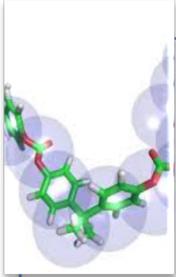


HMCH388: Revêtements polymères

2018-2019

Sébastien CLEMENT
Institut Charles Gerhardt
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier Cedex
sebastien.clement1@umontpellier.fr



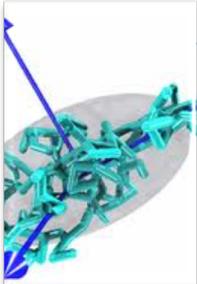
Chap. 1

- Généralités



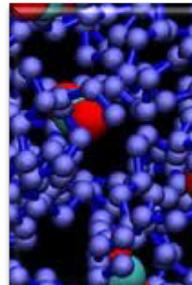
Chap. 2

- Constituants des formulations



Chap. 3

- Principes de base dans la conception de la formulation



Chap. 4

- Aspects industriels de la fabrication
- Mise en œuvre des revêtements

Généralités

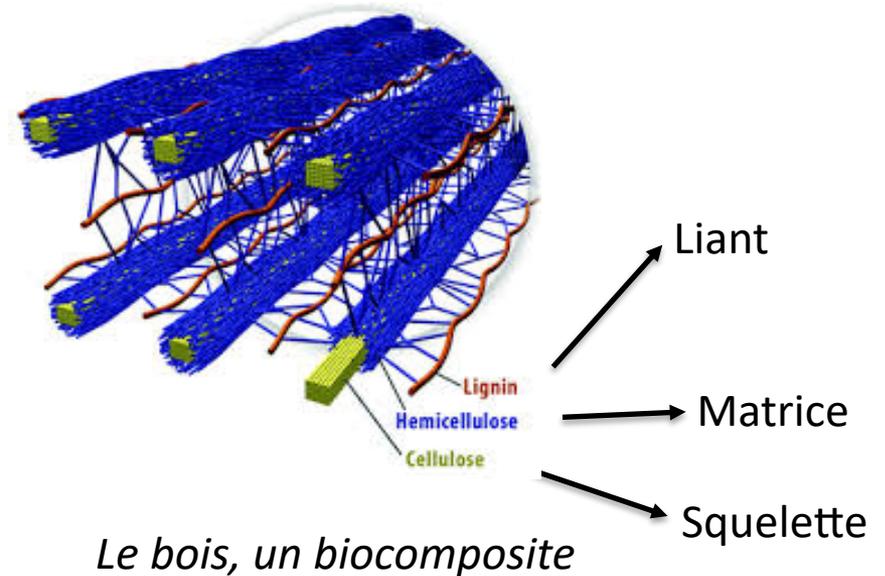
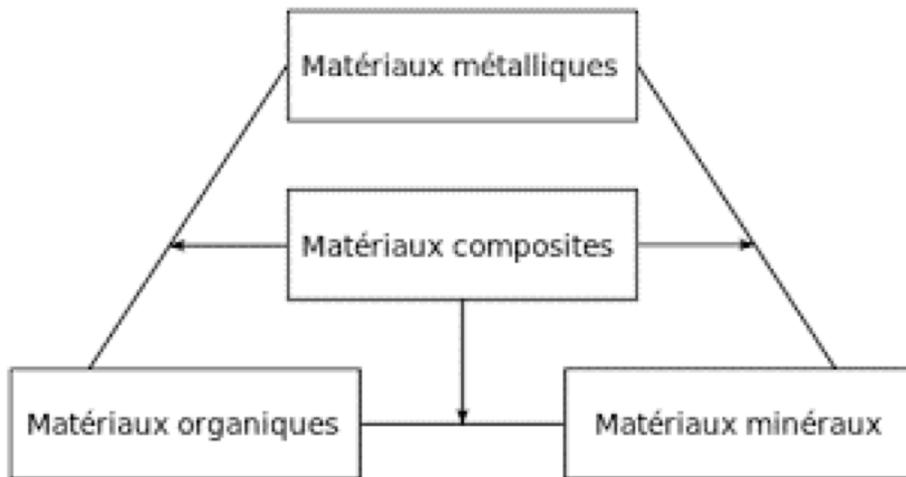
- 1.1 Les revêtements**
- 1.2 Les polymères**
- 1.3 Les milieux dispersés**
- 1.4 Comportement rhéologique**

Qu'est-ce qu'un matériau ?

Qu'est-ce qu'un matériau ?

