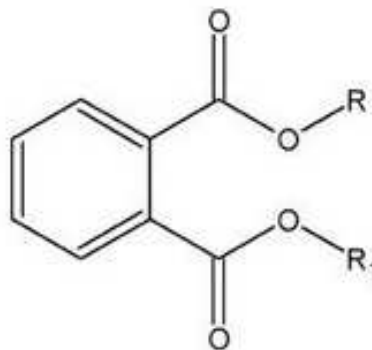
But :

- rendre en particulier le composé obtenu plus flexible,
- diminuer la température de transition vitreuse et la température de mise en œuvre
- ajoutés en proportion variable
(d'une faible proportion jusqu'à 50 % d'incorporation dans certains plastisols)

Il abaisse la Tg du matériau final

formulation

Les plastifiants : Phtalates



Phtalate de	Abréviation	Formule brute	Exemples d'utilisation
benzylbutyle	BBP	$CH_3(CH_2)_3OOC C_6H_4COOCH_2C_6H_5$	Fragrances, adhésifs, colles, plastiques auto
di-isononyle	DINP	$C_6H_4[COO(CH_2)_6CH(CH_3)_2]_2$	Jouets pour enfants, revêtements à plancher, gants, emballages alimentaires
di-n-octyle	DNOP	$CH_3(CH_2)_7OOC C_6H_4COO(CH_2)_7CH_3$	Produits flexibles à base de plastique

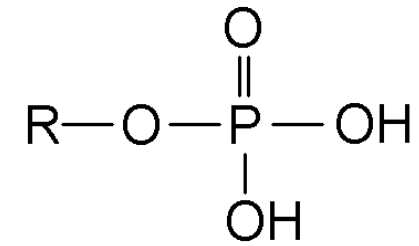
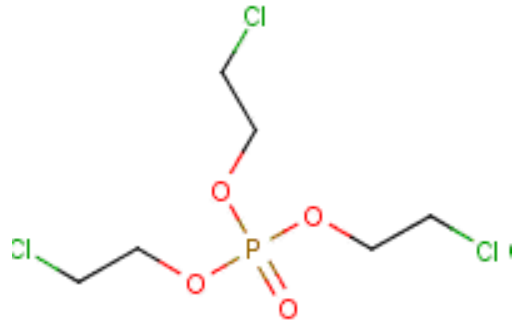
Les phtalates sont toxiques :
perturbateurs endocrinien, peut être cancérigène

Les doses d'exposition journalières sont toutefois bien inférieures
aux seuils de dangerosité (problème sur les biberons récemment évoqués)

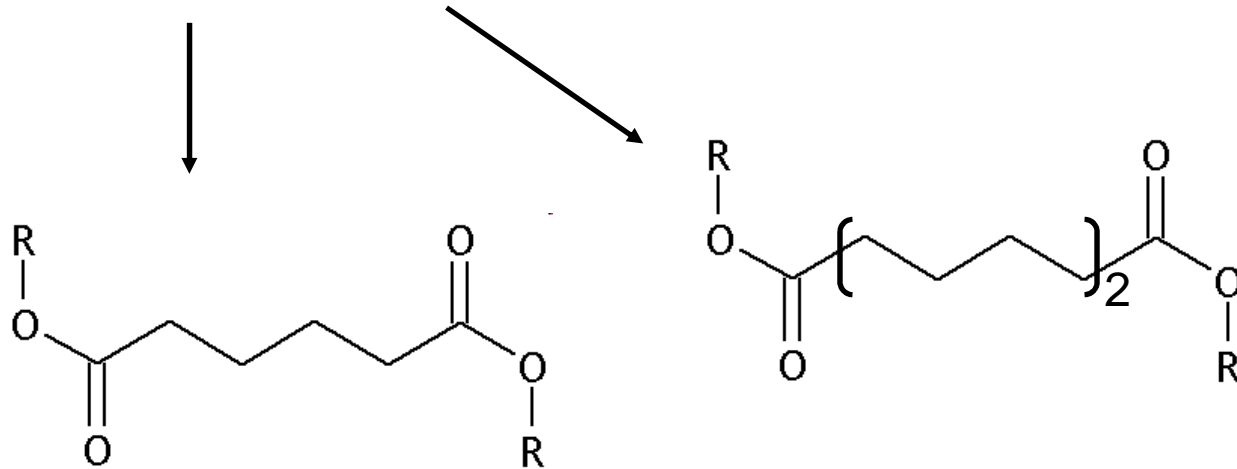
formulation

Les plastifiants : Phosphates

Ex : Phosphate de tris(2-chloroéthyle)



adipates, sébaçates,, polyesters, etc.



formulation

Additifs spécifiques

Antioxydants : stabilité du polymère

Éviter la dégradabilité par dépolymérisation sous l'effet de la température ou des UV

Thiols, phenols, benzophenone

Ignifugeants : résistance au feu

Composé qui contiennent des halogènes, des dérivés de l'antimoine, du phosphore, du bore ou de l'azote.

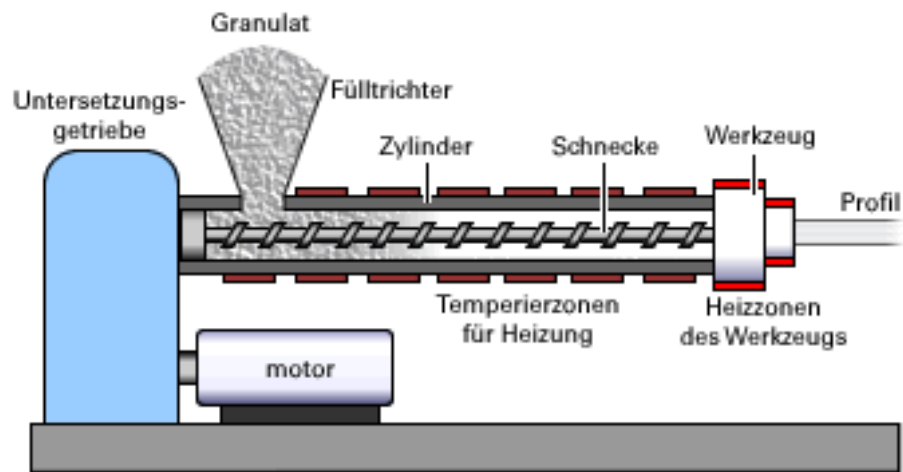
Colorants : noir de carbone ou oxydes métalliques, colorants organiques

Agents antistatiques: s'opposer aux dépôts de poussières en rendant le plastique conducteur en surface car la plupart des polymères sont de faibles conducteurs électriques

Fongicides bactéricides : résister à l'attaque des micro-organismes surtout en milieu humide

Solvants : pour peintures, adhésifs.

Procédés - Extrusion



Objets : tubes, gaines, équerres



Extrusion / injection

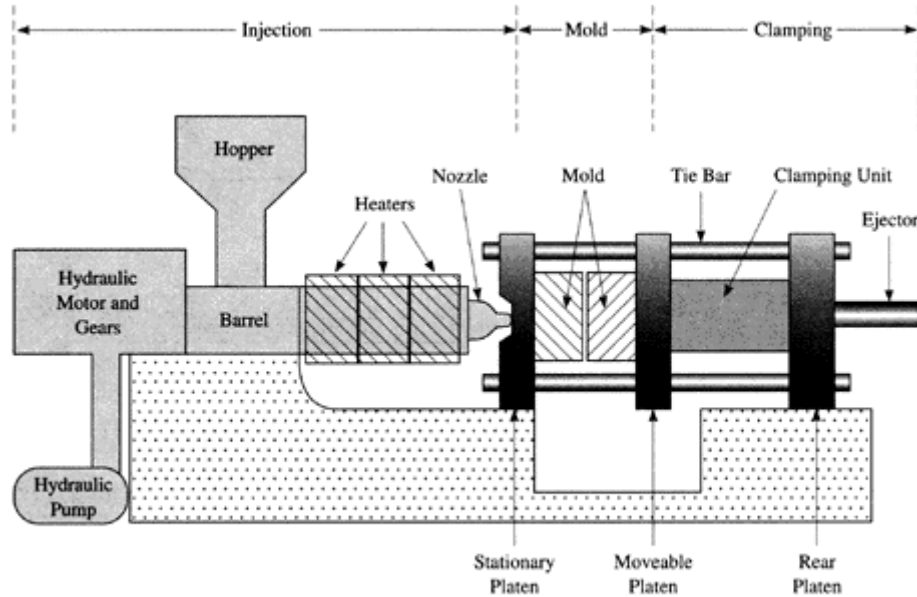


Figure 1 Injection molding machine showing three major functional units (injection, mold, and clamping) along with major components of each unit.

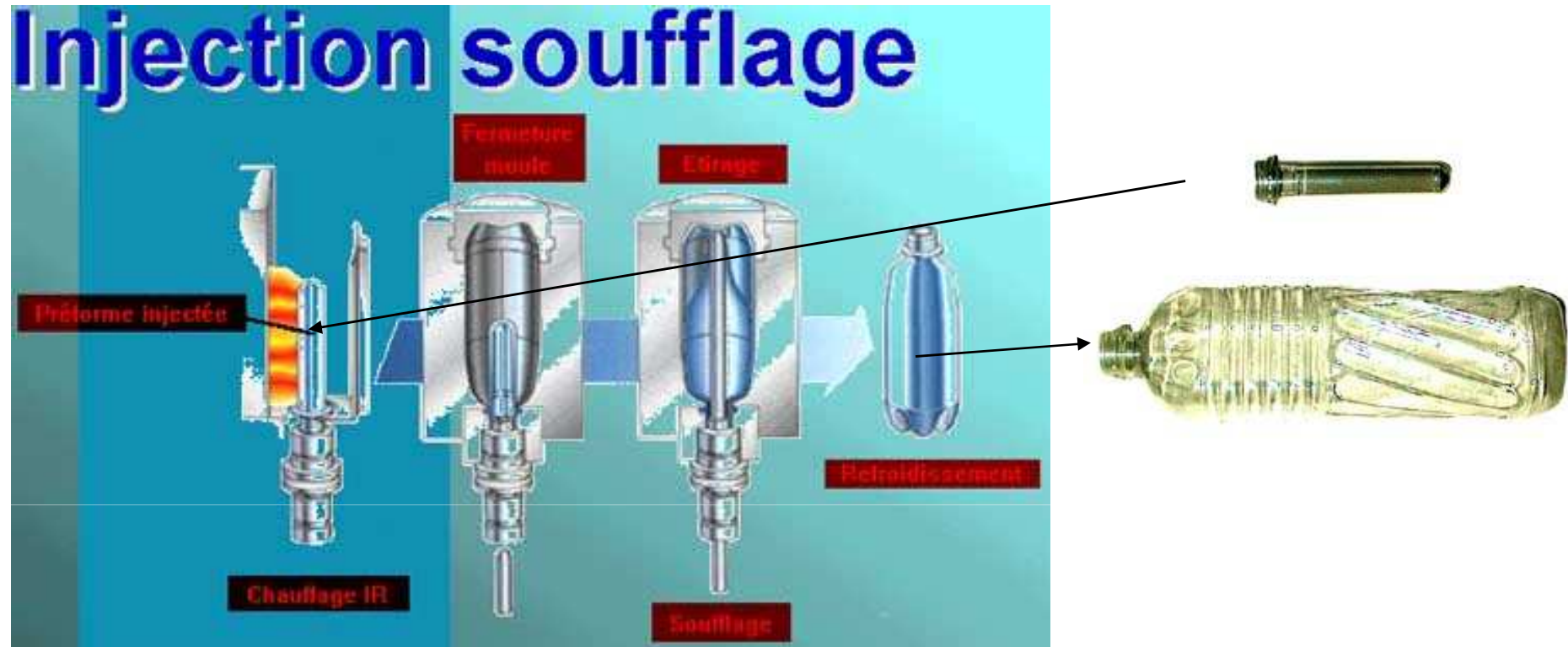


permet d'obtenir en une seule opération des pièces finies, de formes complexes, dans une gamme de poids allant de quelques grammes à plusieurs kilogrammes.

La matière ramollie est d'abord malaxée par une vis tournant dans un cylindre chauffé puis introduite sous pression dans un moule fermé.

Objets :
Téléphones, seringues, poubelles, capots, carters, boîtes...

Extrusion / soufflage

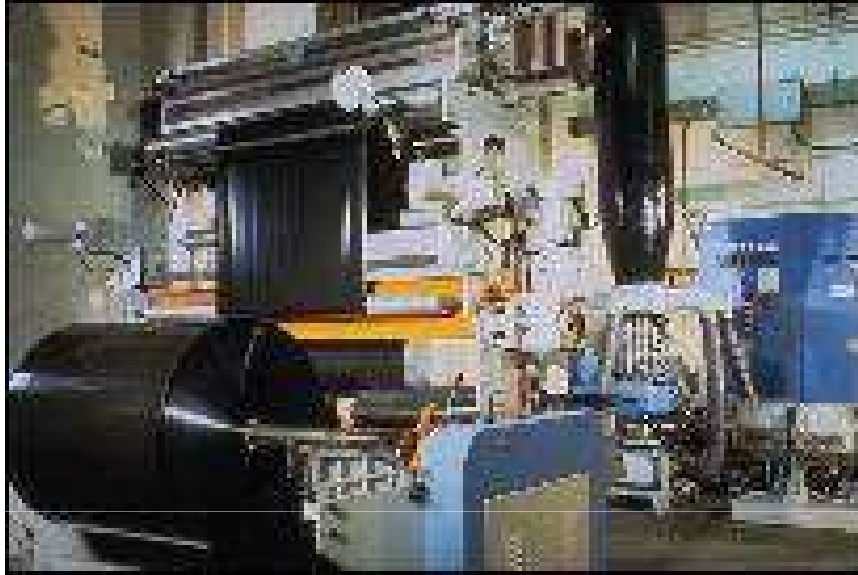


L'Injection Soufflage est utilisée pour la fabrication de corps creux (flacons, bouteilles). Une préforme injectée est ensuite plaquée par jet d'air comprimé contre les parois d'un moule puis refroidie.

Objets :

Bouteilles, flacons, pots, réservoirs de carburant, citernes agricoles et industrielles

Extrusion - gonflage

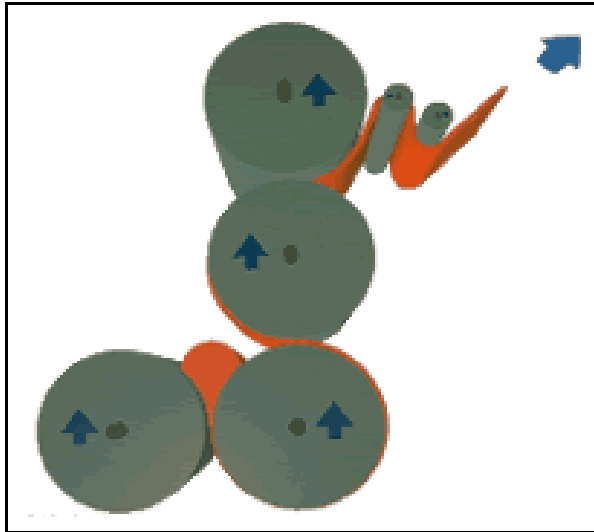


L'Extrusion Gonflage : une gaine formée par extrusion est dilatée à l'air comprimé. Elle donne des films pour sacs et emballages.

Objets :

Gaines minces, films pour serres, sacs poubelles, cabas, sacs de congélation.

Extrusion-Calendrage



Des produits plats de plus grande largeur (feuilles ou plaques) sont obtenus par laminage d'une résine thermoplastique entre les cylindres chauffants.

Objets :

Revêtements de sols et de murs, nappes, ameublement, maroquinerie, articles gonflables

Enduction



Un thermoplastique à l'état pâteux est déposé sur un support continu (tissu, papier), puis passé au four. Le film, qui peut être décoré, sert de protection ou de revêtement.

Rotomoulage :

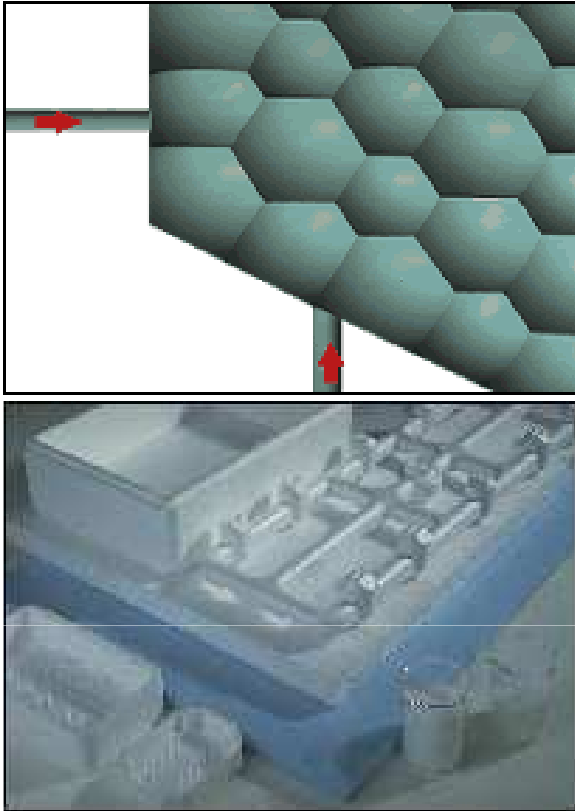


la centrifugation d'une poudre fine thermoplastique en moule clos, permet d'obtenir des corps creux en petites séries.

Objets :

Réservoirs, kayaks, planches à voiles, ballons, cuves, containers...

Expansion



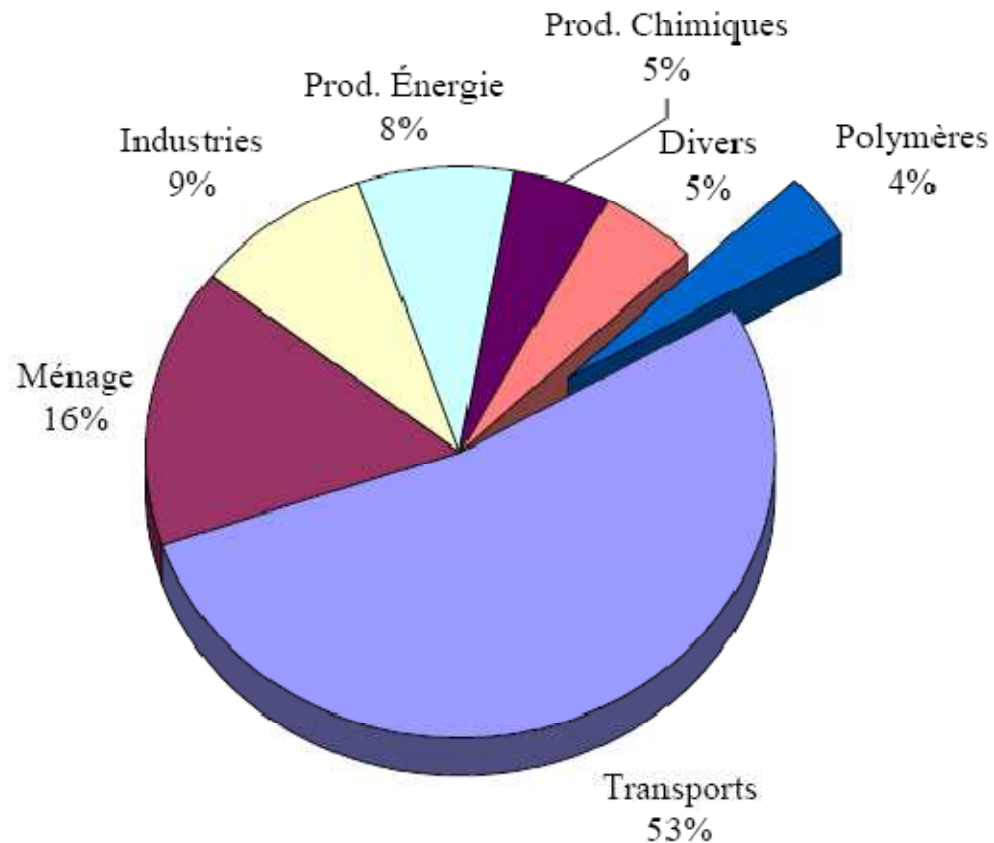
le moussage des polystyrènes ou des polyuréthanes sert à fabriquer des produits alvéolaires.

Objets :

Isolants, blocs à découper pour l'ameublement, l'automobile...

Données économiques

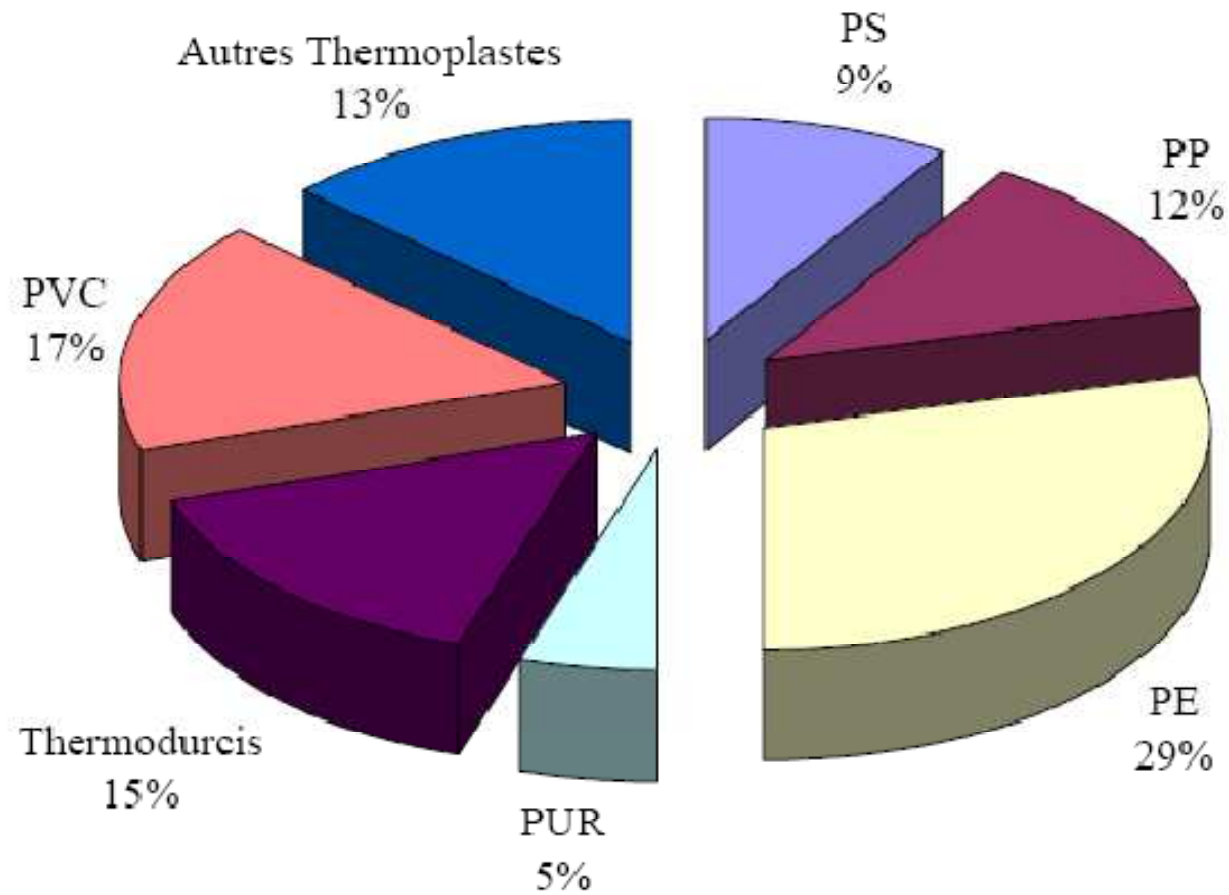
Part des polymères dans l'utilisation du pétrole



Les polymères (issus des ressources pétrolières) ne représentent que 4% de l'utilisation mondiale du pétrole

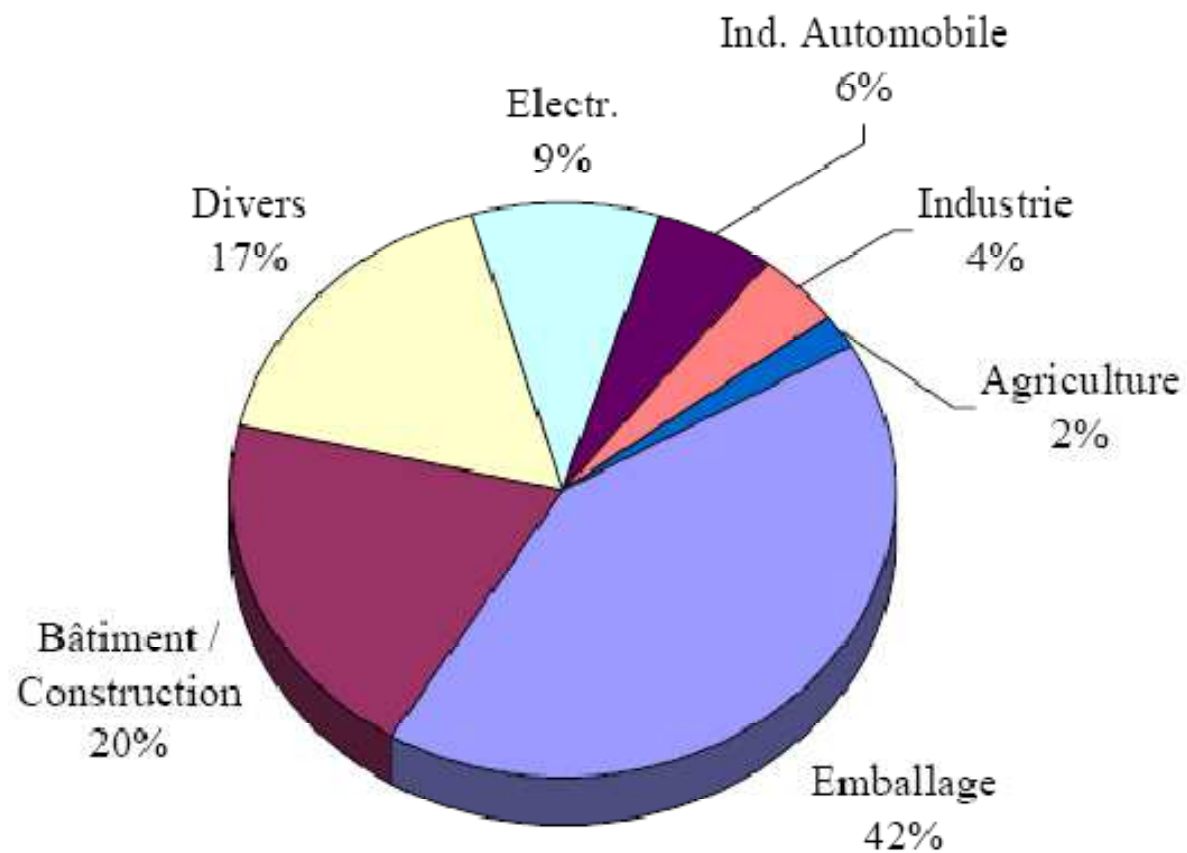
Données économiques

Consommation mondiale par type de thermoplastiques



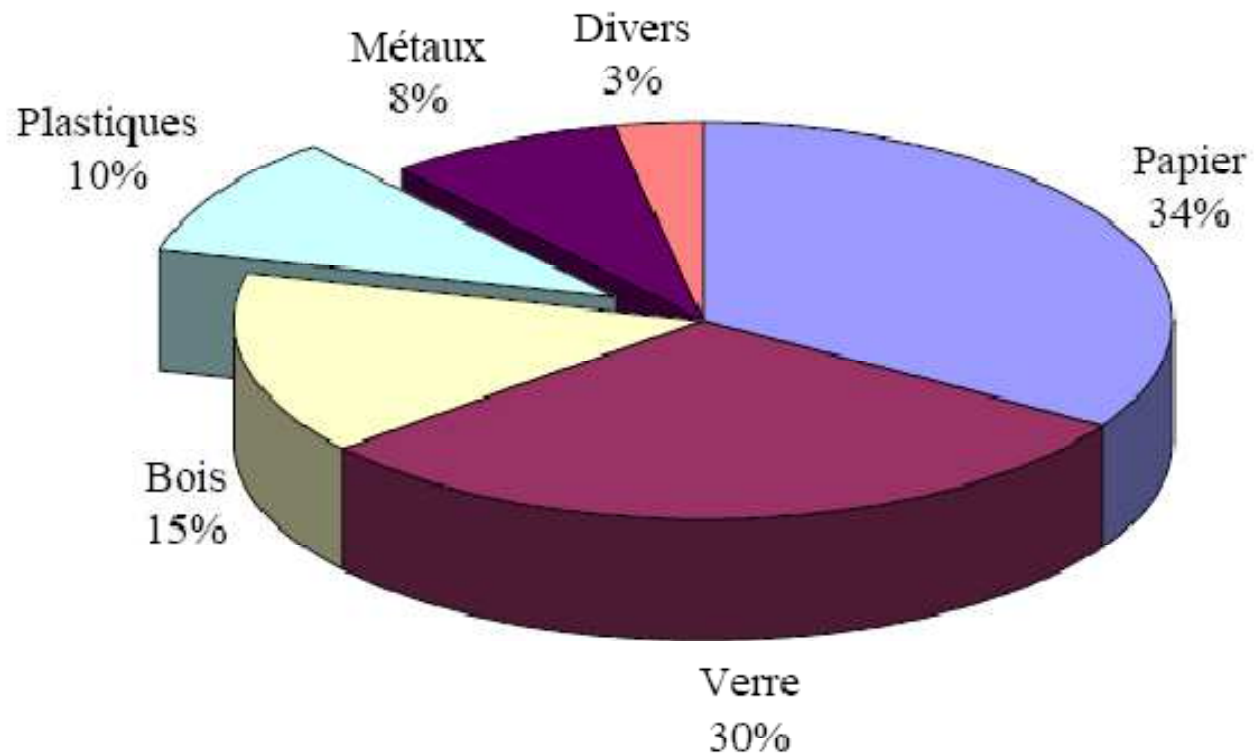
Données économiques

Utilisation des 'plastiques' par secteur



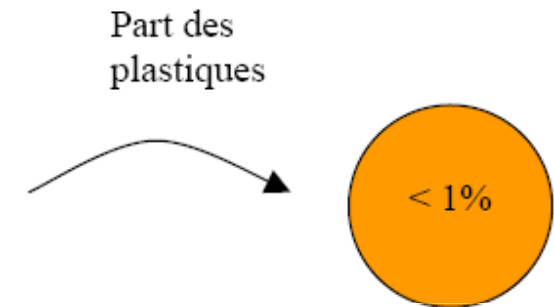
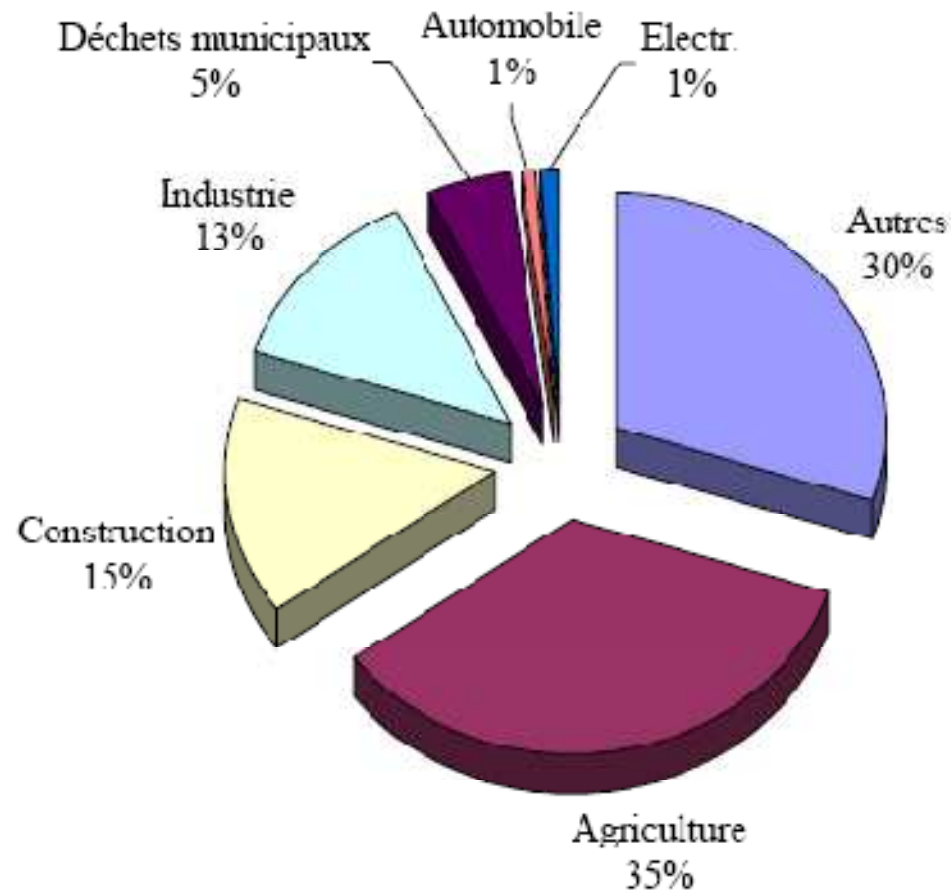
Données économiques

Part des 'plastiques' dans l'emballage



Données économiques

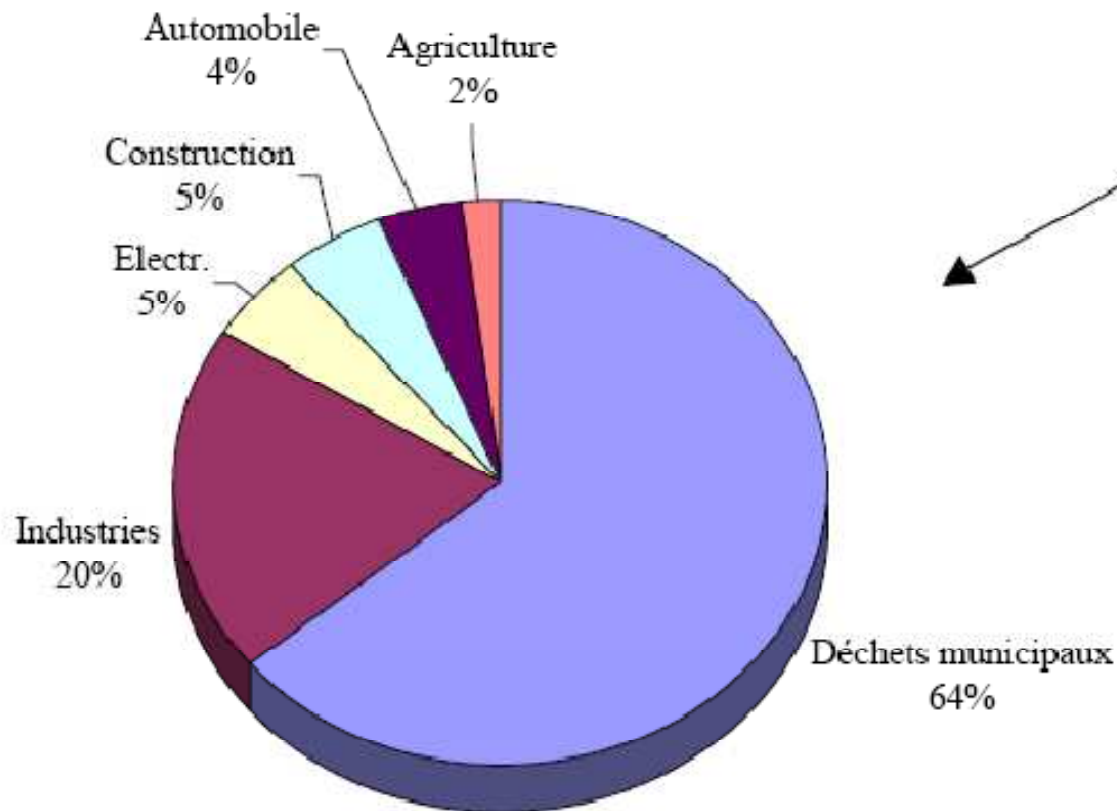
Production de déchets (tous types) par secteurs



Les plastiques
représentent
autour de 1% de
l'ensemble des
déchets

Données économiques

Parts des différents secteurs producteurs des 1 % de déchets 'plastiques'



L'essentiel des déchets est produit par la consommation des particuliers

Thermodurcissables

Résines



Thermodurcissables

Résine tridimensionnelle de polymère réticulé

- Soit pendant une réaction de polycondensation (à partir de monomères multifonctionnels: bakélite par exemple)
- Soit suite à une réticulation après polymérisation

Nom impropre

Les 1^{eres} résines ayant été obtenues par traitement thermique
Aujourd'hui, la température n'est pas forcément nécessaire

Résines polyester, polyurethane, polyepoxy, polycarbonate

Textiles, mousse, matelas, semelles, revêtement,
peinture, vernis spéciaux...



les produits de base sont livrés à la transformation à l'état de polymérisation partielle (pré polymère).

La polymérisation tridimensionnelle se poursuit

Dans un moule

sous l'action de catalyseurs, mais aussi d'accélérateurs, voire même de chaleur.

Le démoulage n'intervient que lorsque la polymérisation est assez avancée pour que le produit présente les propriétés requises (3D).

La mise en forme définitive est irréversible pas de Tg

Non recyclables

Exemple : fabrication d'un Kayac

Cirage du moule



Pose de la toile en tissu de verre



Exemple : fabrication d'un Kayac

Imprégnation du tissu avec la résine polyester + durcisseur



Prise de la résine (fin de polymérisation)
Après une journée



Polymères en solution (hydrosoluble)

Conformation et propriétés en solution

Les polysaccharides

Quelques applications

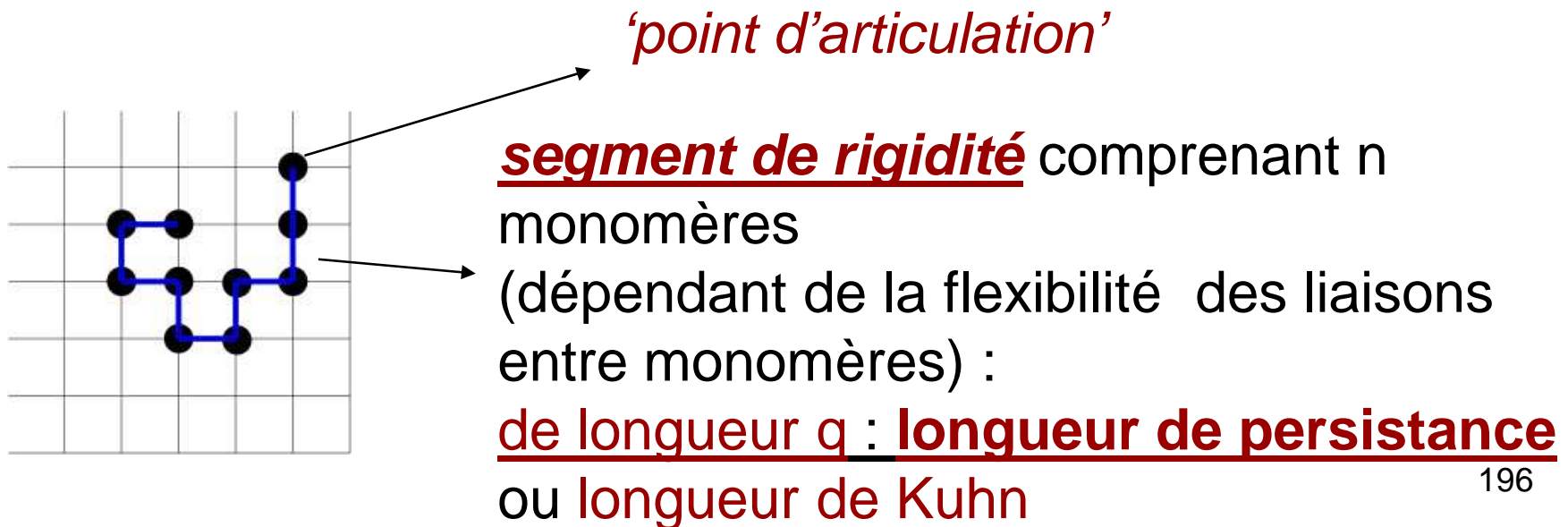
Physico-chimie des polymères en solution

- Notion de conformation
- Notion de grandeurs moyennes
- viscosimétrie
- Chromatographie d'exclusion stérique
- Rhéologie

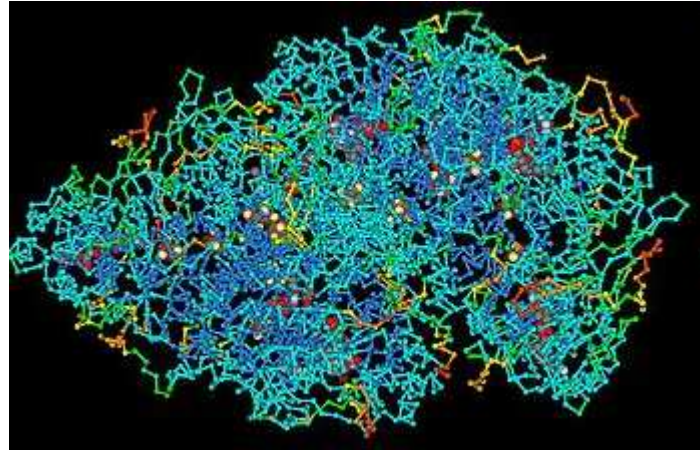
Conformation en solution

En absence d'interactions spécifiques, la conformation la plus probable d'une macromolécule en solution est la pelote statistique (Random Coil)

La conformation statistique est la conséquence de la « marche aléatoire des segments de chaîne (Random Walk of Polymer) »



Conformation en solution



Le résultat est une 'sphère' ou pelote statistique GONFLEE
Par le solvant

La sphère est définie en outre par son
Volume Hydrodynamique V_h

La longueur de persistance (q)

dépend de l'enchaînement des monomères
et de la rotation des liaisons :
c'est la plus petite unité de rigidité

A plus grande échelle (en absence d'interactions spécifiques)
la conformation est une pelote plus ou moins grande



q faible
'(vinvlique)

q grand
(polysaccharides)



chaîne linéaire

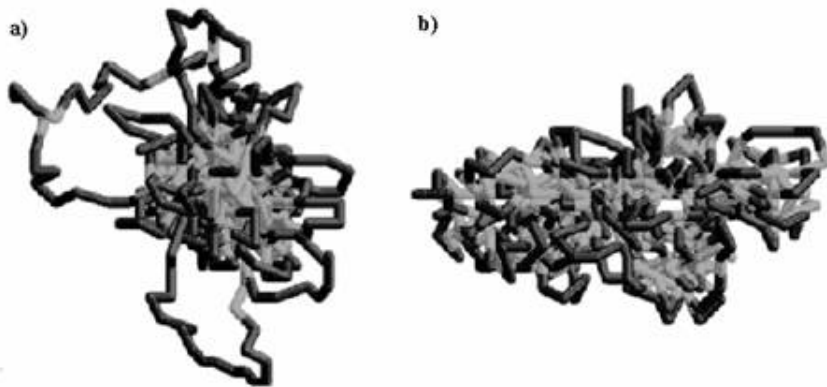


chaîne branchée

En présence de forces d'interactions, la 'marche aléatoire' est rompue : les segments ne peuvent plus aller n'importe où Ils sont 'guidés' par les interactions

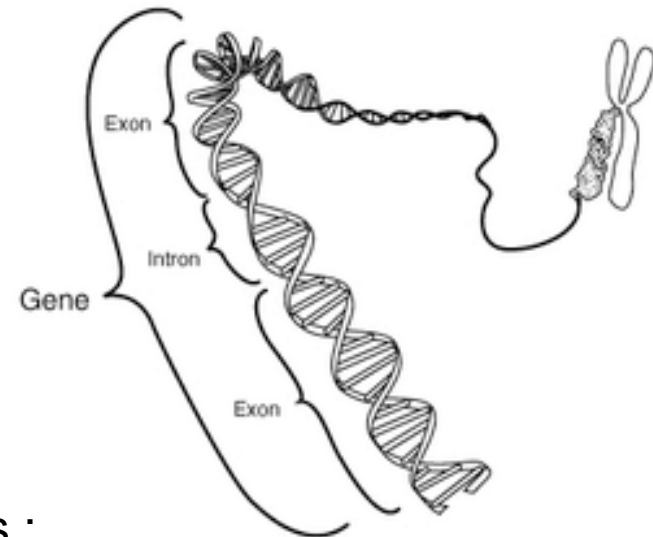
interactions de type : électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de van der Waals

Conformation globulaire



Exemples : protéines

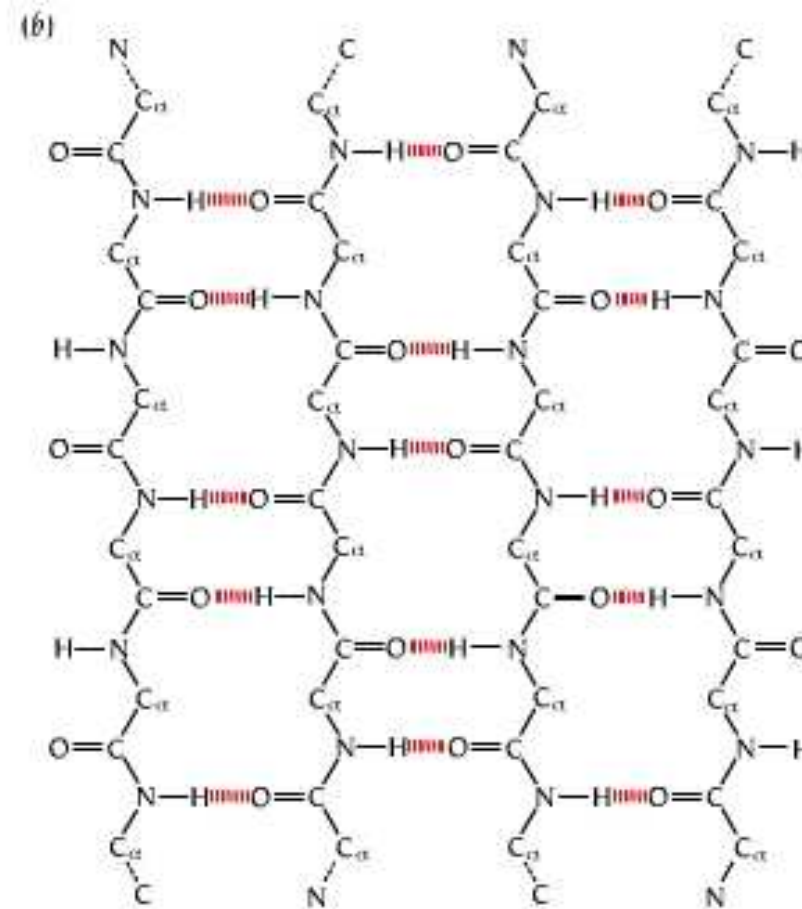
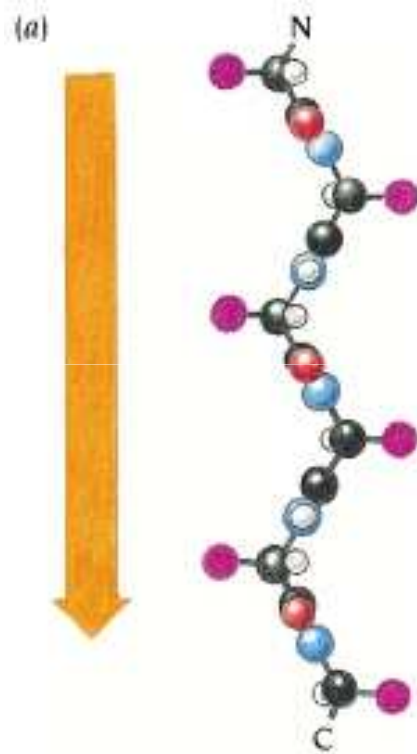
Conformation étirée en bâton (Rod Like)



Exemples :
ADN, polysaccharides en hélices

Structures tertiaires (intermoléculaire)

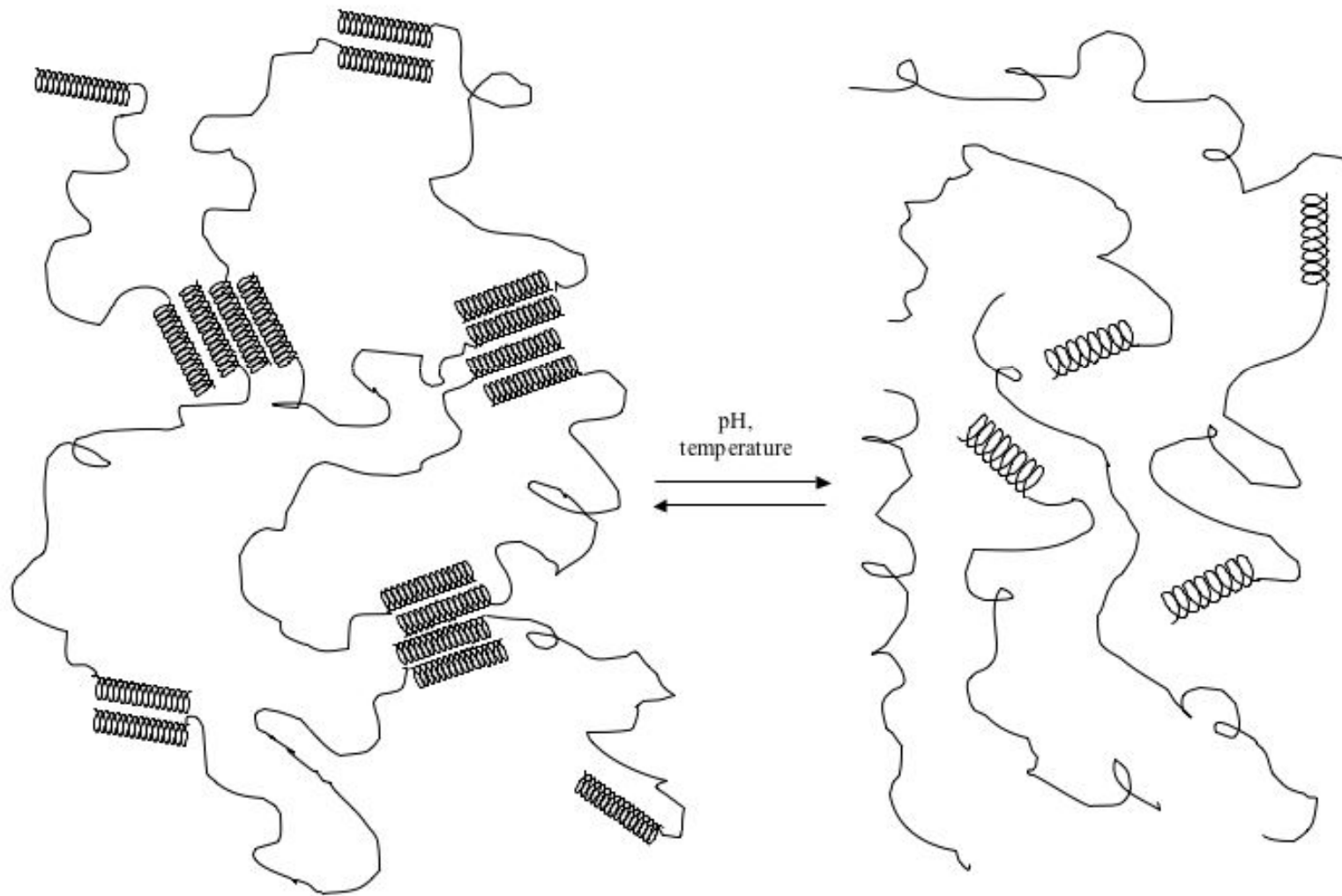
Exemple : b-sheet (feuillet beta) protéine avec liaison hydrogène



Structure tertiaire :

hydrogel de polysaccharides à base d'hélices

Auto-associées (arabino-xylanes par exemples)



Grandeurs macromoléculaires moyennes

Que ce soit la synthèse ou la nature, la polymérisation donne (dans la plupart des cas) des chaînes de tailles variables réparties autour d'une courbe gaussienne

Si la masse molaire de l'éthanol (C_2H_5OH) vaut très précisément
 $M_{EtOH}=46g.mol^{-1}$

Pour un polymère, on ne peut exprimer la masse molaire que par l'intermédiaire d'une masse moyenne

Si les macromolécules ont des **tailles différentes** (souvent)
polymolécularité

Si les macromolécules ont la **même taille** (très rare)
isomolécularité

Les moyennes sont calculées selon 2 critères principalement

Le nombre : **grandeurs en nombre** M_n , DP_n ...

Le poids : **grandeurs en poids** M_p (ou M_w), DP_p (ou DP_w)...

Masses molaires moyennes en nombre : M_n

On moyenne les masses par la fraction molaire (x_i)

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad n_i : \text{nombre de molécule de masse molaire } M_i$$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0}$$

M_0 : masse molaire du motif de répétition

Masses molaires moyennes en poids : Mw

On moyenne les masses par la fraction massique (w_i)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \text{Avec} \quad \sum m_i = \sum n_i M_i$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\overline{DP_w} = \frac{\overline{M_w}}{M_0}$$

M_0 : masse molaire du motif de répétition

On définit l'indice de polymolécularité I_p

$$I_p = M_w / M_n$$

Exercice

On dispose d'un polymère isomoléculaire de masse molaire
 $M_i = 300\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On introduit des impuretés dans ce polymère,
calculer les nouvelles masses molaires moyennes
en nombre et en poids (M_n et M_w)

10% en poids d'une impureté de masse molaire $M = 500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

10% en poids d'une impureté de masse molaire $M = 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On rappelle que $n = m/M$

$$\sum n_i M_i = m_{\text{totale}}$$

$$\sum n_i = \sum \frac{m_i}{M_i}$$

$$\sum n_i M_i^2 = \sum n_i M_i \cdot M_i = \sum m_i M_i$$

1% en poids d'une impureté de masse molaire $M=500 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

On raisonne sur 100g

$$\overline{M}_n = \frac{(99+1)}{\left(\frac{99}{300000} + \frac{1}{500}\right)} = 43000 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{(99.300000) + (1.500)}{100} = 297000 \text{ g.mol}^{-1}$$

L'ensemble des résultats donne

Impureté	Mn	Mw	Ip
Pm isomoléculaire	300 000	300 000	1
1% M=500g/mol	43 000	297 000	7
10%, M=500g/mol	5 000	270 000	55
1%, M=10 ⁷ g/mol	303 000	397 000	1.3
10%, M=10 ⁷ g/mol	330 000	1 270 000	3.8

Commentaires

Influence d'une impureté de faible masse :

Affecte beaucoup M_n ,

car : 1% en masse représente un nombre important de molécule de 500g/mol

Affecte peu M_w

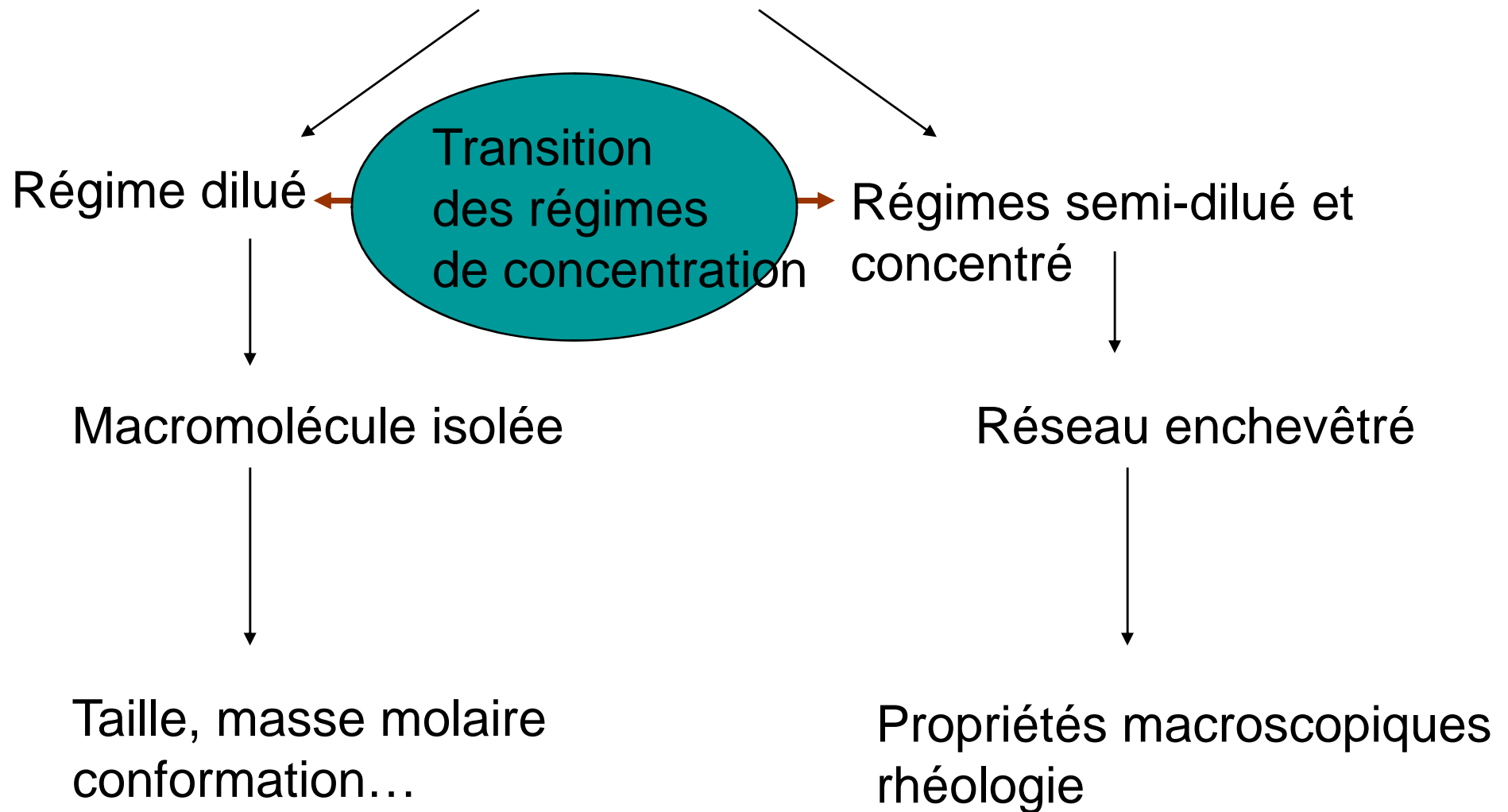
car : 99% de la masse restante est composée de grosses molécules (300 000g/mol)

Influence d'une impureté de forte masse

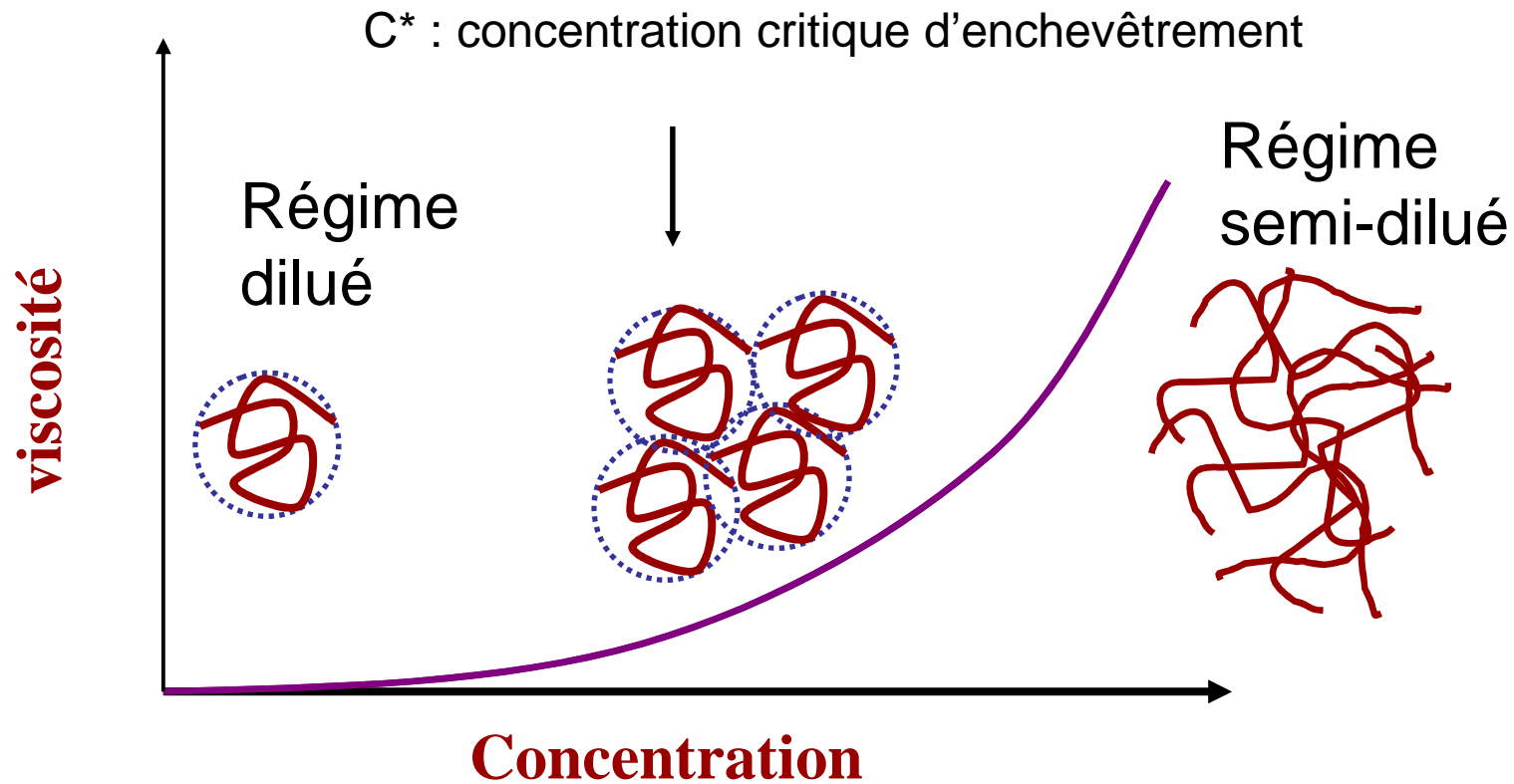
Affecte peu M_n mais affecte beaucoup M_w
(même raisonnement que ci-dessus)

La polydispersité est plus sensible aux impuretés de faible masse

Caractérisation en solution



Régime de concentration pour les polymères



Quand la concentration en polymère augmente on observe des ruptures dans l'évolution de la viscosité.

Entre 0 et C^* : Régime dilué

Les molécules sont peu nombreuses
elles ne se rencontrent presque pas
On parle de molécules isolées

*C'est dans ce régime que l'on déterminera
les caractéristiques intrinsèques du polymère en solution :
Masses: M_n , M_w Dimensions : $[\eta]$, R_g , R_h ... Thermo : k' , A_2 ...
voir cours en Licence 3*

Au dessus de C^*

On forme un réseau 3D dans lequel
Les chaînes de polymères bougent
D'autant plus lentement que C est important

Il y a une forte analogie avec les systèmes
À base de thermoplastiques au dessus de la T_g

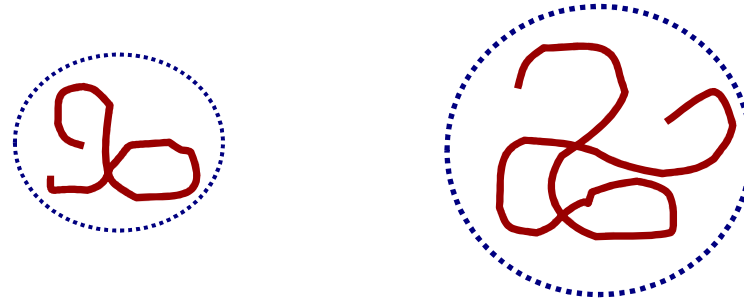
En semi-dilué, les propriétés d'écoulement (rhéologie)
Permettent

le contrôle des propriétés épaississantes et gélifiantes

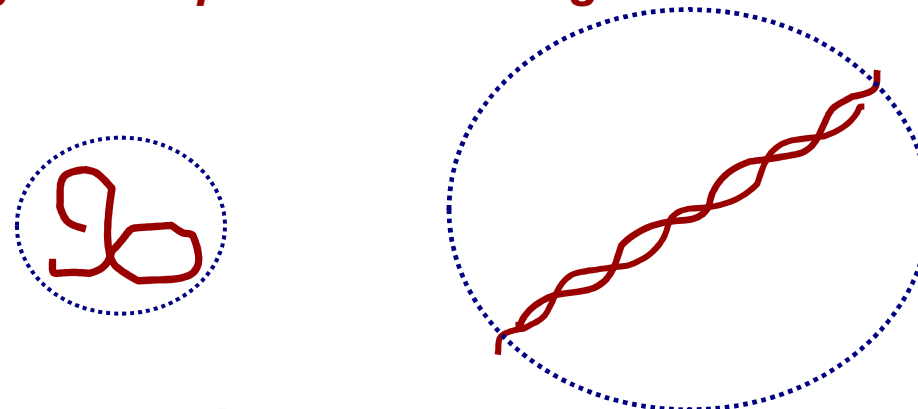
La viscosité dépend du polymère !

Plus la chaîne de polymère est longue....

'degré de polymérisation' DP ou masse molaire Mw



**Plus la rigidité du polymère est grande
longueur de persistance – segment de Kuhn (q)**

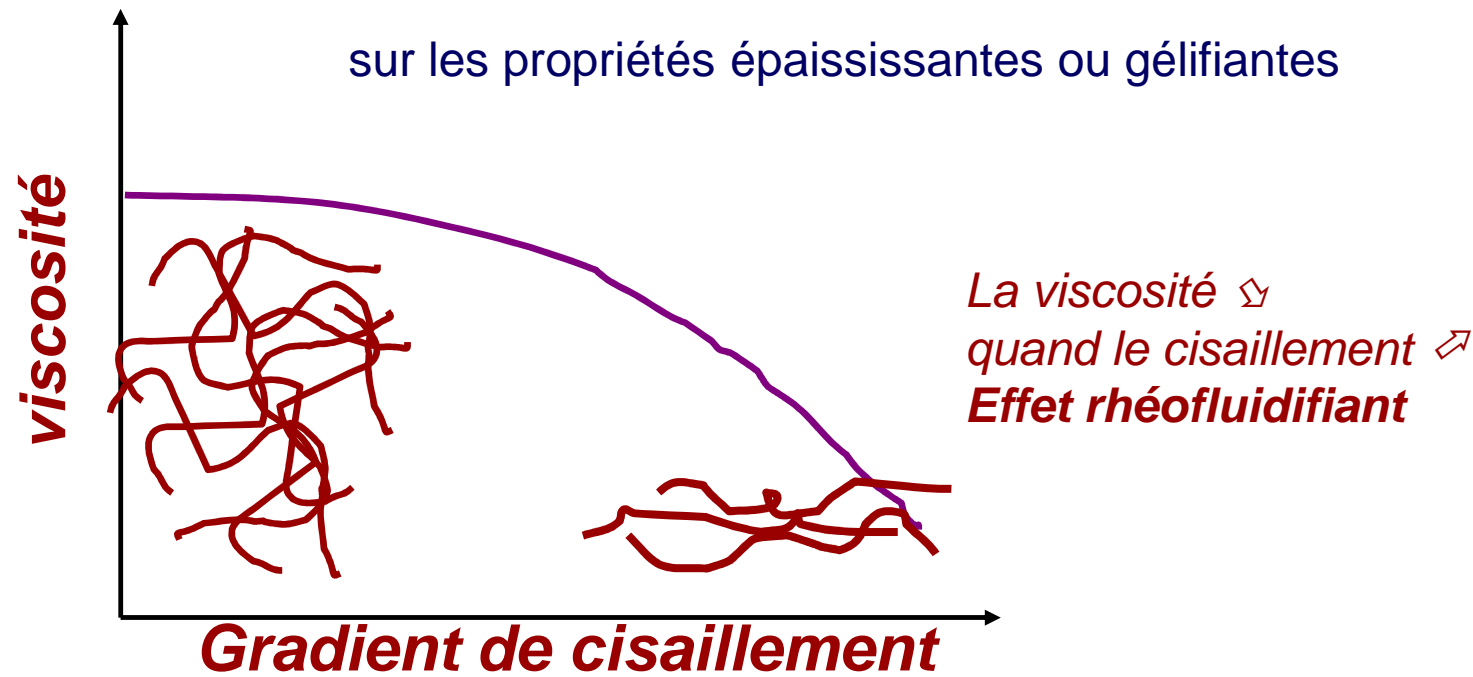


polymères synthétiques

certains polysaccharides

plus la viscosité sera importante!

Effet d'une contrainte de cisaillement
sur les propriétés épaississantes ou gélifiantes



Ce test permet de simuler l'étalement
d'une crème cosmétique sur la peau,
d'une pâte à tartiner sur du pain,
de la peinture sur un mur

Lorsque le cisaillement disparaît, la viscosité peut revenir
à son état initial plus ou moins vite : **Thixotropie**

Polymères hydrosolubles synthétiques ou naturels

Polymères hydrosolubles ou rendus artificiellement hydrosolubles



Application dans le domaine des texturants
épaississants, gélifiants ou émulsifiants



Secteurs industriels : agroalimentaire, cosmétique, galénique,
peinture, extraction pétrolière, couchage papier, travaux publics
Super absorbant

Synthétiques

Poly vinyle alcool (PVA)

Polyacrylate (PA)

Poly vinyle pyrrolidone (PVP)

Naturels

meilleure biodégradabilité
et biocompatibilité :

Polysaccharides



Polysaccharides



Polymères ou macromolécules de la famille des carbohydrates : formule générale $C_n (H_2O)_n$
Carbone hydraté

enchaînement de sucres simples
(ou monosaccharides ou oses)

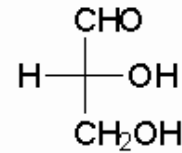


ature



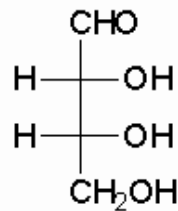
Les oses ou sucres ou saccharides constituants de base des polysaccharides

plus petites molécules
d'hydrate de carbone :
C3, C4 ou C5 ou C6

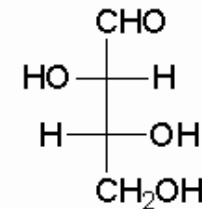


D-(+)-Glyceraldehyde

C₃

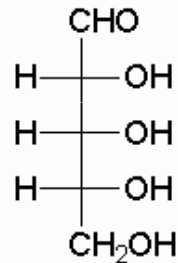


D-(-)-Erythrose

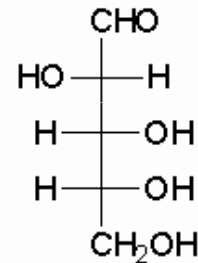


D-(-)-Threose

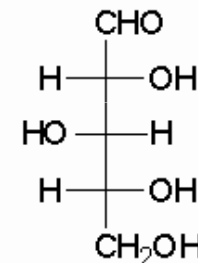
C₄



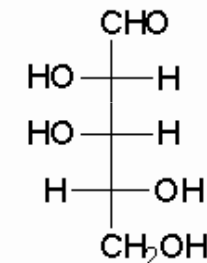
D-(-)-Ribose



D-(-)-Arabinose

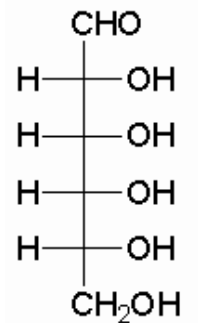


D-(+)-Xylose

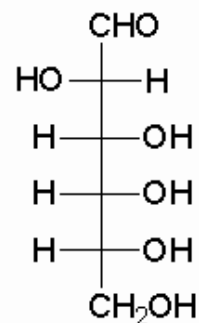


D-(-)-Lyxose

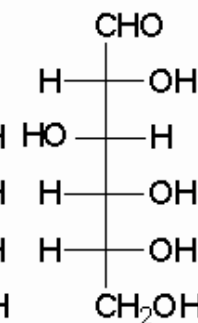
C₅



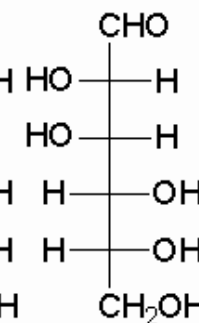
D-(+)-Allose



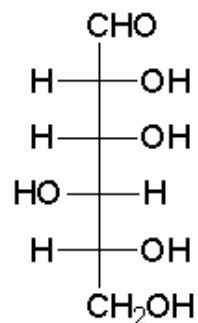
D-(+)-Altrose



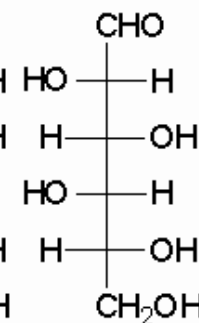
D-(+)-Glucose



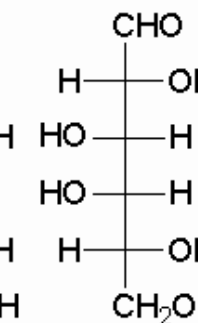
D-(+)-Mannose



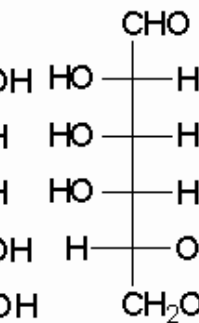
D-(-)-Gulose



D-(-)-Idose



D-(+)-Galactose

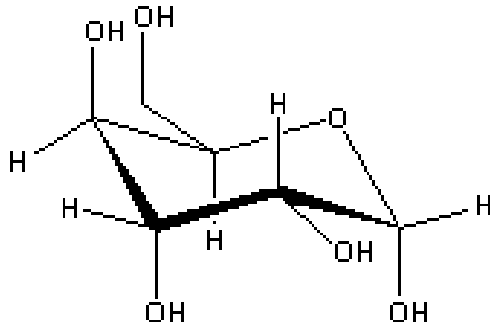


D-(+)-Talose

C₆

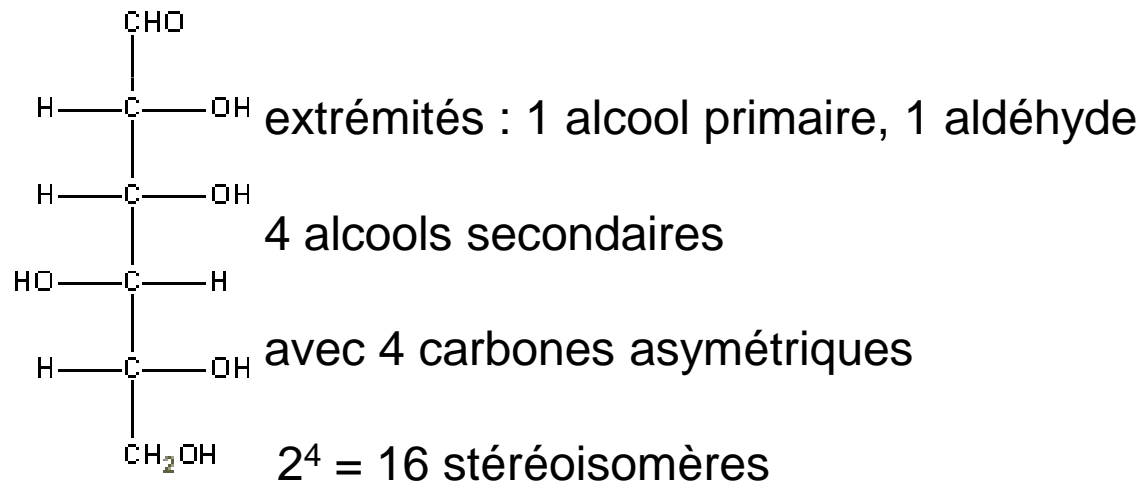
Exemple avec le sucre le plus connu : le glucose

A



La forme linéaire (ouverte aldéhydique)
est en équilibre
avec une forme cyclique (pyranose).

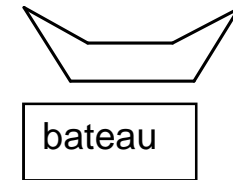
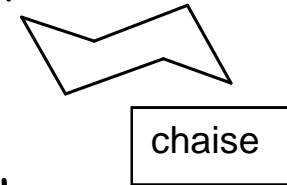
B



Glucose

Lors de la cyclisation, deux formes de stabilité
différente peuvent être obtenues.

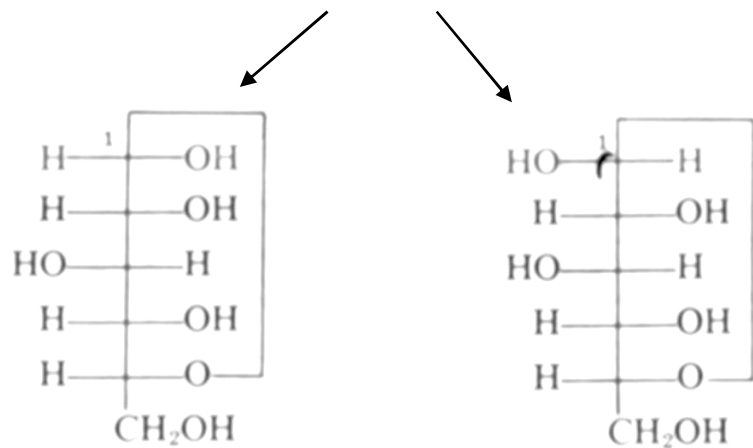
La forme la plus stable est la forme chaise par rapport
à la forme bateau



La cyclisation (forme hémiacétal) apporte un centre
d'asymétrie supplémentaire sur le carbone 1.

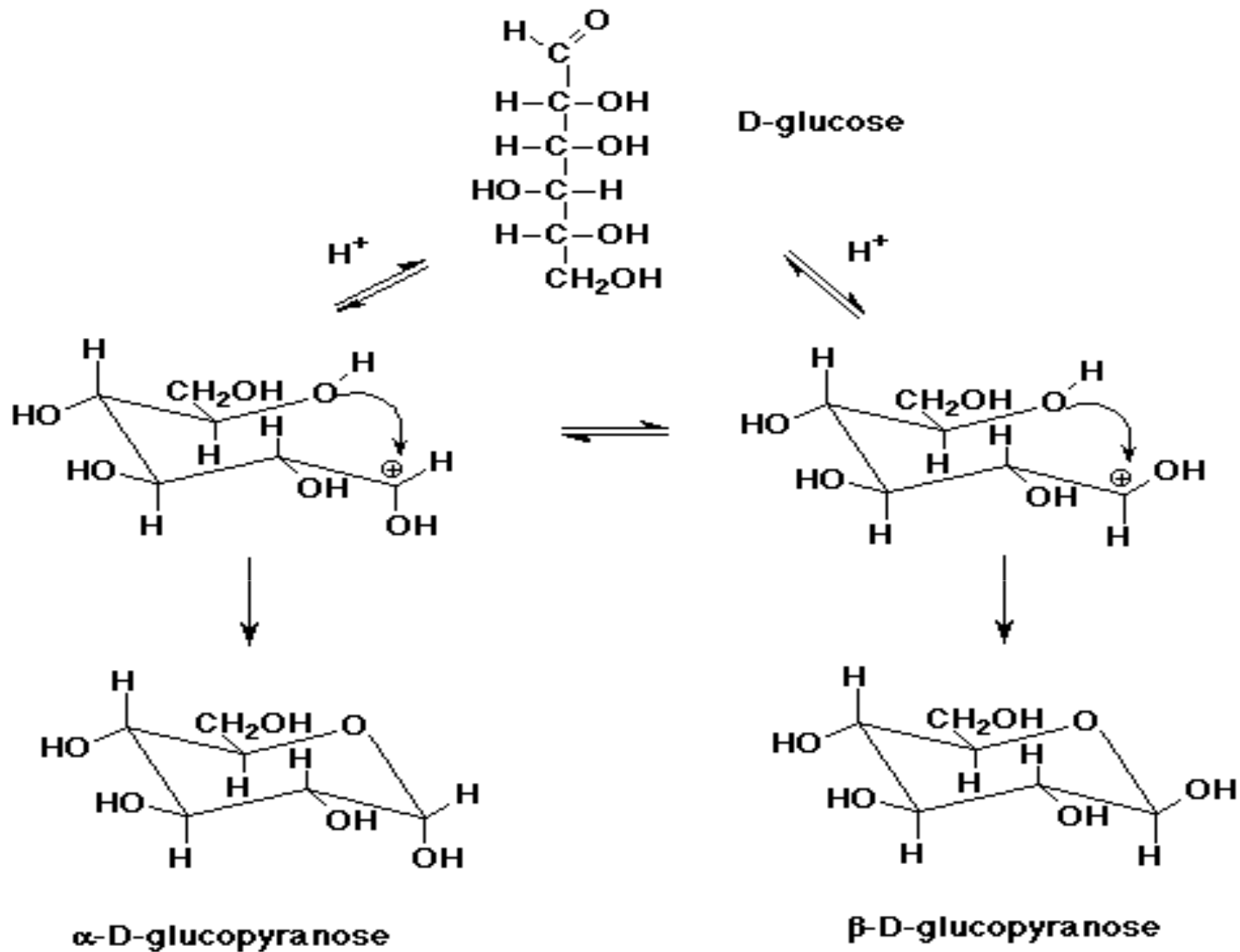
Il y a donc deux isomères de cette forme cyclique
différant uniquement par la configuration du carbone 1.

formes anomères α et β



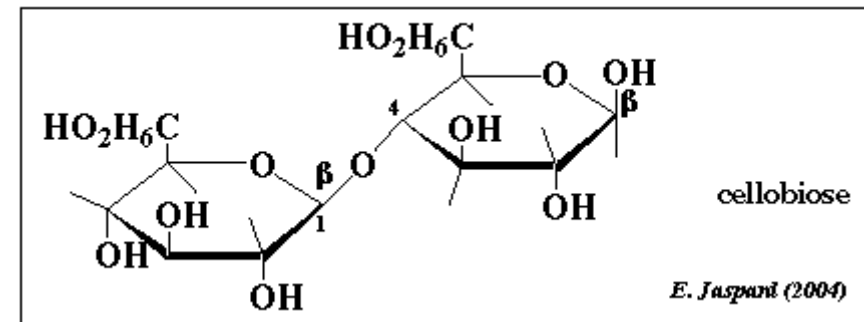
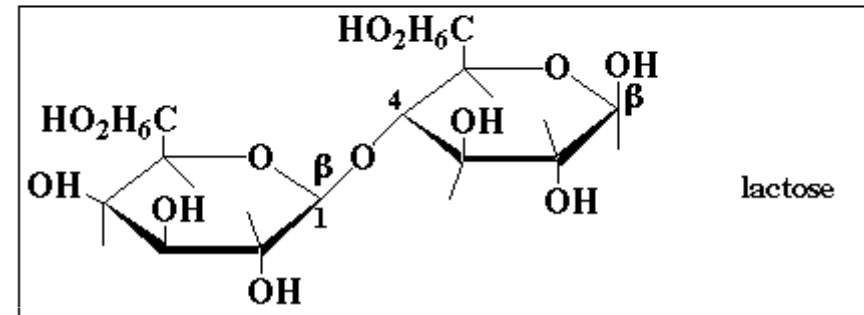
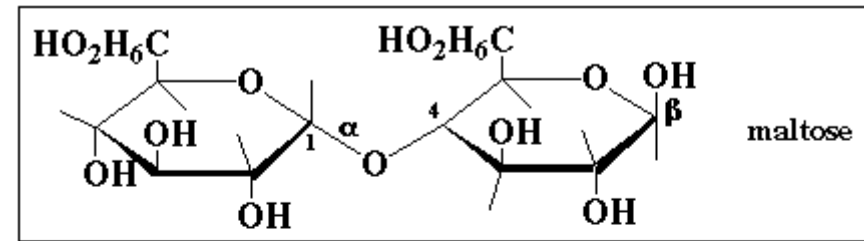
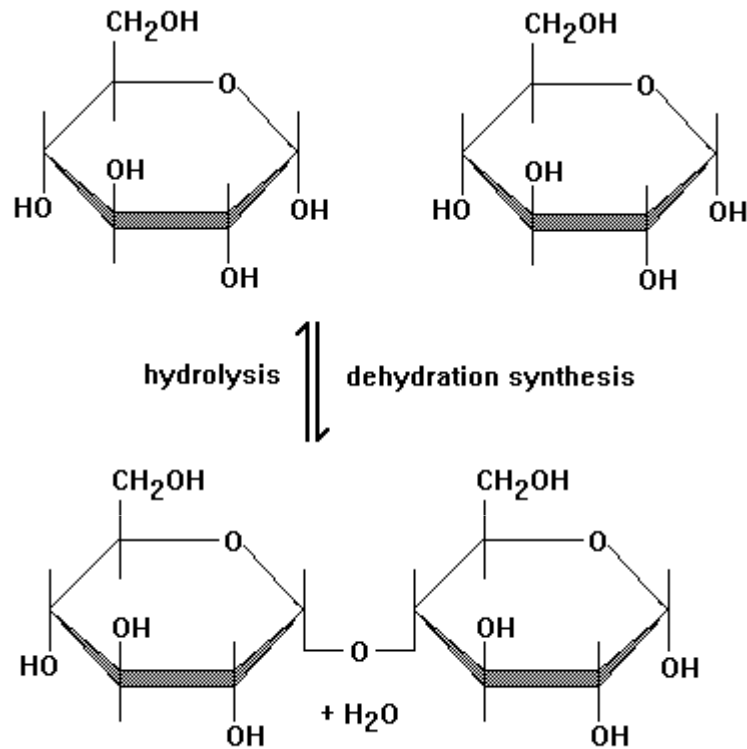
Forme hémiacétalique α
ou α -D-glucose

Forme hémiacétalique- β
ou β -D-glucose



Ces oses peuvent être substitués par différents groupements pouvant donner des propriétés particulières: fonctions carboxyliques COOH , acétamides $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$...

Enchaînements de sucre (ex glucose)



Les enchaînements a sont plutôt flexibles (rotation facilitée)

les enchaînements b sont plutôt rigides

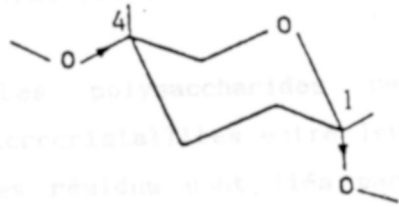
Classification des polysaccharides

On peut classer les polysaccharides selon plusieurs critères :
leur composition, leur origine, leur fonction naturelle, leur propriétés...
toutes ces classifications sont en fait interdépendantes

Rôle

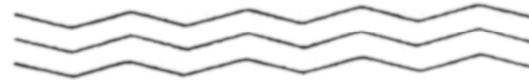
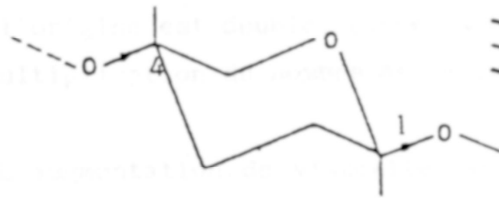
	structure	réserve	protection	développement
Propriétés et solubilité dans l'eau	peu soluble à insoluble (nécessite une modification chimique pour devenir soluble)	assez soluble à soluble (épaississant)		partiellement soluble à soluble (gels, tensioactifs)
Végétal	Cellulose	Amidon, guar Alginate		Gomme arabique
Animal	Chitine, Hyaluronane	Glycogène		Mucus
Bactérien/ fongique	Xanthane, Gellane, Schyzophilane			

Importance des enchaînements a ou b dans les conformations de polysaccharides



Enchaînements a
flexibles

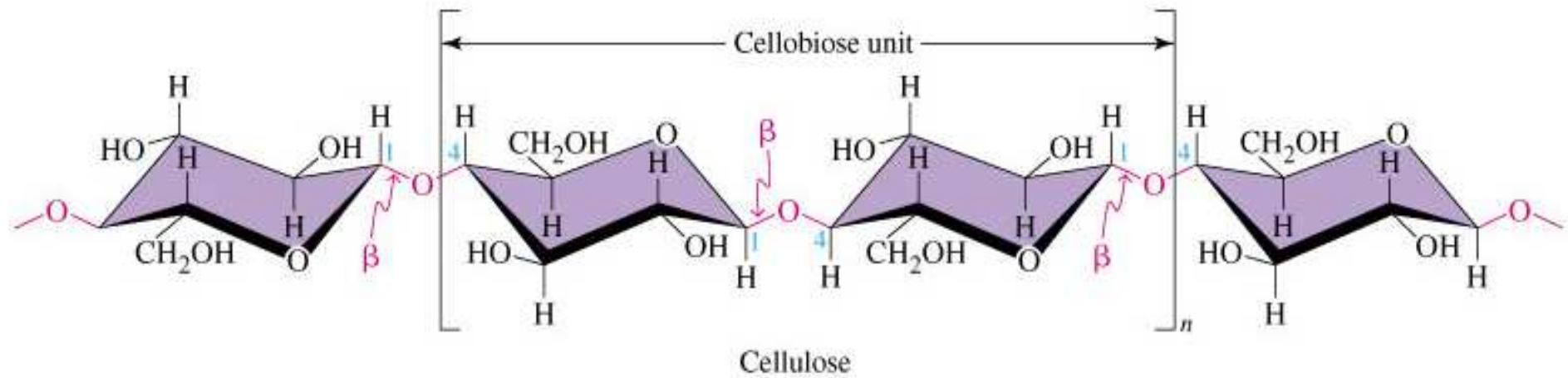
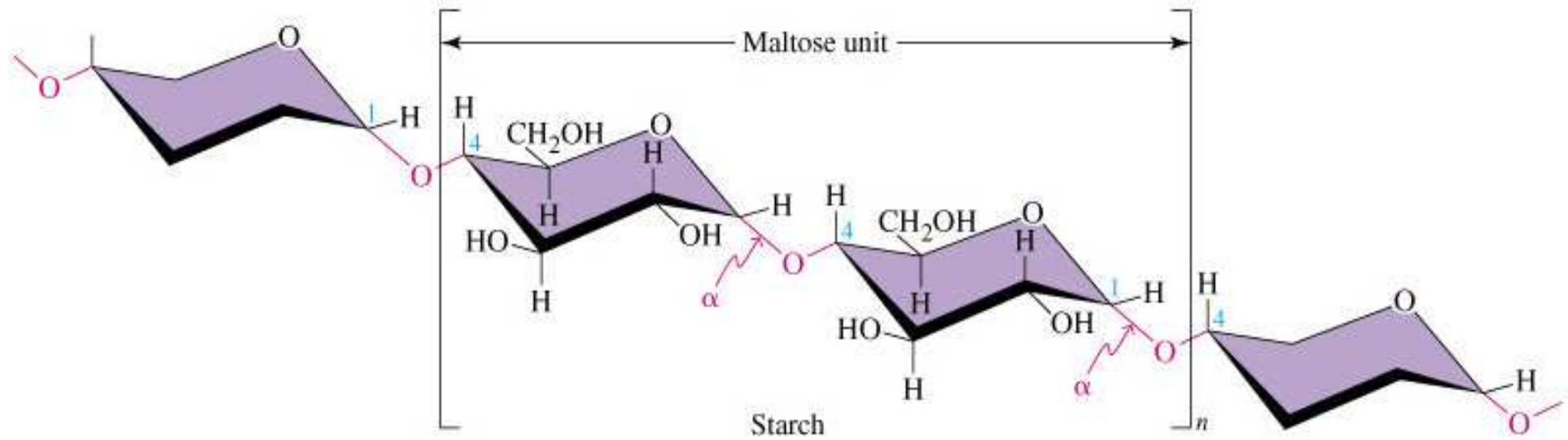
(formation d'hélice possible)



Enchaînements b
rigides

*(formation de zones
micro cristallines possible)*

AMIDON



CELLULOSE

Plan de présentation des polysaccharides

I- Polysaccharides utilisés sans traitement (tel quel)

- *xanthane*
- *galactomannanes (guar et caroube)*
- *gomme arabique*
- *alginate (algues)*

II- Polysaccharides utilisés après traitement physique (thermique , ajout de complexant...)

- *pectines*
- *alginates*
- *amidon*

III- Polysaccharides utilisés après modification chimique : apport de fonctions chimiques spécifiques (charges, chaînes grasses, réticulation)

- *cellulose et ses dérivés*
- *chitine et le chitosane*

La plupart des polysaccharides sont des agents hydrosolubles

épaississants
Contrôle de la viscosité

gélifiants
Élaboration d 'hydrogels

stabilisant
contrôle de la floculation, décantation, coalescence

Rhéologie

Rhéologie
+
propriétés
aux interfaces

Ils entrent dans la composition de formulations à base d'eau

agro-alimentaire,
cosmétique,
peinture,
papier...

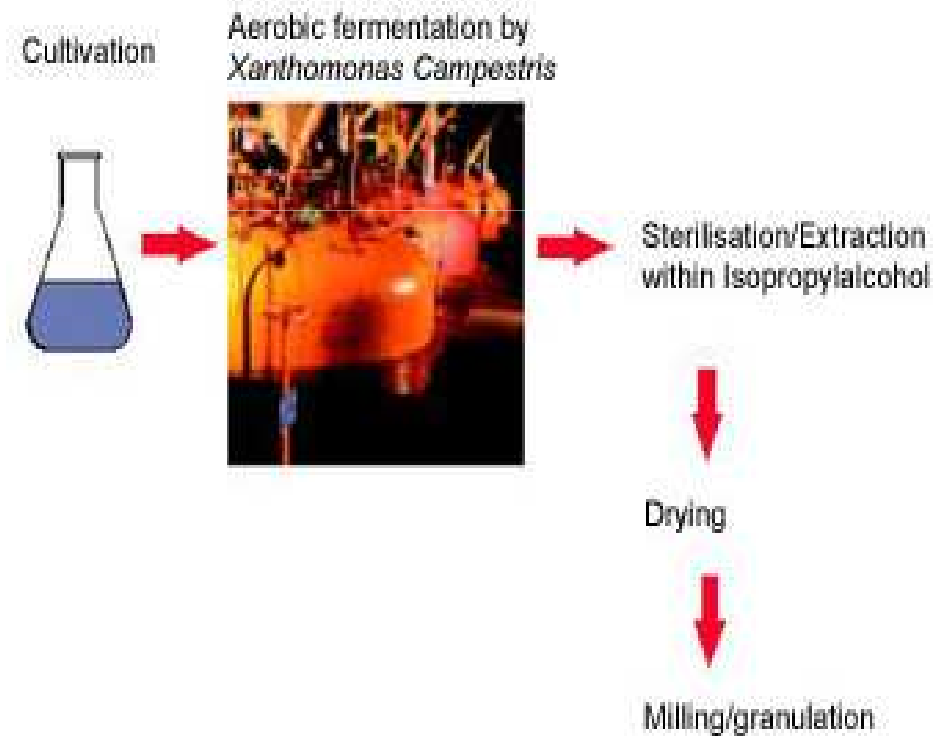
formulation

I- Polysaccharides utilisés sans traitement (tel quel)

I-1 Xanthane

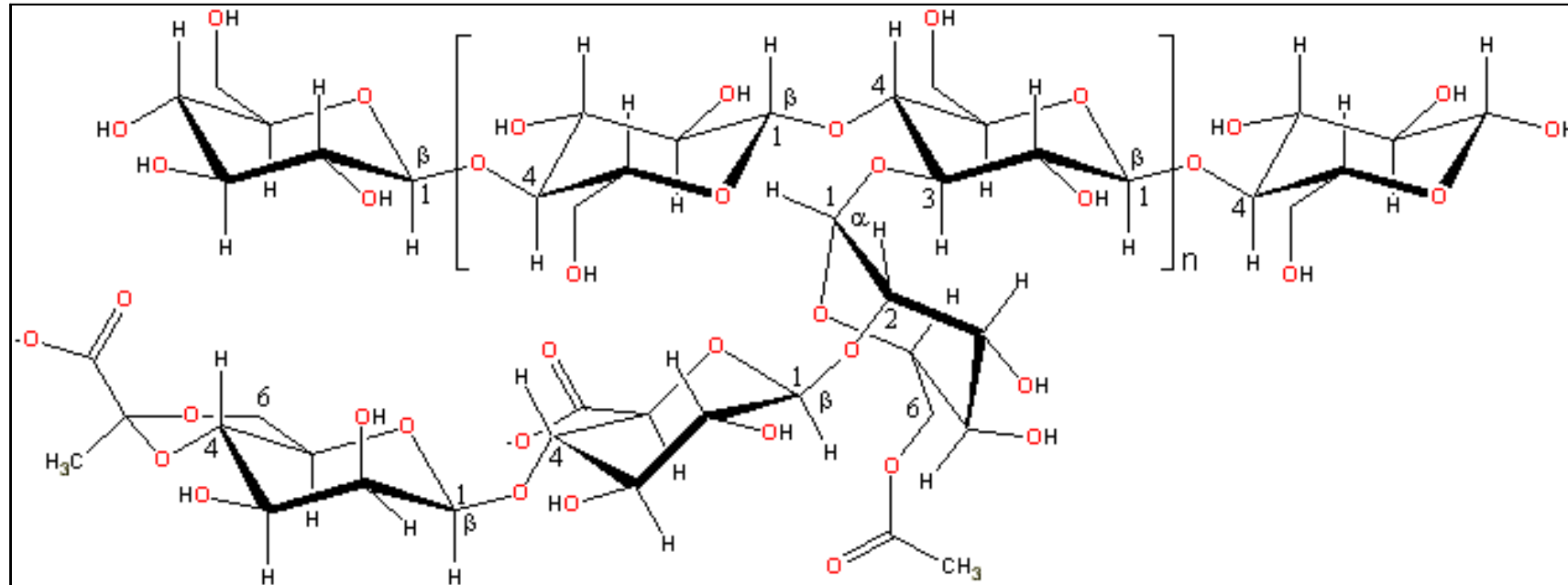
- Polysaccharide produit de fermentation d'une bactérie (*Xanthomonas Campestris*).

Cette bactérie est pathogène des végétaux supérieurs (arbre)



- Historiquement un des 1^{er} polysaccharides produit industriellement par biosynthèse microbienne.

Composition en sucres et structure



chaîne principale : 2 D Glucoses liés en β 1-4
branchement : 1 des 2 glucoses porte un trisaccharide
 α D mannose - β D glucuronique - β D mannose

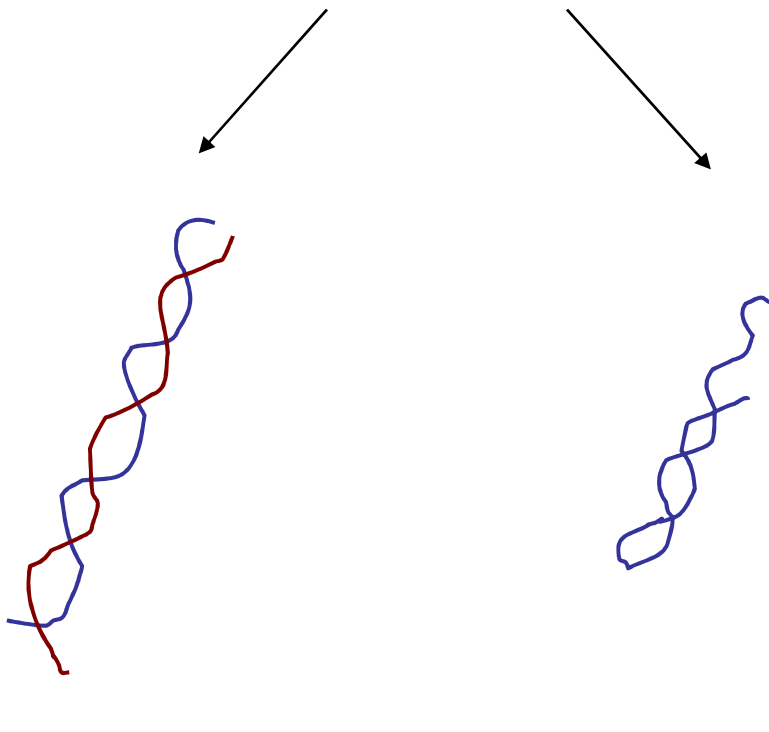
Les particularités de ce polysaccharide :

- le motif branché (3 sucres) est plus grand que le motif de la chaîne principale (2 sucres)
- acétyl du mannose proche du squelette sur le C₆
- groupement pyruvate lié sous forme acétal avec C₄ et C₆ du mannose terminal

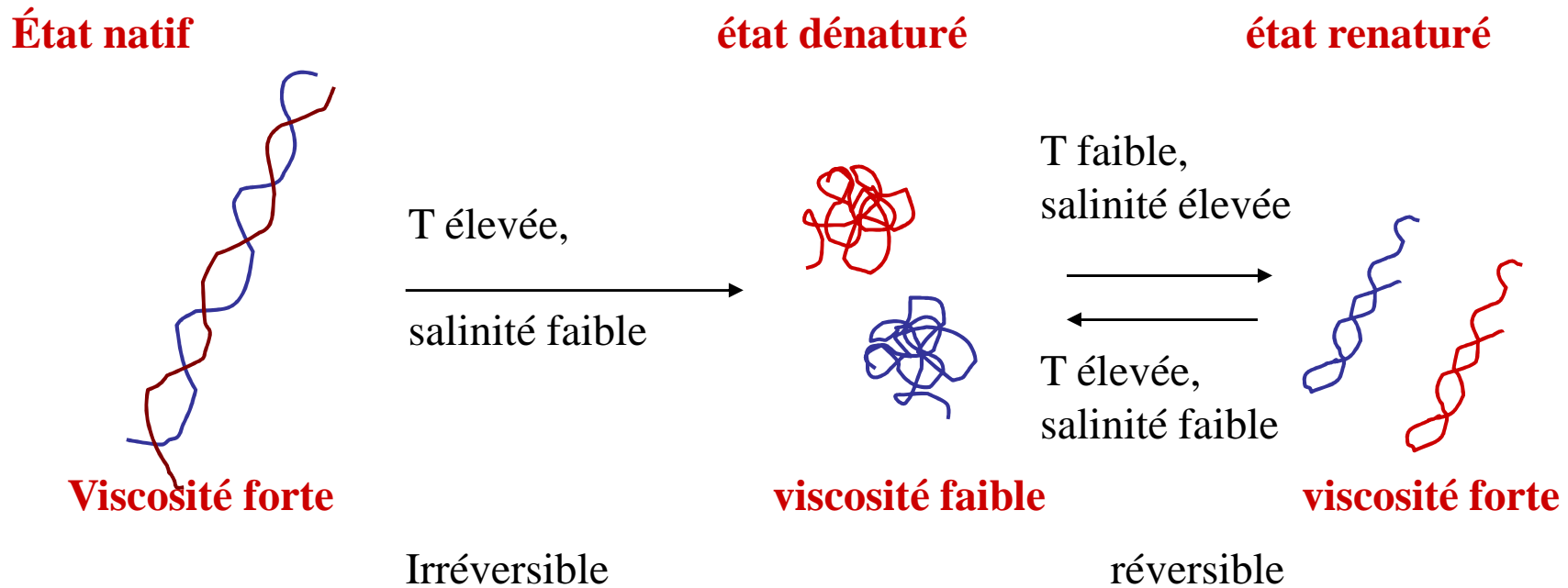
Conséquence sur le comportement en solution :

- Forte masse (plusieurs millions g/mol)
- Possible formation d'hélices très rigides donnant une très grande viscosité.

A l'état natif, le xanthane est sous forme d'hélice
soit double soit simple (épingle de cheveux)



Sous cette forme
les chaînes de polymères occupent
beaucoup d'espace, elles permettent
d'obtenir de fortes viscosités
pour des concentrations assez faibles
 $C \sim 0,2 \text{ g/L}$

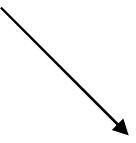


Les conditions de traitement thermique (extraction et purification) sont très importantes pour les propriétés finales

Le xanthane est un des seuls polysaccharides à présenter une viscosité plus forte dans le sel que dans l'eau pure

(un polymère chargé, voit généralement sa viscosité diminuer en présence de sel car les répulsions électrostatiques disparaissent et les dimensions du polymère diminuent)

En raison de ses propriétés rhéologiques exceptionnelles ,
le xanthane est l'un des polymères hydrosolubles épaississants
les plus utilisés :



cosmétique



Exploitation
pétrole

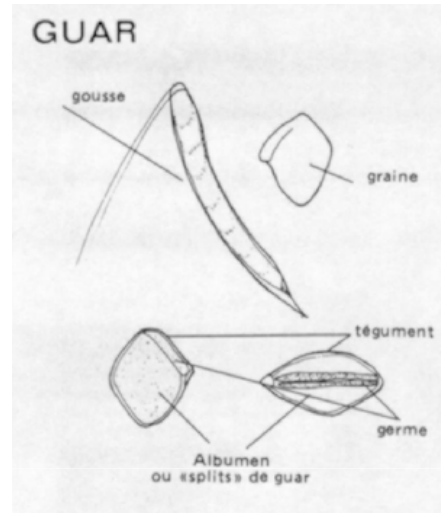


Kosher
Parve



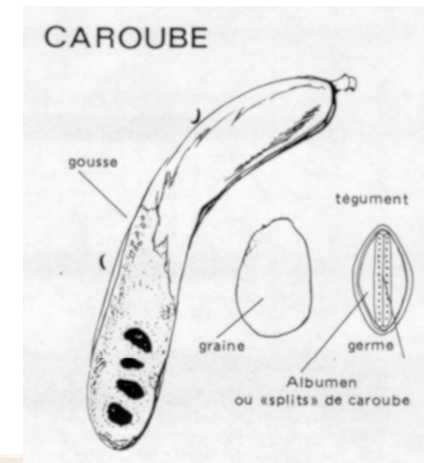
Agro-alimentaire

I-2 Galacto-Mannanes (Guar et Caroube)



Cyamopsis tetragonoloba : gomme Guar

Inde, Pakistan



Ceratonia siliqua : gomme Caroube

pourtour méditerranéen

Compositions en sucres

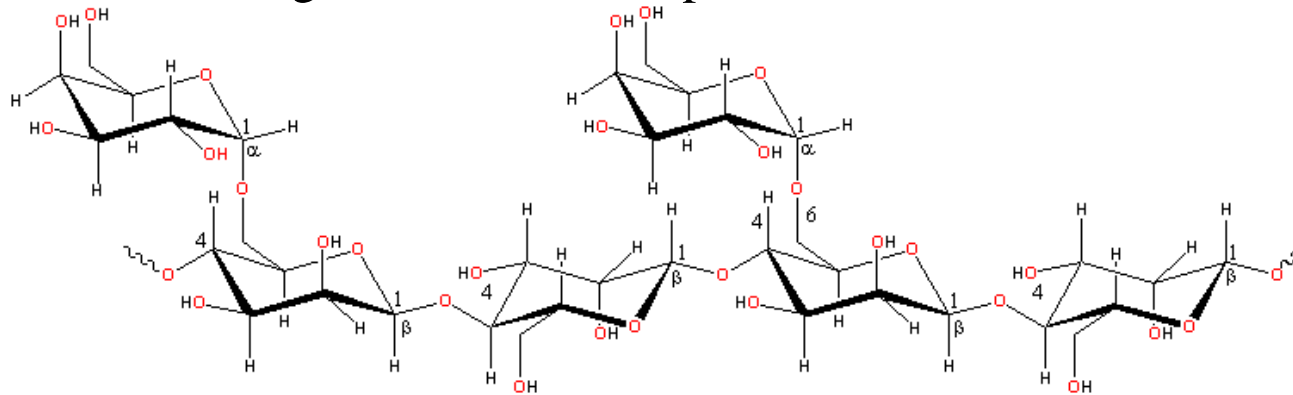
β D Mannose et α D Galactose :

Chaîne principale : D Mannoses liés en β 1-4

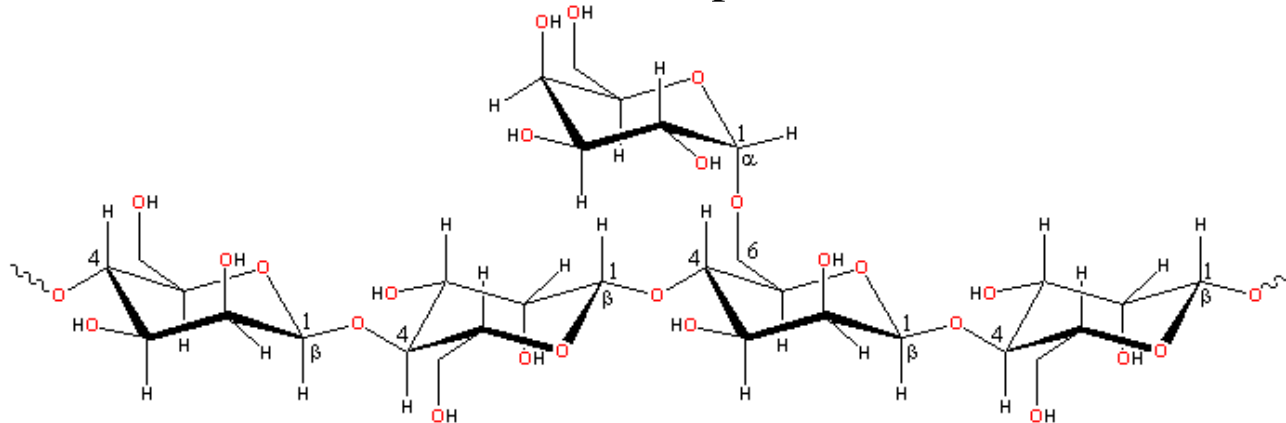
Branchements : D Galactose lié au mannose par α 1-6.

Différences entre guar et caroube :

guar : 1 Galactose pour 2 mannoses



caroube : 1 Galactose pour 4 mannoses



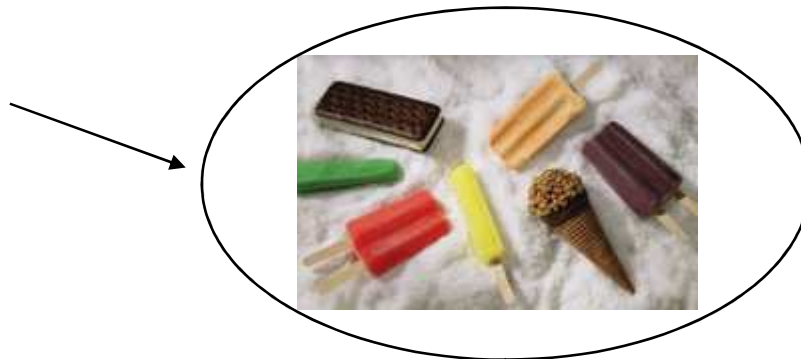
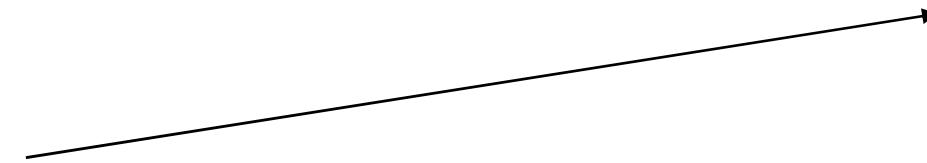
Propriétés : guar et caroube ont des propriétés assez proches

solubilité de la guar : quelque soit la température

solubilité de la caroube : à chaud uniquement

Les branchements plus nombreux pour la guar, limitent la stéréo régularité des mannoses et diminuent le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaire et favorisent la solvation

Guar et Caroube constituent des polysaccharides épaississant neutres (propriétés indépendantes de la salinité)



I-3 Gomme arabique

Déjà utilisée par les Égyptiens : encre

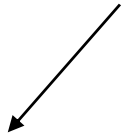
Origine : produite par les acacias (exsudats) en Afrique dans la zone sahélienne (Sénégal, Soudan, Tchad, Nigeria, Inde...)



Malgré plusieurs centaines d'espèces d'acacias, seuls 2 types d'exsudats sont exploités industriellement : Acacia Sénégal, Acacia Seyal



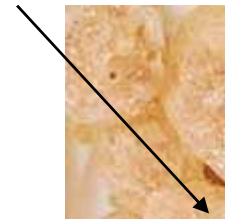
L'acacia Sénégal ou Seyal est incisé



La gomme est exsudée



puis récoltée manuellement



ASIE

Composition en sucre

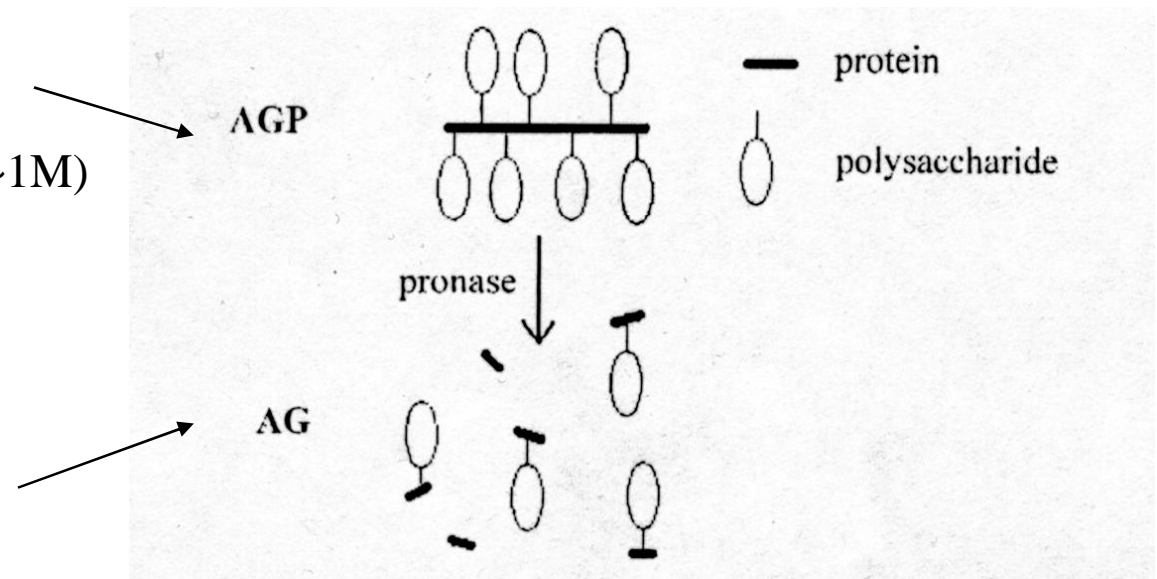
- **Galactose, Arabinose, Rhamnose, acide glucuronique**
teneur variable selon origine, saison, lieu....
- + 2% de protéines (riche en hydroxyproline)

Structure moléculaire (sujete à grand nombre d'études)

Tendance : 2 populations

1- Population minoritaire (~ 20%)
Complexe AG+protéine
(assez hydrophobe) ou AGP (Mw~1M)

2- population principale (~ 80%) :
Polysaccharide :
Arabinose et Galactose ou AG
Structure très branchée
(Mw~300 000g/mol)



Comportement en solution

Très soluble (jusqu'à 300 g/L)

Viscosité très faible (pelote très compacte (ramification))

Comportement aux interfaces :

stabilise les suspensions ou les émulsions grasses (soda) en raison de la présence des AGP (même si les mécanismes sont très peu connus)

Utilisation industrielle

très utilisée comme agent émulsifiant et peu visqueuse (confiserie, boissons, adhésif alimentaire...)



II- Polysaccharides utilisés après un traitement physique (thermique, ajout d'ions...)

II-1 Pectines

Du grec “ pectos ” (compact, épaissi, coagulé)

Constituant de la paroi des végétaux (fruits)

Les pectines assurent la texture des tissus (absorption d'eau des cellules végétales).

Les pectines permettent notamment la gélification des confitures

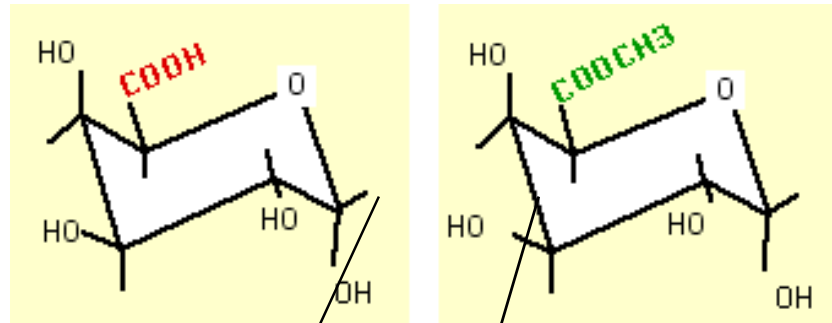
Extraction industrielle au début du XXème siècle à partir :

agrumes (citrus) : Californie , Brésil, Argentine, Sud Europe
pommes, betteraves, tournesol : Nord et Centre Europe

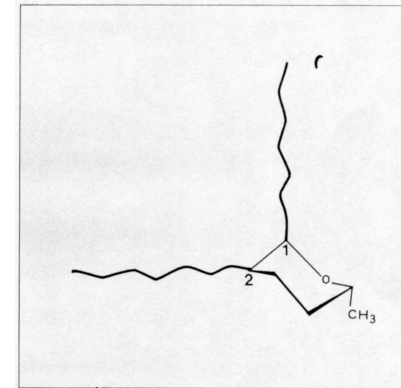


Composition en sucres :

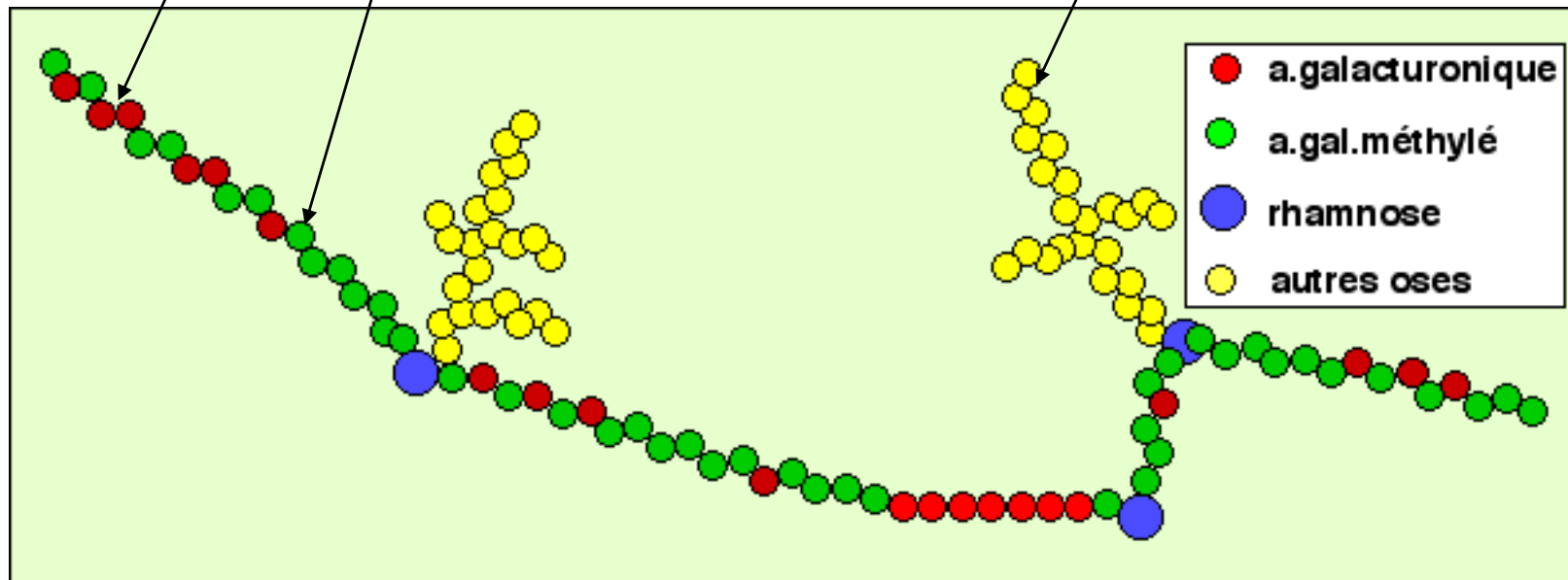
Essentiellement de l'acide D Galacturonique partiellement méthylé lié en α 1-4



Branchements
interruption de la régularité (coude)
avec Rhamnose



Branchement : galactose, xylose, arabinose



Structure des pectines :

2 facteurs influencent les propriétés finales

1- Le degré d'acide esterifié, c'est à dire méthylé :
on parle de **degré de méthylation**

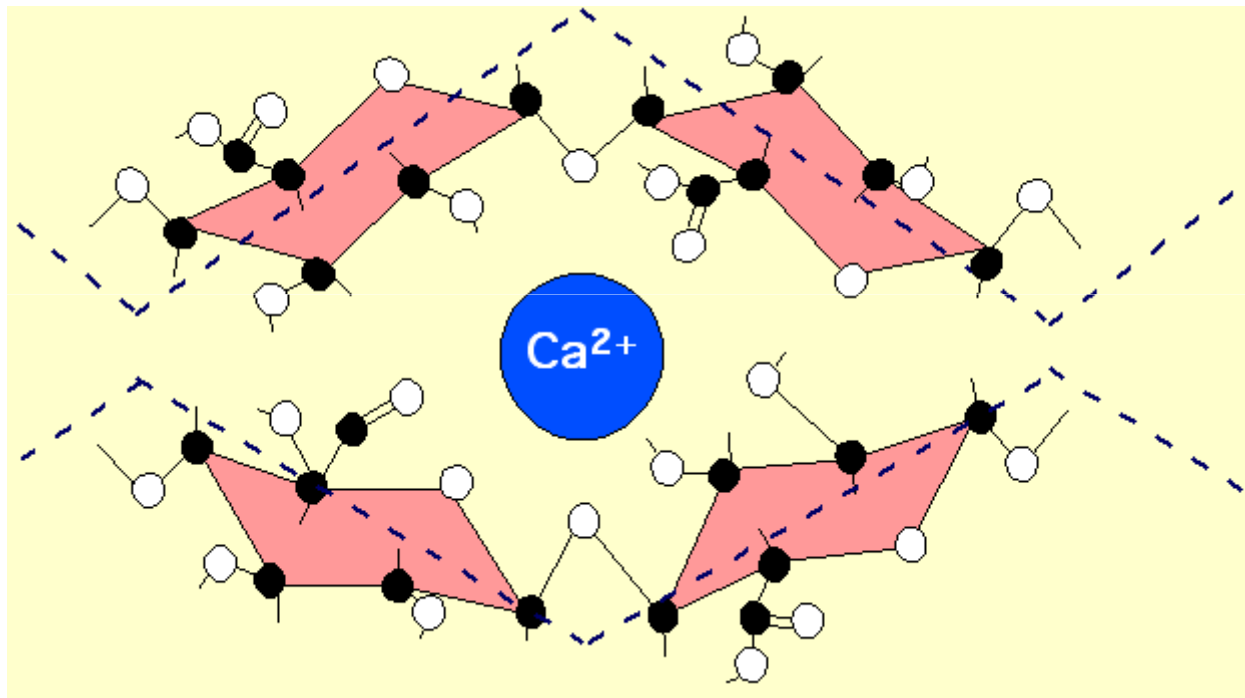
LM : Low methylated - pectine faiblement méthylée
Peu de COOCH_3 , beaucoup de COO^- ,
donc beaucoup de charges négatives.

HM : High methylated - pectine fortement méthylée
beaucoup de COOCH_3 , peu de COO^- ,
donc peu de charges négatives.

2- La quantité de zones branchées (« zones chevelues »)

Pectines LM (beaucoup de charges) : gélification en présence de cations divalent (Ca^{2+})

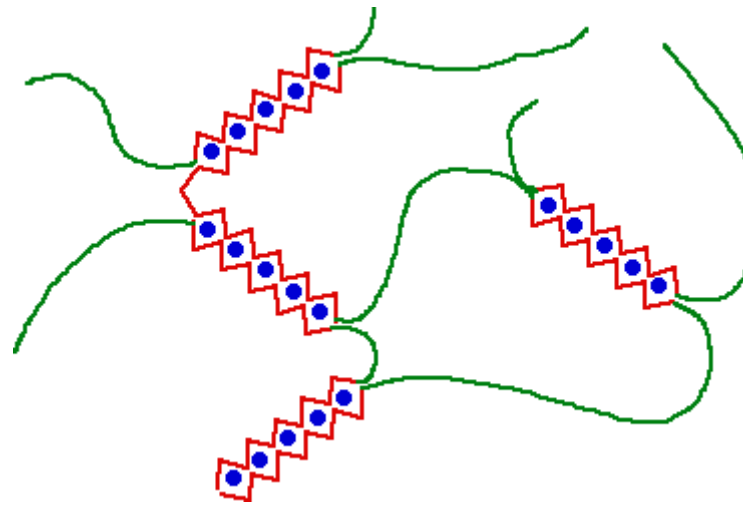
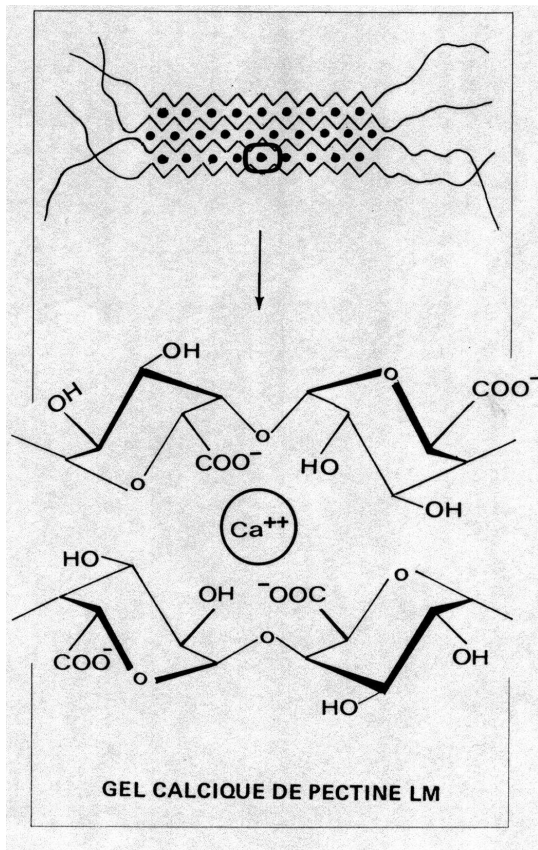
Les liaisons par les ions divalents ne sont pas simplement de type électrostatique mais il s'agit de véritables chélates qui conduisent à la formation de zones agrégées.



La "boîte à oeufs" ou "egg box".

Du calcium bivalent peut se lier à 9 oxygènes électronégatifs et assurer ainsi la liaison entre 2 chaînes de pectines.

On forme alors un réseau tridimensionnel (3D)



ou, on peut :

1- Ajouter de l'EDTA qui est un fort agent chélatant du Ca^{2+}

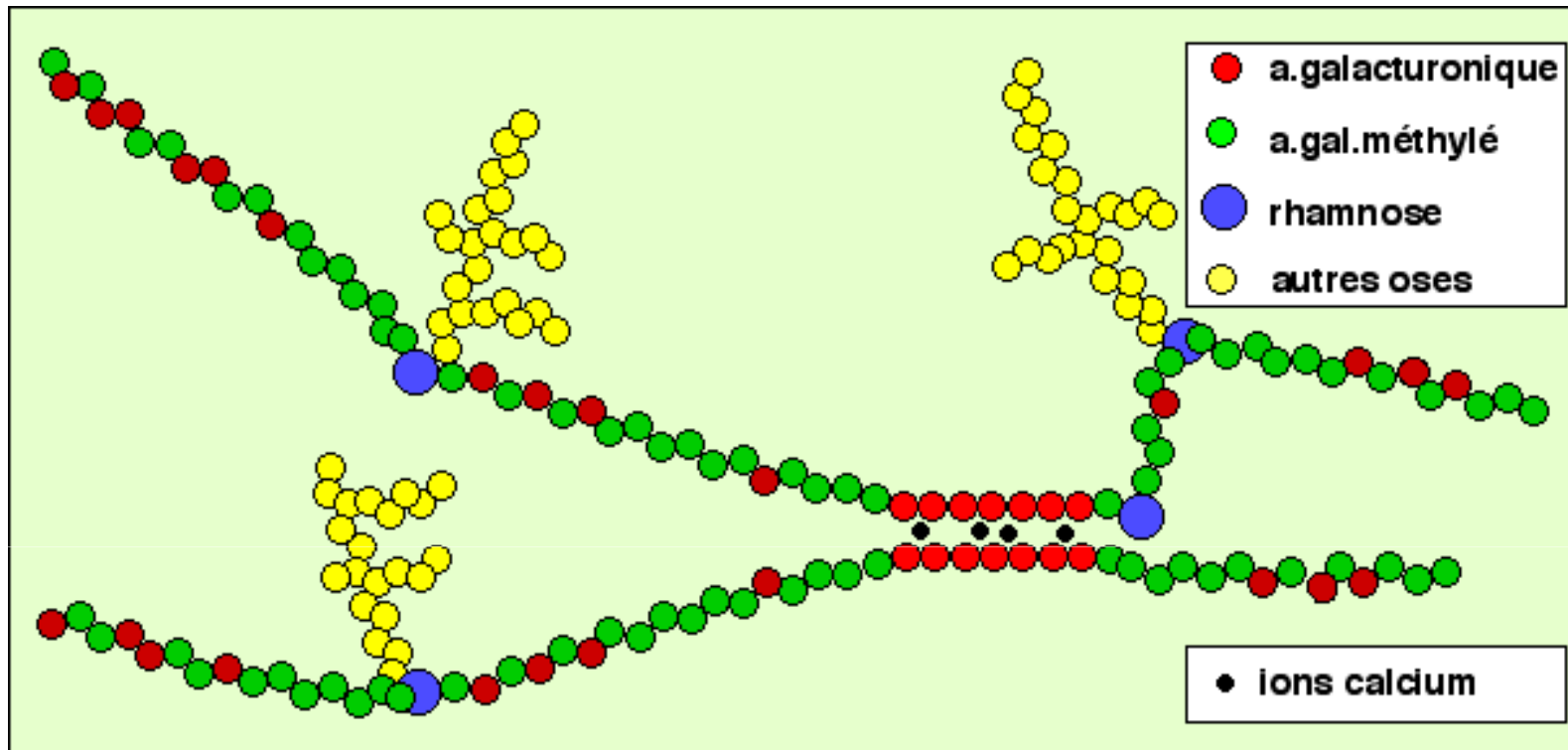
les Ca^{2+} préférant se complexer avec l'EDTA, quittent le polymère
les complexes polymère⁻/ Ca^{2+} /polymère⁻ disparaissent

2- Ajouter du Na^+ , Cl^- en grande quantité :

Les Na^+ viennent progressivement remplacer les Ca^{2+} sur les charges négatives du polymère,
les complexes polymère⁻/ Ca^{2+} /polymère⁻ disparaissent

3- Diminuer le pH :

Les H^+ viennent neutraliser les fonctions COO^- , les charges négatives disparaissent, les complexes polymère⁻/ Ca^{2+} /polymère⁻ disparaissent



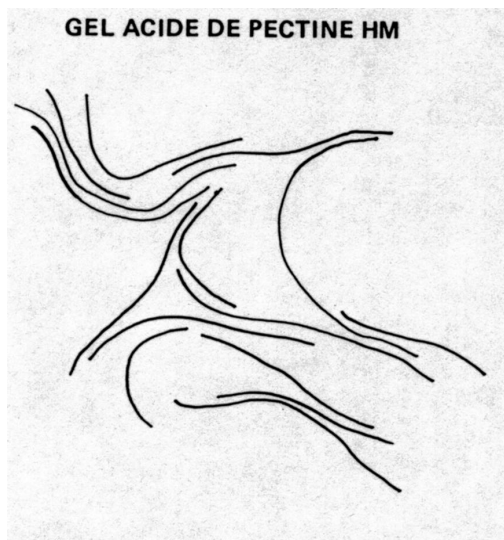
La présence de zones chevelues (ramifications) est défavorable à la formation d'un gel polymère/ Ca^{2+}
Car les zones de jonctions seront alors réduites

Pectines HM (peu de charges, beaucoup de COOCH_3) : gélification après traitement thermique

La présence d'un grand nombre de groupement CH_3 , en même temps que le faible taux de fonction COO^- (puisqu'elles ont été utilisées pour faire les esters!) conduit à une solvatation dans l'eau qui est largement réduite. Les CH_3 plutôt hydrophobe ont tendance à fuir l'eau.

la pectine HM est beaucoup moins soluble dans l'eau que la pectine LM

L'effet de la température conduit à favoriser l'association des zones de polymères qui contiennent les groupements CH_3 (plutôt hydrophobe)



Quand on refroidit, les zones associées sont maintenues et deviennent de véritables zones de jonction :

on obtient un gel

C'est le principe des confitures!!

http://pedagogie.ac-aix-marseille.fr/etablis/lycees/A_Briand/tpe_2002_2003/confitures/



- Effet du pH : si le pH diminue (H^+ augmente), les charges $^-$ neutralisées ne se repoussent plus et la formation des zones de jonctions est favorisée : la confiture « prend » mieux avec un peu de jus de citron!
- effet du sel : si le sel augmente, les répulsions entre les charges $^-$ diminuent, le rapprochement des zones de jonction est favorisé
La confiture prendrait mieux avec du sel!! (le goût serait peut être moins agréable!)
- La présence de « zones chevelues » (ramifications) s'oppose à la formation de longues zones de jonction,
la confiture prendra moins bien avec des pectines très ramifiées
(c'est pourquoi il est plus ou moins facile de faire des confitures en fonction du type de fruit!)

II-3 Amidon

Une des sources de polysaccharides (avec la cellulose) les plus répandues dans le monde végétal.

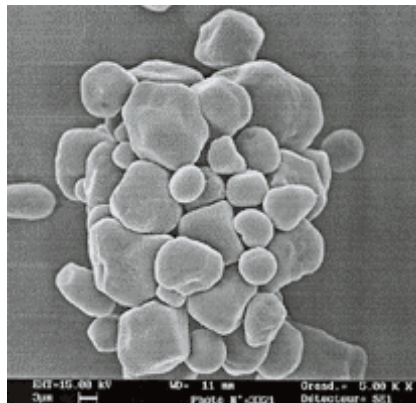
Origine variable

céréales (maïs, blé, riz)

tubercules (pomme de terre, manioc)

légumes (différents pois)

Organes de réserve des végétaux matures, sous forme de granules, insolubles à froid, de tailles et de formes diverses selon l'origine botanique



Taille ~ 1 à 100 μ m

Composition : α D Glucose

Structure :

Mélange de deux polysaccharides de structure très différente

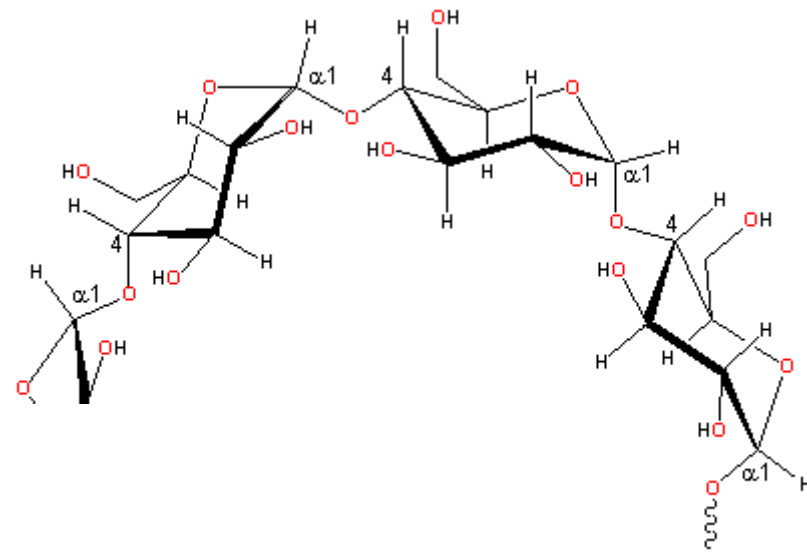
- **Amylose** 20 à 30% en poids
macromolécule globalement linéaire α D Glucose lié α 1-4
(avec quelques glucoses branchements α 1-6)
- **Amylopectine** 70 à 80% en poids
remarque : il existe un maïs génétiquement modifié constitué à 99% d'amylopectine
(waxy)

macromolécule ramifiée α D Glucose lié α 1-4 avec longues ramifications α 1-6

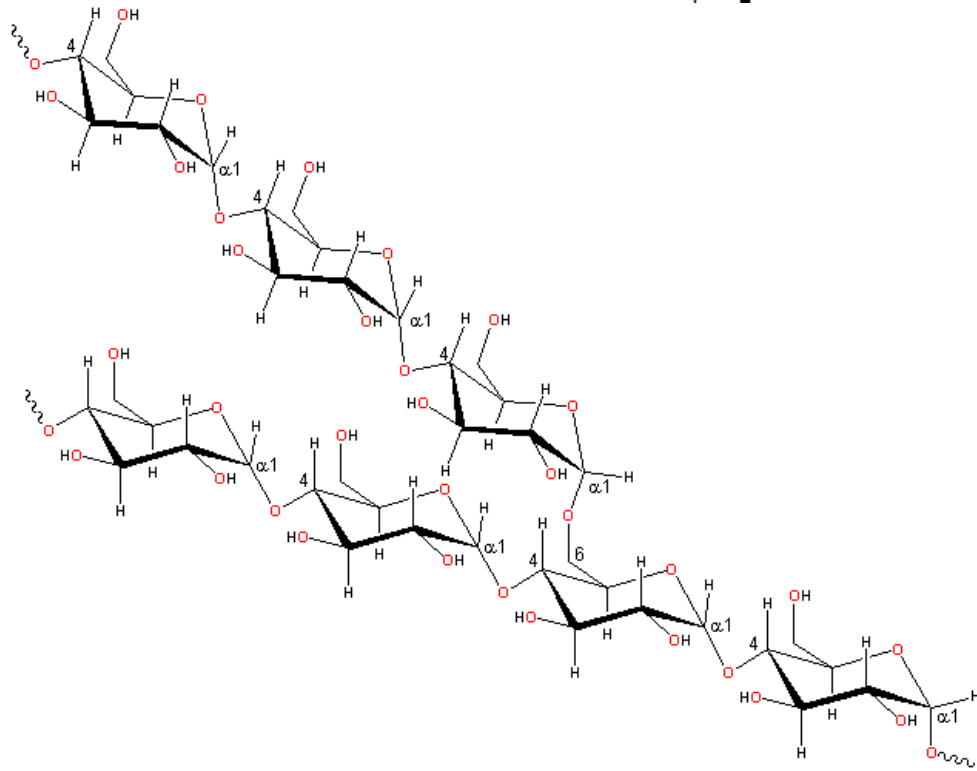
Autres constituants (mineurs) de l'amidon :

Lipides (<1%) , Protéines (<0,5%)

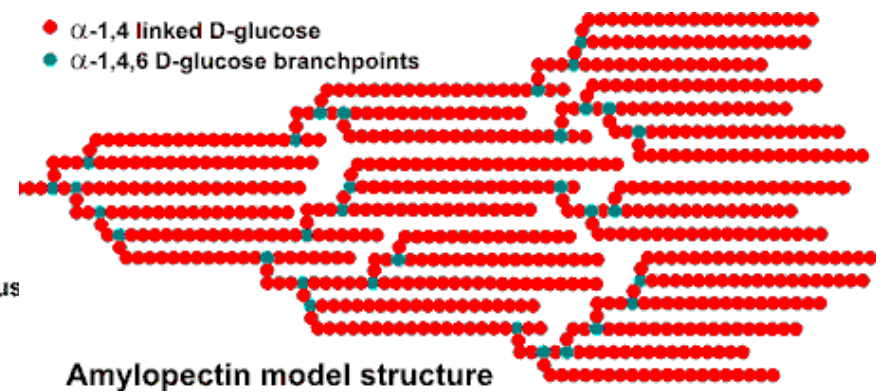
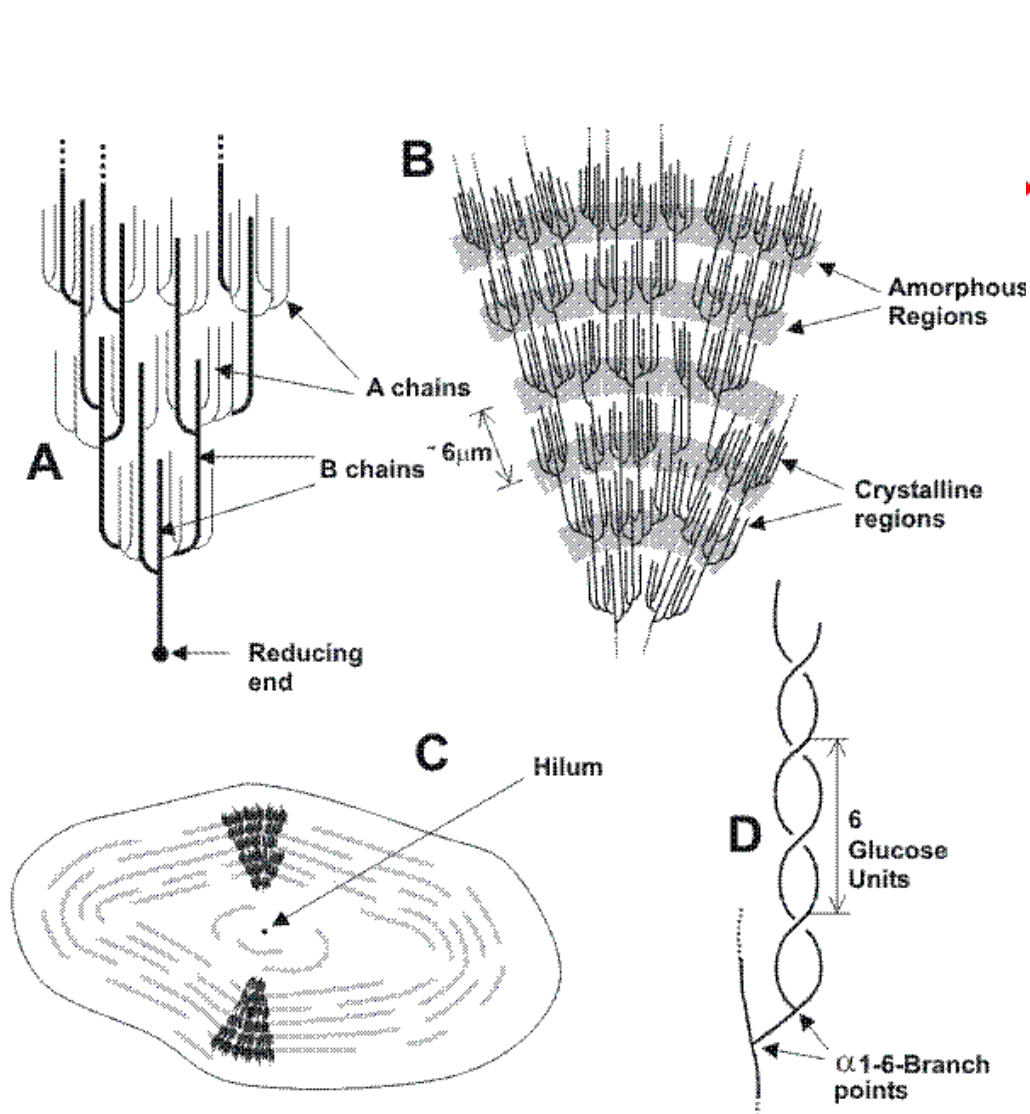
Amylose



Amylopectine



Les derniers travaux montrent que l'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes courtes (DP 15 à 20) reliées entre elles par des chaînes plus longues (DP 40 à 45).



La structure très ordonnée de l'amylopectine provient des zones microcristallines qui amènent une insolubilité à froid.
(voir phénomène de gélatinisation)

Morphologie du grain d'amidon

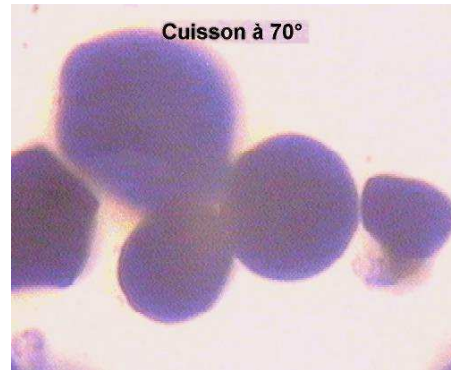
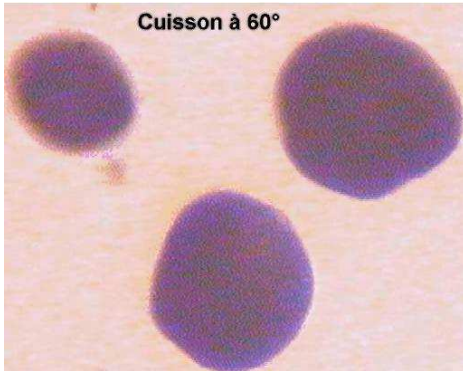
A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont disposés au niveau d'entités granulaires semi-cristallines dont la taille (1 à 100 μm) et la morphologie (sphérique, lenticulaire...) sont sous contrôle génétique (fonction de l'origine).

Phases de transition de l'amidon

phénomène de gélatinisation

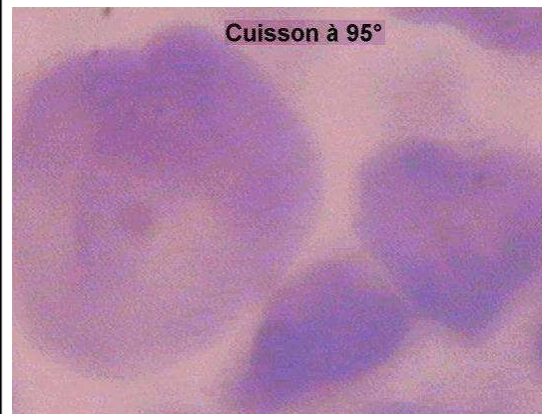
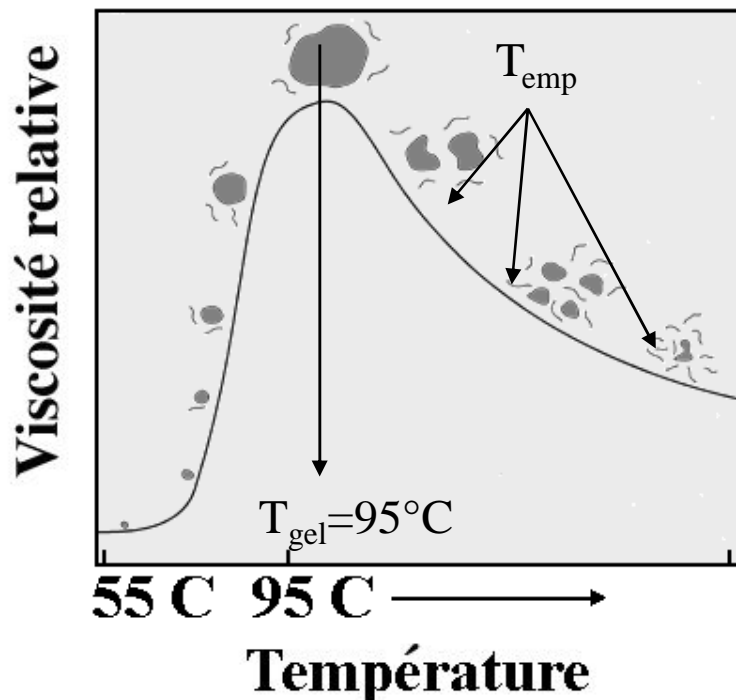
Les grains d'amidon subissent des traitements hydrothermiques qui leurs confèrent des propriétés fonctionnelles de texturation (épaississante, gélifiante, stabilisante).

A froid, l'amidon est composé de "sac" ou grains de quelques microns enfermant l'amylose et l'amylopectine :
l'ensemble étant insoluble



Avant la gélatinisation, les grains subissent l'étape de sorption (absorption de l'eau : phénomène réversible).
Le grain gonfle et la viscosité augmente.

$T = T_{gel}$: les grains sont au maximum de gonflement et commencent à éclater.
L'amylose linéaire se répand dans le milieu entre les fractions de grains gonflés.

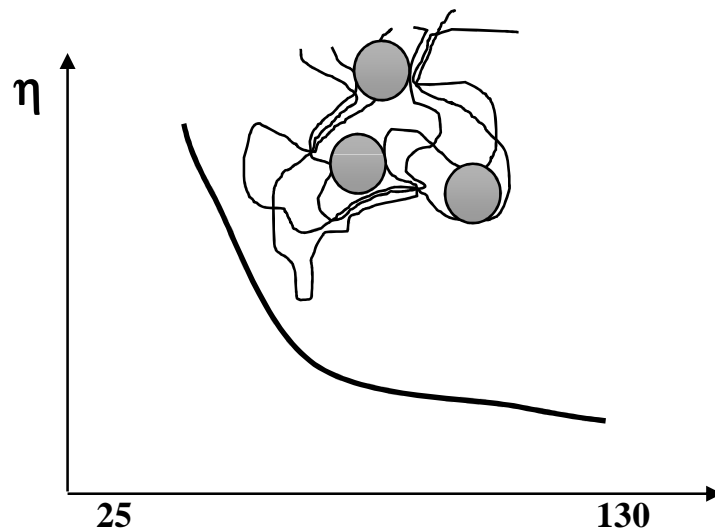


$T = T_{empesage} (> T_{gel})$:
entre T_{gel} et T_{emp} ,
l'amylopectine constituant les résidus de grains gonflés se solubilise progressivement et la fraction volumique des résidus de grains diminue.

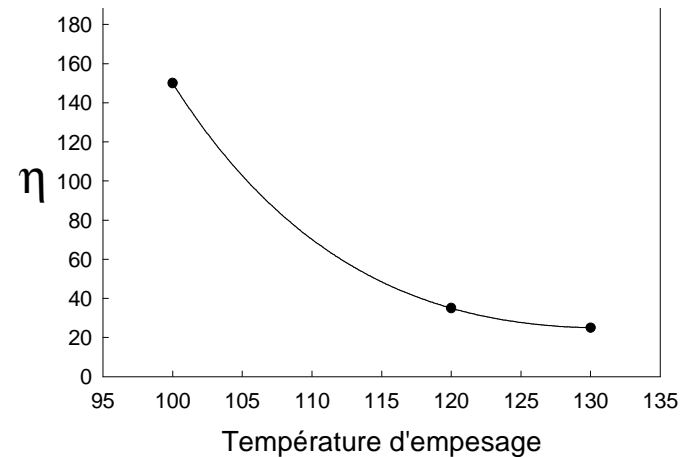
La T_{emp} est donc un paramètre important puisqu'elle fixe le volume des particules de grains d'amylopectine non encore solubilisées

Retrogradation

On refroidit le système et on obtient l'empois d'amidon



Influence de la Température d'Empesage



Applications dans la formulation

- agent liant, épaississant
- préparation instantanée de flan, sauce (ketchup),
- pâtisseries industrielles, crèmes dessert

Applications innovantes :

propriétés thermoplastiques obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'un soluté (plastifiant) sous contraintes thermomécaniques.

on obtient un mélange homogène d'amidon thermoplastique qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de la plasturgie (injection, extrusion).

Exemple :

VEGEMAT® est un nouveau matériau composite obtenu par transformation de l'ensemble des parties aériennes de maïs sans séparation ni purification de leurs constituants et sans ajout de plastiques d'origine pétrochimique.

COMPOSITION :

fibres : 40 - 50%

amidon : 30 - 40%

protéines : 5 - 10%

lipides : 2 - 4%

additifs naturels : 5 - 10%

Les pièces réalisées en VEGEMAT® ont l'avantage du bois et du carton pour leur aspect naturel, leur biodégradabilité et l'avantage des plastiques pour leur facilité de mise en œuvre.

Les granulats thermoplastiques de VEGEMAT® sont mis en forme par injection moulage avec ou sans adaptation de l'outil de production.

avantage : biodégradabilité

inconvénient : reprise en eau

II-3 Alginates

Les Alginates sont produits par les algues brunes.

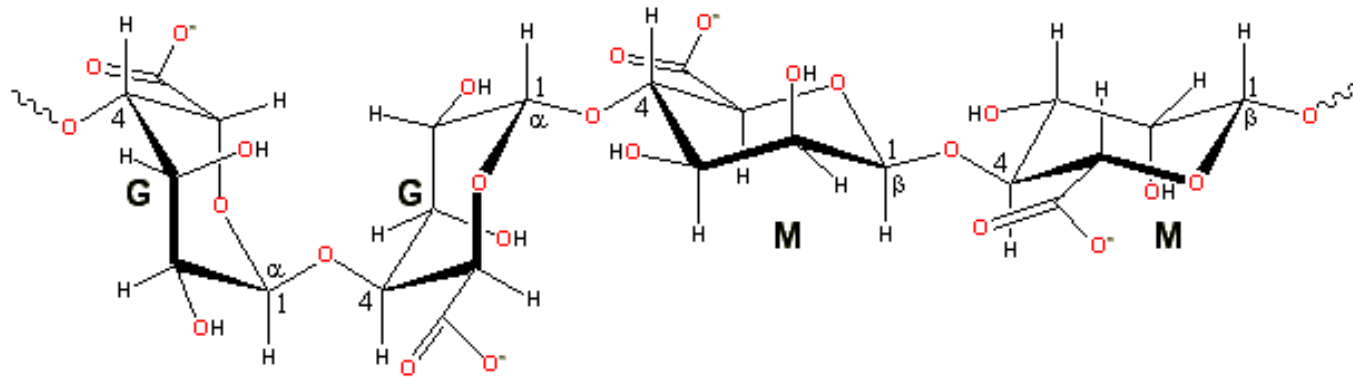
Phaeophyceae

Laminaria...

Composition : acide β D mannuronique (M) + acide α L guluronique (G)

remarque : l'acide α L guluronique est obtenu par transformation enzymatique de l'acide β D mannuronique

Les sucres sont liés en α 1-4 et β 1-4



La structure n'est toutefois pas statistique, et selon l'origine de l'algue il y a des différences

au niveau de la masse molaire (100 000 à 600 000 g/mol)

au niveau de la composition en sucre (rapport M/G)

au niveau de la répartition des sucres

Propriétés épaississantes

Lorsque les fonctions sont totalement ionisées
(groupe COOH sous forme COO⁻),

les solutions présentent un comportement visqueux,
typique de macromolécules semi – flexibles, polyelectrolyte (chargée)

- viscosité élevée
- caractère rhéofluidifiant

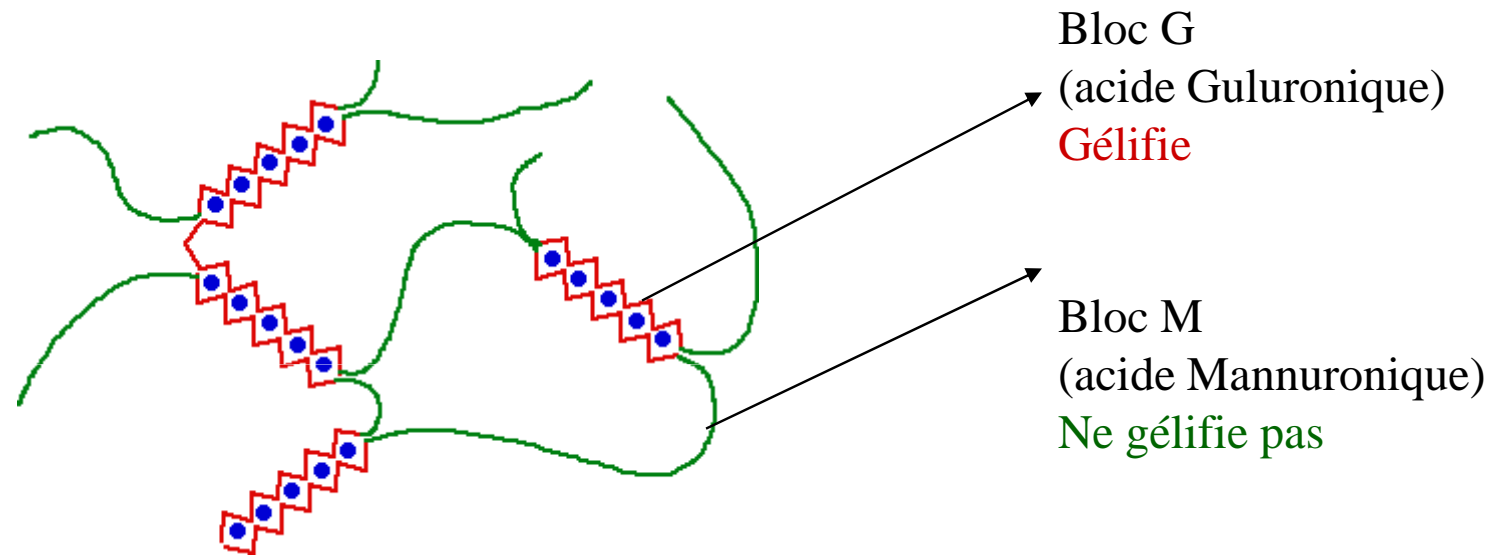
*ces 2 propriétés sont d'autant plus marquées que la
concentration et la masse molaire sont élevées*

- viscosité décroissante avec une élévation de température
(réversible).

En dessous de pH 4, il y a précipitation de l'acide alginique
(baisse de solubilité par élimination des charges).

Gélification par les ions divalents (id pectines)

La répartition des sucres M et G est très importante
car la seule présence de blocs G
permet la gélification par les cations divalents (Ca^{2+})
selon le modèle de la « boîte à œufs » (cf pectines)



Les alginates les plus gélifiants sont ceux qui sont les plus riches
en blocs homogènes d'acide guluronique.

- Si la concentration en cations divalents est trop élevée, la gélification sera trop importante, l'eau sera exclue (phénomène de synérèse) et l'alginate précipitera dans le temps.
 - A l'inverse, si la concentration du cation est insuffisante, la gélification sera incomplète. On obtiendra un épaissement de la solution dont le comportement deviendra de plus en plus pseudoplastique.

Applications :

Alimentaire

(certains bâtons de crabe!!, boulettes de viande)

bio-medical

pharmacologie....

III- Polysaccharides utilisés après modification chimique

La modification consiste à

- apporter des charges négatives plus rarement positive : polysaccharides polyelectrolyte
- greffer des chaînes grasses (alkyl) : polysaccharide amphiphile (détergents)
- fixer chimiquement les chaînes entre elles : hydrogels de polysaccharides réticulés

Le but est

- de rendre soluble le polysaccharide
- de lui conférer des propriétés particulières
 - * soit texturante
 - * soit aux interfaces
 - * soit encore de concevoir des systèmes adaptatifs
c 'est à dire qui peuvent évoluer en fonction des conditions
(hydrogels par exemple)

Exemples développés :

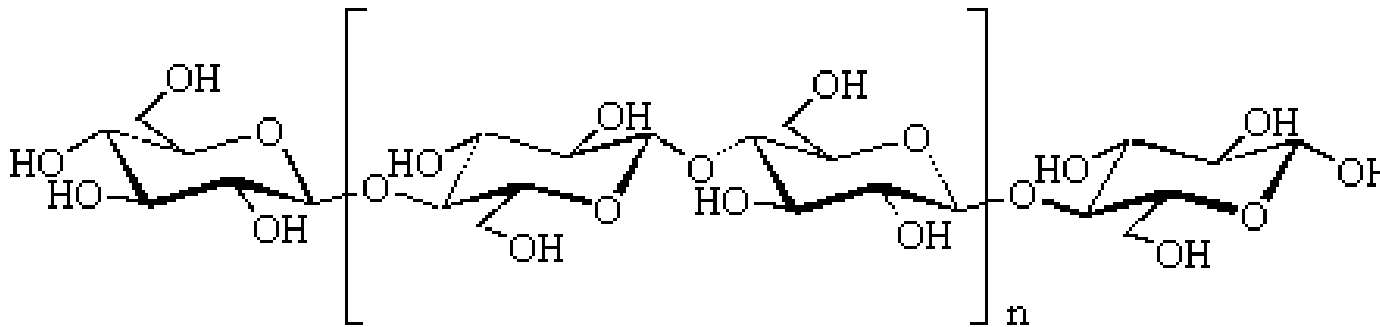
- 1- cellulose
- 2- chitine
- 3- polysaccharides associatifs
- 4- hydrogels

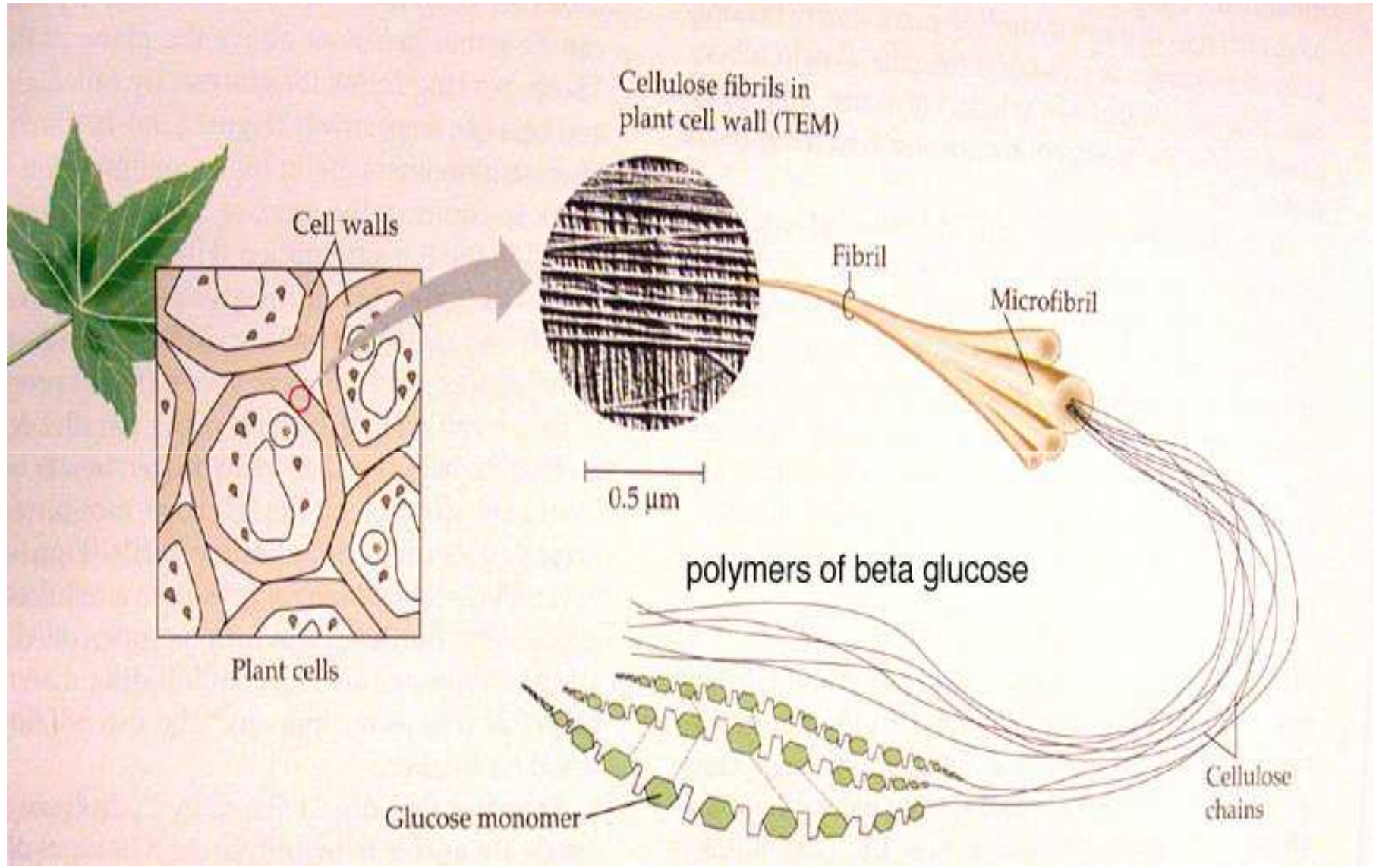
III-1 cellulose

Polymères des plus abondants dans la nature : bois , coton ... constituant de protection et de soutien dans les organismes végétaux.

Un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour.
A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an.

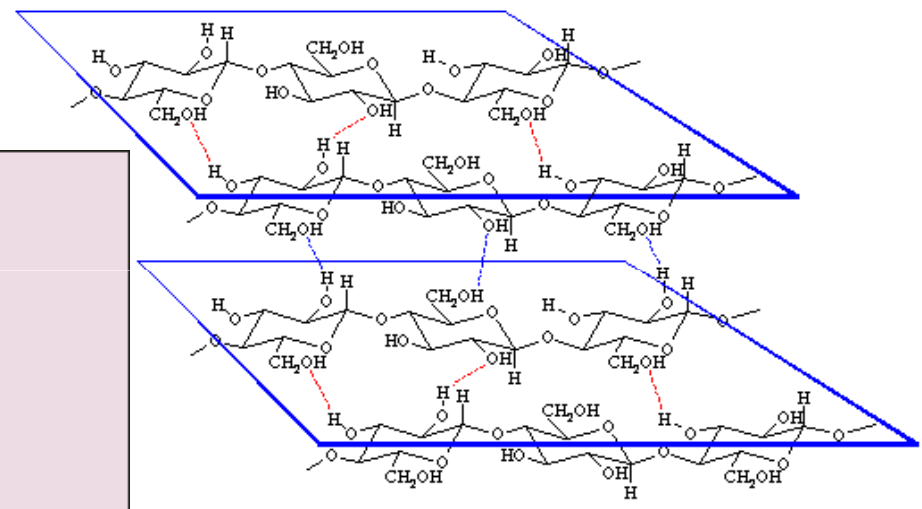
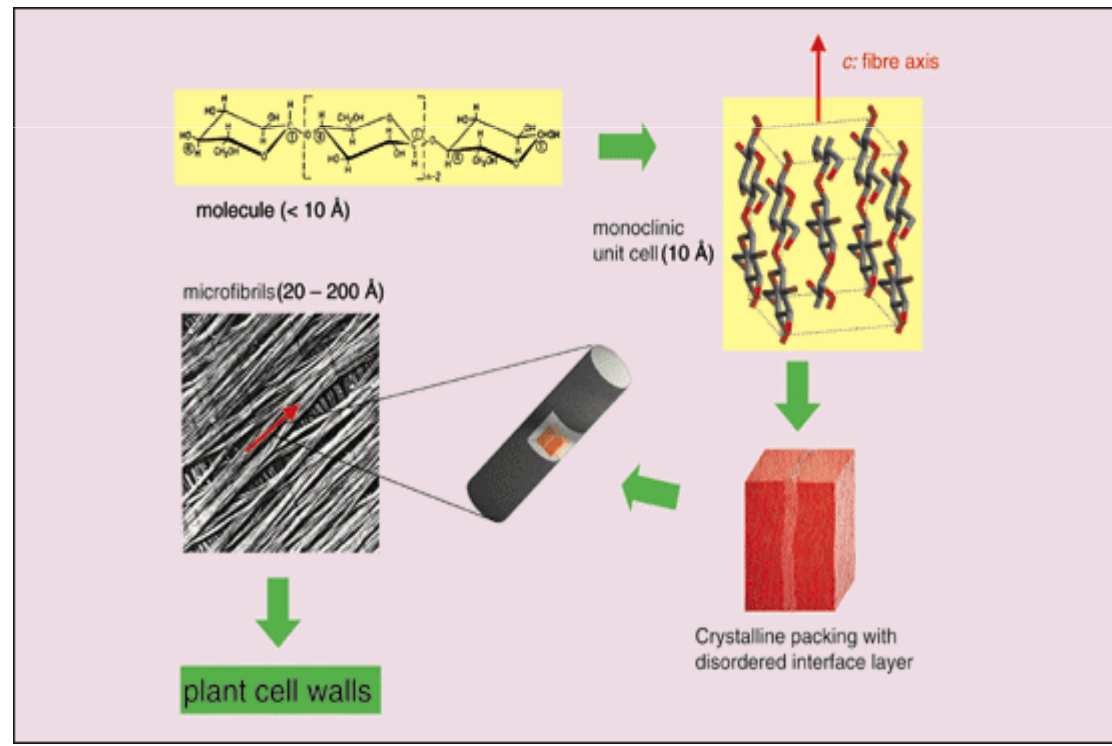
La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucose liées entre elles par une **liaison β -(1 4)**.





Sa structure à l'échelle tertiaire, incluant une structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue.

On sait toutefois que les zones cristallines, responsables de l'insolubilité dans l'eau, sont dues aux liaisons de type Hydrogène reproduites de façon très régulières entre les groupements OH des chaînes et qui empêche leur solvation par l'eau.



2 types de dérivés

- Les matériaux (esters)
 - Les épaississants hydrosolubles (ethers)
-

• **Les matériaux**

fibre de cellulose : papier et textiles. (cf cours T. N'Guyen)

En raison de sa biodégradabilité, on utilise depuis quelques temps de la cellulose moulée comme protection en emballage.



bonne résistance aux chocs et aux vibrations.
retraitement et valorisation des déchets.
simplicité d'utilisation

Quelques uns des premiers polymères synthétiques sont issus de la cellulose : nitrate de cellulose, acétate de cellulose.

Les modifications chimiques sont réalisées sur les fonctions hydroxyles (OH) du glucose (3 par ose).

nitrate de cellulose (plastifié avec du camphre donne la celluloid)
(un des 1^{er} plastique de synthèse)

cellulose (coton) + acide nitrique = nitrate de cellulose (NC).

- NC est un puissant explosif. Il remplaça pendant la première guerre mondiale la poudre comme charge explosive dans les munitions des fusils et de l'artillerie. (*fort DS*)
- Dans un but plus pacifique. matériau (thermoplastique) de substitution dans les boules de billard. (*faible DS*) ou balle de ping pong



- 1^{er} négatif de photographie (se décompose dans le temps!)
- verni ongle et guitare

acétate de cellulose

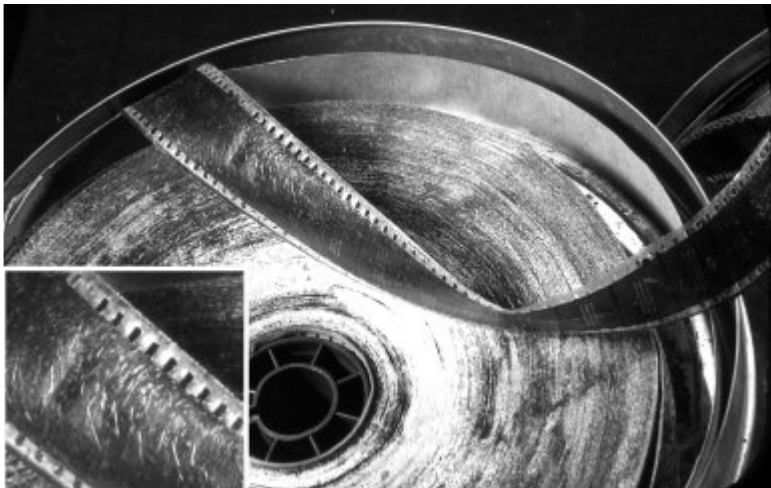
Il est obtenu par réaction de l'acide acétique sur la cellulose.

utilisé comme fibre dans des vêtements ("rayonne acétate") ainsi que dans les filtres de cigarettes.

Comme thermoplastique, l'acétate de cellulose est utilisé pour fabriquer.



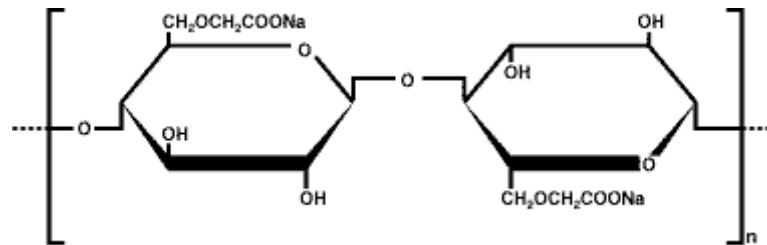
- des pellicules photos,
- des montures de lunettes,
- des revêtements de surface (peinture automobile)
- des emballages (cellophane),
- des membranes de filtration.



- **Les dérivés hydrosolubles de la cellulose (ethers)**

Les CarboxyméthylCelluloses (CMC)

réaction entre alcali-cellulose et le chloroacétate de sodium ou l'acide monochloroacétique.



DS = 0-3



si DS < 0,3

La majorité des produits commerciaux sont entre 0,65 et 0,85
Aqualon-Hercules (Alizay)

Les principales propriétés de la CMC qui déterminent son utilisation industrielle sont :

- le caractère hydrophile
- la forte viscosité en solution aqueuse
- les bonnes propriétés filmogènes
- l'innocuité
- le bon comportement comme colloïde et adhésif



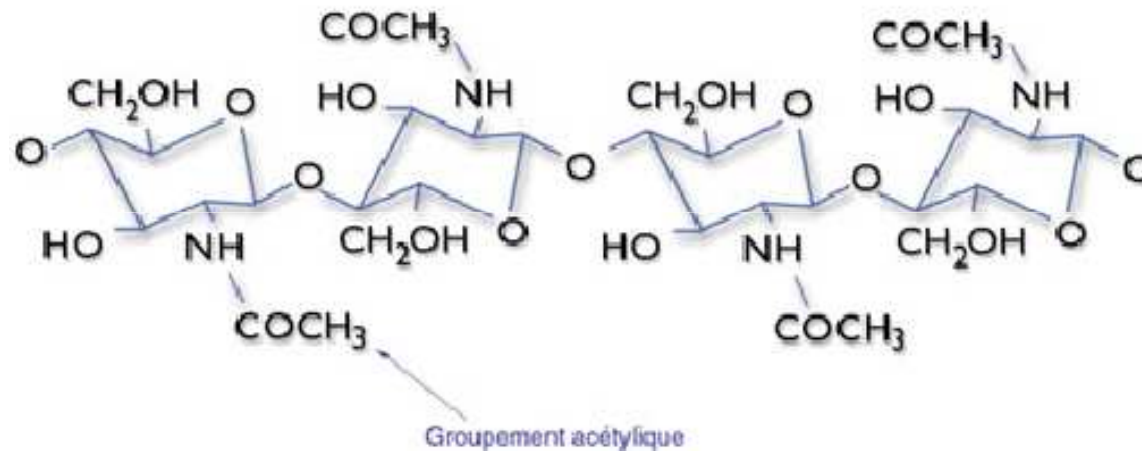
**Grand nombre de dérivés du même type (neutre ou chargés):
HEC, HPC, MC....**

Applications	Fonctions
Industrie textile	Auxiliaire de lavage, agent pour impression, épaississant, absorbant, résistance aux graisses
Industrie papetière	Amélioration de la rétention des charges, couchage
Industrie pétrolière	Boues de forage
Détergents	Suppresseur de la redéposition de la saleté
Industrie alimentaire	Lait glacé, stabilisant, concentrés lactiques, conservation des poissons et viandes en boîtes, agent gélifiant, jus de fruits, concentrés de végétaux, concentrés de boissons, farine améliorée, graisses stables, condiments solides, fabrication de pain.
Cosmétiques	Shampoings, teinture pour cheveux, lotion, pâtes dentifrice
Pharmacie	Solutions injectables, radiologie, antiacides, pilules, antiseptiques, onguents, cicatrisants, anticoagulants, hémostatiques, suspensions aqueuses, gelées pharmaceutiques
Agriculture	conditionnement de terrains, protecteur de racines, pesticides, fongicides
Construction	Retardateur de prise du ciment, agent de thixotropie

III-2 Chitine

Après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Issu de la biomasse (les carapaces de crustacés).

La chitine est constituée d'une chaîne linéaire de groupes acétylglucosamine (responsable de l'insolubilité dans l'eau)



polysaccharide de haute masse molaire,
non toxique, biodégradable.



Krill (*Euphausiidae*)

Jean-François Saint-Pierre

Le chitosane (dérivé hydrosoluble) est obtenu en enlevant suffisamment de groupes acétyle pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides dilués.



Cette opération, appelée désacétylation libère les groupes amine (NH) et confère aux chitosanes une nature "cationique" particulièrement intéressante en milieu acide (formation de NH_3^+).

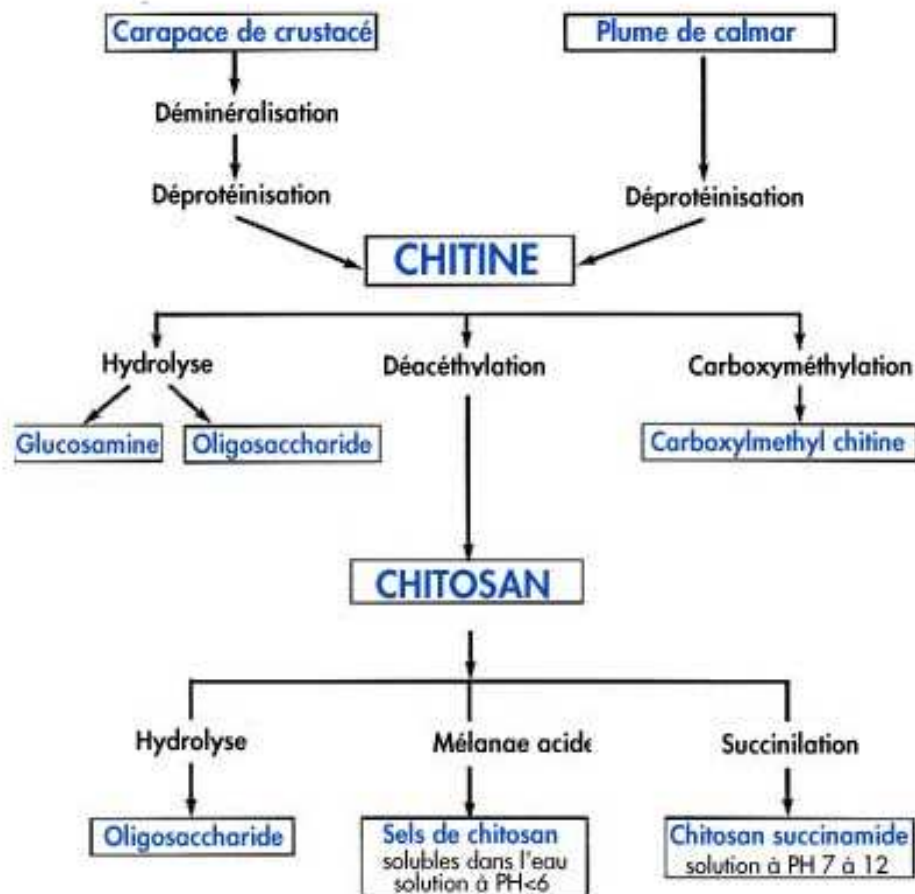


Le chitosane est donc l'un de rares polysaccharides polyelectrolite positif

Les chitosanes sont caractérisés par deux facteurs principaux :

- viscosité
- degré de déacétylation.

FABRICATION DE LA CHITINE ET DE SES DERIVES



Le contrôle de ces deux paramètres dans la méthode de fabrication permet de produire une gamme élargie de chitosanes et de produits dérivés applicables aux domaines

médical
industriel

Cosmétique

- agent hydratant particulièrement efficace.
- film protecteur à la surface de la peau

Médecine

- prometteur au niveau des propriétés bactériostatique, immunologique, antitumorale, cicatrisante, anticoagulante
- biocompatibilité avec les tissus du corps humain, les propriétés cicatrisantes (pansements)
- peau artificielle, pansements cornéens, fil de suture qui se résorbent naturellement mais réparation osseuse ou chirurgie dentaire.
- excellent support pour le transport et le relargage lent de principes actifs médicamenteux (anioniques).
- Non digéré par l'estomac : bon retardateur dans la délivrance de produits encapsulés devant arriver sans transformation dans l'intestin.

Traitement de l'eau

- chitine et dérivés présentant deux intérêts majeurs pour l'industrie et la protection de la nature : ce sont des agents de chélation et des piègeurs de métaux lourds remarquables.

Agriculture

chitosanes et dérivés ont des propriétés phytosanitaires et antifongiques. Ils déclenchent chez les plantes des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires.

IV-3-Polysaccharides associatifs

Caractère ambivalent :

- polysaccharide hydrophile (de sucres neutres ou chargés)
- greffage de chaînes grasses (le plus souvent alkyl $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$)

- greffage sur fonction alcool
- greffage sur fonction carboxylique

par une liaison éther (halogénure, époxyde)
par une liaison ester (chlorure d'acide)
par une liaison uréthane (isocyanate)

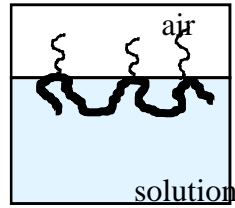
par une liaison ester (halogénure)
par une liaison amide (amine)

COMPORTEMENT EN SOLUTION AQUEUSE

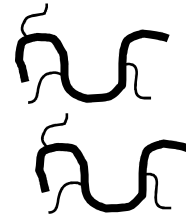
Les chaînons apolaires ne présentent aucune affinité avec l'eau et sont même rejetés par les molécules d'eau (thermodynamique).

Pour minimiser leur énergie libre, les greffons apolaires ont deux possibilités

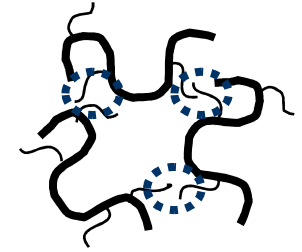
- s'adsorber à l'interface eau/air



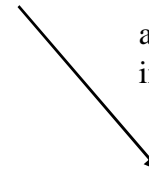
- former des associations hydrophobes entre chaînons apolaires



associations
intermoléculaires



associations
intramoléculaires



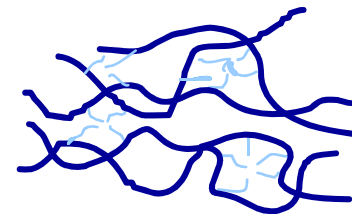
Pour un polymère donné, il y a compétition entre ces deux types d'interactions en fonction de la concentration en polymère.



*Associations
intramoléculaires*



Agrégats

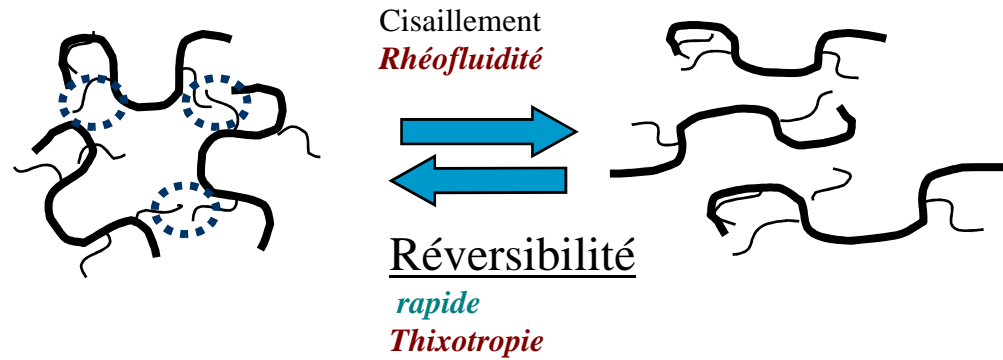


*Associations intermoléculaires
Structure 3D*

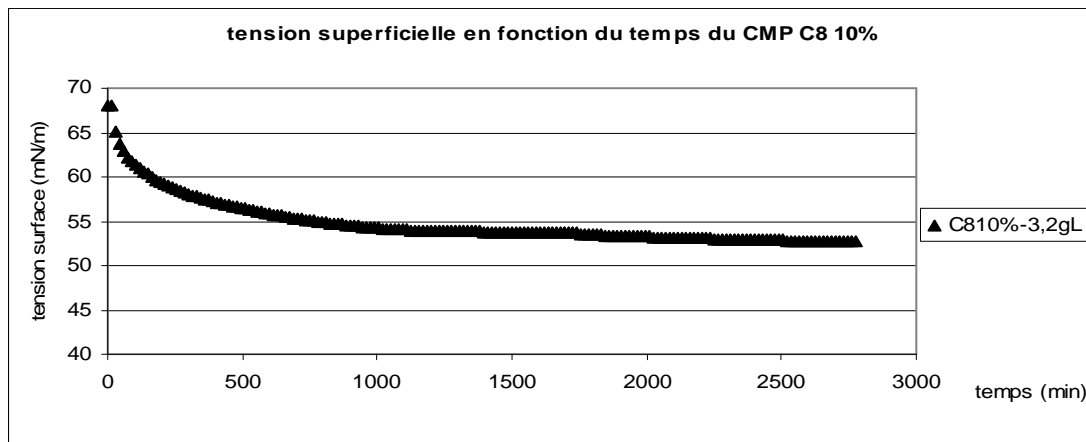


Concentration en polymère

Réversibilité des propriétés rhéologiques en régime plus concentré



Propriétés aux interfaces



Applications :

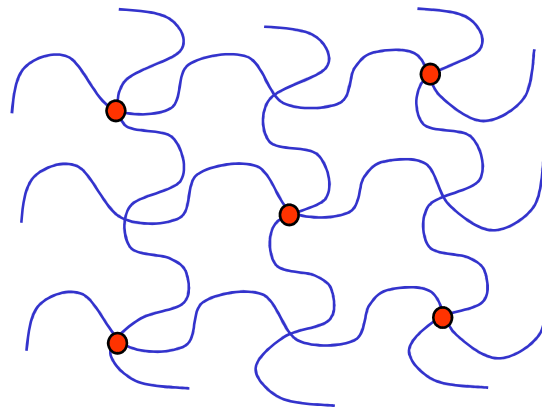
- **Texturant peintures, cosmétiques, papier, travaux publics, récupération du pétrole**
- **émulsifiants**
- **anti-pollution**

IV-4 Réticulation chimique : hydrogels et superabsorbant

Réticulation = réseau tridimensionnel en créant des jonctions entre les chaînes macromoléculaires.

Les propriétés du réseau formé dépendent

- du polymère (rigidité, présence de charges...)
- de l'agent réticulant (longueur, réactivité, présence de charges...)
- du rapport [réticulant]/[polymère]



2 paramètres caractéristiques

- La densité de réticulation
- Le pouvoir de gonflement

Ces 2 paramètres varient inversement proportionnel

Superabsorbant



application



Neige artificielle



La réticulation peut être

- chimique (liaisons covalentes [irréversible])
- physique (interactions ioniques [réversible] déjà évoquée)

trois applications principales décrivant à chaque fois un système polysaccharide/agent réticulant.

Texturation

Hydrogels à séquestration et libération contrôlée

Superabsorbant

Exemple des super absorbants

- Classiquement à base de polyacrylates faiblement réticulé (synthétiques)
- Plus récemment à base de polysaccharides ou de leurs dérivés (considérations à la fois écologiques et économiques) qui permettent grâce à l'abondance des fonctions OH et/ou COOH une grande variété de réactions de réticulation.

CAHIER DES CHARGES D'UN SUPERABSORBANT

- 1) gonflement $> 500\text{g/g}$ dans l'eau pure
- 2) comportement à la salinité
- 3) cinétique de gonflement $< 5\text{min}$
- 4) tenue mécanique

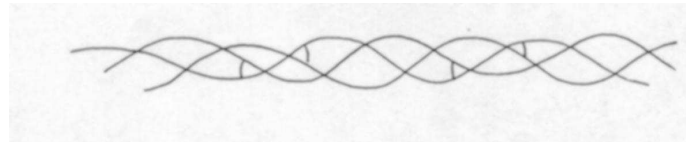
Autres macromolécules naturelles : Protéines

La gélatine

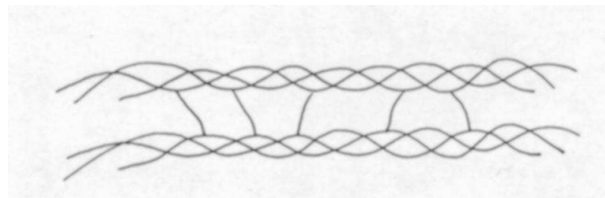
Substance protéinique incolore, inodore et sans saveur, extraite des os et des peaux des ovins et porcins, disponible sous la forme d'une poudre ou de feuilles translucides.

Obtenu à partir du collagène (insoluble dans l'eau).

Tropocollagène : unité de base constituée de 3 brins protéiniques arrangés en triple hélice stabilisés par des liaisons intramoléculaires.



Collagène : constitué des brins rigides de tropocollagène associés entre eux (liaisons intermoléculaires).



Propriétés mécaniques remarquables
(charpente des tissus conjonctifs de la peau et des os des animaux).

• *Composition en Acides aminés
majoritaires :*

proline alanine arginine acide glutamique

La gélatine (soluble) est obtenue
par transformation du collagène (insoluble).
Pour cela, il existe deux traitements possibles
pour rompre les liaisons intra et intermoléculaires
(plus ou moins totalement) :

Traitement basique

Traitement acide

Ces procédés peuvent conduire
à plusieurs gélatines selon
les ruptures des liaisons



Dans de l'eau, la gélatine se gonfle,
puis, chauffée, se dissout et forme une solution colloïdale de type sol.

En refroidissant, elle devient visqueuse, puis forme un gel.

Ce changement est **réversible** si la gélatine est réchauffée.

60% de la gélatine est employée dans l'industrie alimentaire



Autres applications : galénique



photographie



les soupçons à propos du prion de l'ESB ?

Depuis la loi européenne de 1999 ré-évaluée en 2000,
des traitements acides ou alcalins permettent de lever les risques

origine couennes de porcs
traitement bain acide 8 heures

os de bovins (pays musulmans)
traitement chaux 2 mois pH 12

**Recherches en cours
sur des gélatines de poisson**

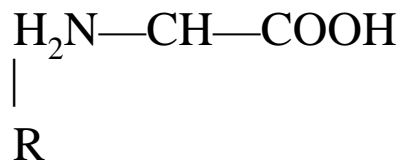
**Mais les propriétés sont sensiblement différentes
De celles de la gélatine porcine ou bovine**

Les autres protéines :

Indispensable au vivant :

- la survie de chacune des cellules,
- organisation et du fonctionnement des millions de cellules...

Les protéines sont constituées à partir d'une même unité primaire : les acides aminés (AA).



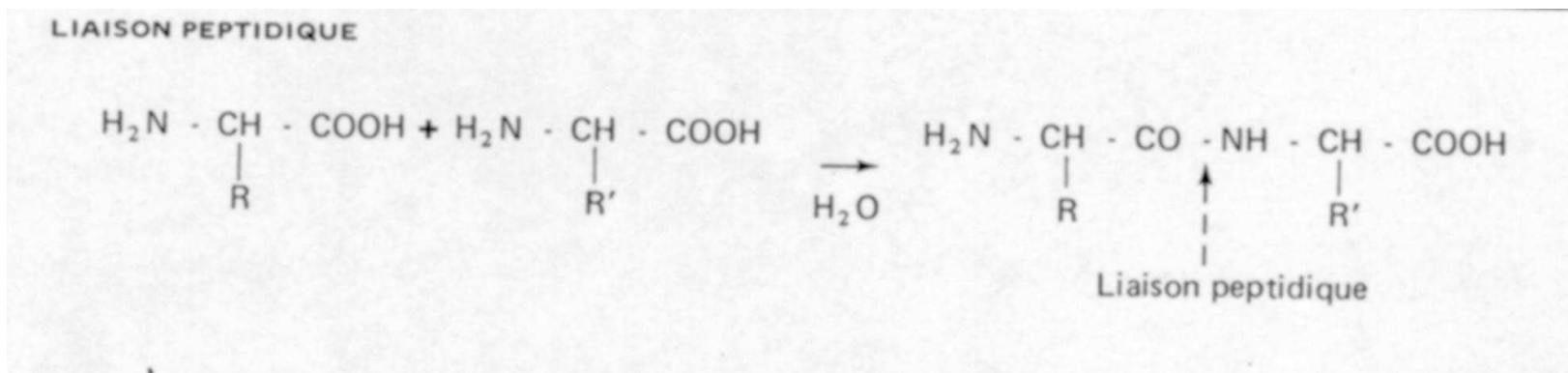
En tout, il existe 20 acides aminés constitutifs des protéines.

structure primaire de la protéine :

agencement des AA.

2 AA forment une liaison peptidique par condensation

en reliant le groupement carboxyle de l'un avec le groupement amine de l'autre.



Caractère amphotère :

présence de charges positives et négatives

présence de fonctions amines $\text{NH}_2 \Rightarrow \text{NH}_3^+$

extrémité de la protéine

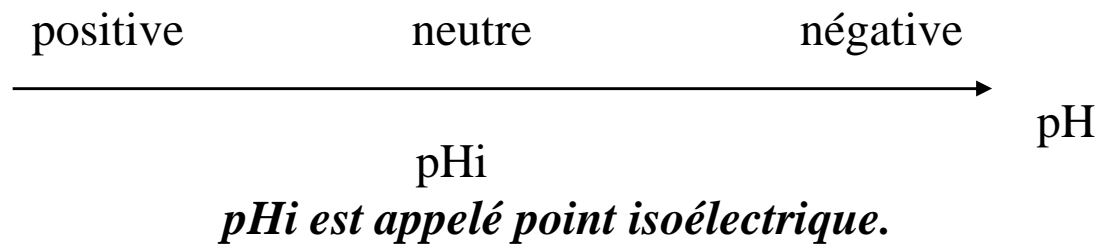
arginine, histidine et lysine

présence de fonctions acides $\text{COOH} \Rightarrow \text{COO}^-$

extrémité de la protéine

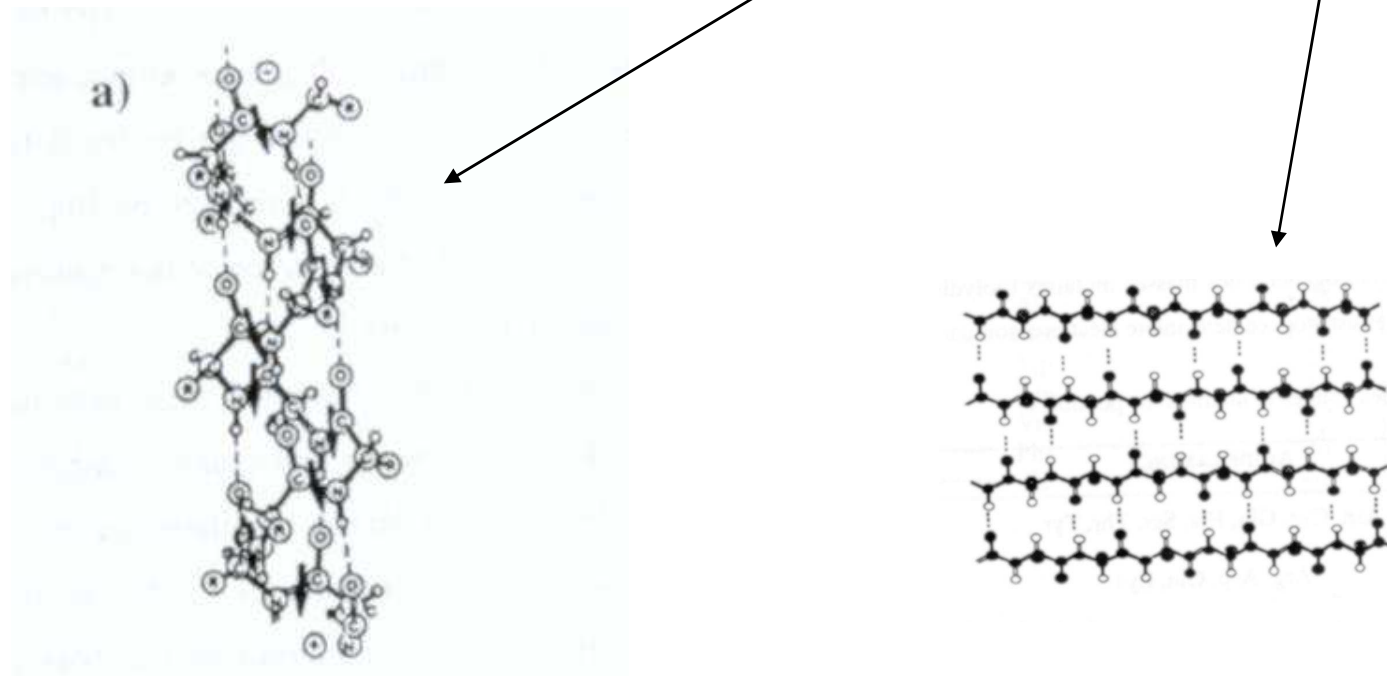
acide aspartique et acide glutamique

En fonction du pH, la protéine sera globalement positive, négative ou neutre.



structure secondaire : certains segments de la structure primaire se replient sur eux-mêmes de manière répétitive en formant des motifs.

Cette conformation est due à des liaisons hydrogènes situées à intervalles réguliers le long de la protéine. On retrouve deux principaux motifs : les hélices α (a) et les feuillets β (b).



La présence de groupements latéraux R très volumineux perturbent les arrangements ordonnés (hélice α ou feuillet β) et donnent une structure de pelote statistique ou globulaire.

structure tertiaire : (tridimensionnelle), due aux interactions entre deux acides aminés distants,

structure quaternaire : formée par la combinaison de plusieurs unités protéiques semblables.

Ces interactions sont de différents types
interactions hydrogènes
interactions ioniques
interactions hydrophobes
interactions de van der Waals

La présence ou non de ces interactions de faibles niveaux d'énergie va dépendre de la nature des acides aminés et de leurs emplacements le long de la chaîne.

* acide aminé polaire non ionisé : interaction hydrogène (8 à 40 kJ/mol)

* acide aminé polaire ionisé : interaction ionique (20 à 80 kJ/mol)

* acide aminé apolaire : interaction de van der Waals (0,1 à 0,3 kJ/mol)

Cela donne pour les différents acides aminés le tableau suivant :

GROUPE	ACIDES AMINES	INTERACTION
Acides aminés polaires non ionisés	Asn, Cys, Gln, His, Ser, Thr, Tyr	Liaisons hydrogène
Acides aminés polaires ionisés	Arg, Asp, Glu, Lys	Interactions ioniques
Acides aminés apolaires	Ala, Gly, Ile, Leu, Met, Phe, Pro, Trp, Val	Forces de van der Waals

ACIDE AMINE	HYDROPHOBICITE RELATIVE	
Arg	+176	↑ P O L A I R E S
Lys	+110	
Asp	+72	
Gln	+69	
Asn	+64	
Glu	+62	
His	+40	
Ser	+26	
Thr	+18	
Pro	+7	
Tyr	-2	A P O L A I R E S
Cys	-4	
Gly	-16	
Ala	-25	
Met	-26	
Trp	-37	
Leu	-53	
Val	-54	
Phe	-61	
Ile	-73	

Classement selon la balance Hydrophile/lipophile
Balance HLB

Les matériaux à base de protéines

Un grand nombre de protéines d'origine végétale ou animale a été étudié en tant que matière première pour la formation de nouveaux matériaux biodegradables.

Les propriétés recherchées sont un compromis entre

- propriétés fonctionnelles,
- caractère biodégradable,
- influence de l'humidité...

La mise en œuvre

On part d'une structure initiale déjà plus ou moins ordonnée.

Par conséquent la mise en œuvre de films protéiques nécessite les étapes suivantes :

- 1/ rupture des liaisons intermoléculaires de faible énergie stabilisant les systèmes à l'état natif
- 2/ réarrangement des protéines
- 3/ formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par de nouvelles interactions ou liaisons (après élimination de l'agent dénaturant).

Deux voies technologiques sont possibles

voie humide ou voie solvant ou casting ou coulée continue

voie sèche ou thermoplastique

La voie humide est très bien maîtrisée à l'échelle du laboratoire mais son industrialisation n'est pas aisée.

Le choix du solvant est imposé par la nature des diverses interactions à rompre pour pouvoir solubiliser la protéine.

Les solvants utilisés sont généralement à base d'eau et/ou d'éthanol (exceptionnellement acétone) auxquels il est ajouté :

des agents dissociants

des acides ou des bases (ajuster le pH)

des électrolytes (contrôler la force ionique).

La formation du film est obtenue par précipitation sous l'effet

- de modification du système solvant (modification de polarité ou de pH, addition d'électrolyte
- de traitements thermiques
- de l'élimination du solvant.

la voie sèche met à profit le caractère thermoplastique des protéines (comme certains polymères de synthèse).

Passage de l'état vitreux (rigide) à l'état caoutchoutique (élastique) à une température appelée température de transition vitreuse T_v ou T_g .

Au delà de la T_v , les protéines sont à l'état « fondu ». Il est alors possible de les mettre en forme comme pour des polymères synthétiques thermoplastiques.

Le caractère plus ou moins hydrophile entraîne une très grande dépendance avec le taux d'humidité.

Pour améliorer les propriétés finales du matériau,

1/ ajout de plastifiant

(petite molécule faiblement volatile ex glycérol, sorbitol...)

effet de déstructuration légère du réseau tridimensionnel
diminution de la résistance, rigidité et propriétés barrières
augmentation de la flexibilité et de l'élongation.

2/ modification chimique

en augmentant l'hydrophobie, on diminue la sensibilité vis à vis de l'humidité.

3/ réticulation

elle favorise la résistance à l'eau, la cohésion,
la rigidité, la résistance mécanique
et les propriétés barrières au détriment des propriétés optiques.

Quelques exemples

zéine de maïs

(protéine riche en acides aminés apolaires)

soluble en solvant organique ou dispersion aqueuse

- formation de films ou enrobage pour la conservation des aliments
- barrière à la vapeur d'eau, au dioxygène
- additif à l'amidon ou pelliculage (même raison)

problème : goût et coloration

gluten de blé

ressemble globalement à la zéine de maïs
utilisation similaire
moins de problème de goût et de coloration
mais problème d'allergie

protéines de soja

(riche en acides aminés polaire)
bonne solubilité dans l'eau

grande utilisation en Asie
fabrication de films ou de sachets hydrosolubles
pour rendre non hydrosoluble : réticulation
film pour conservation d'aliments