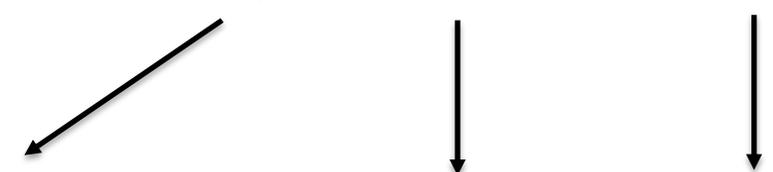
Le terme de **matériau** est utilisé pour désigner une matière, d'origine naturelle ou artificielle, et employée par l'Homme pour fabriquer des objets

Matériau = Matière + fonction



Définition

Film mince et superficiel d'un **matériau** (inorganique, métallique, *polymère*) déposé sur un support solide pour en améliorer ses propriétés (mécaniques, esthétiques, fonctionnelles)



Dureté
Résistance

Brillance
Transparence

Mouillabilité
Conductivité
électrique

Films minces de polymères

non supporté



supporté



➔ Revêtements polymères

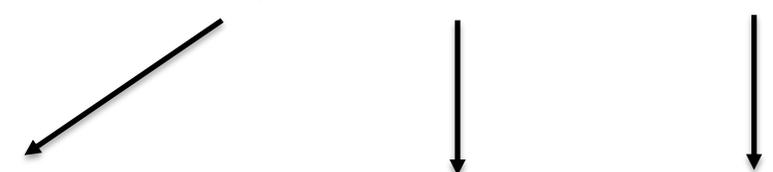
interfacial



➔ Introduction : voir **partie 1** cours O. Giani

Définition

Film mince et superficiel d'un **matériau** (inorganique, métallique, *polymère*) déposé sur un support solide pour en améliorer ses propriétés (mécaniques, esthétiques, fonctionnelles)



Dureté
Résistance

Brillance
Transparence

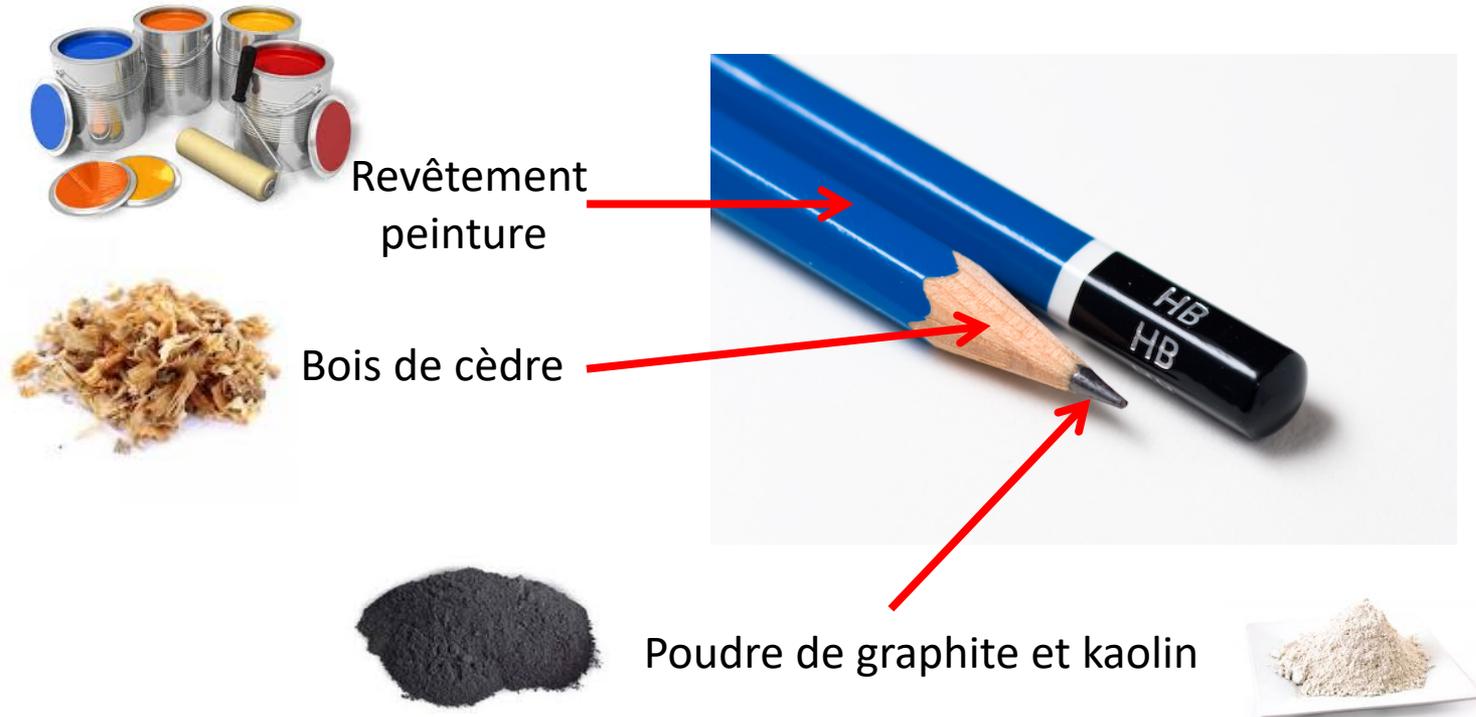
Mouillabilité
Conductivité
électrique

Support solide:

- Revêtement inorganique: métal, polymère
- Revêtement métallique: métal, inorganique, polymère
- Revêtement polymère: presque tous les substrats

Source: *Polymer coatings, Gijsbertus de With, 2018, Wiley-VCH*

Revêtement sur composite

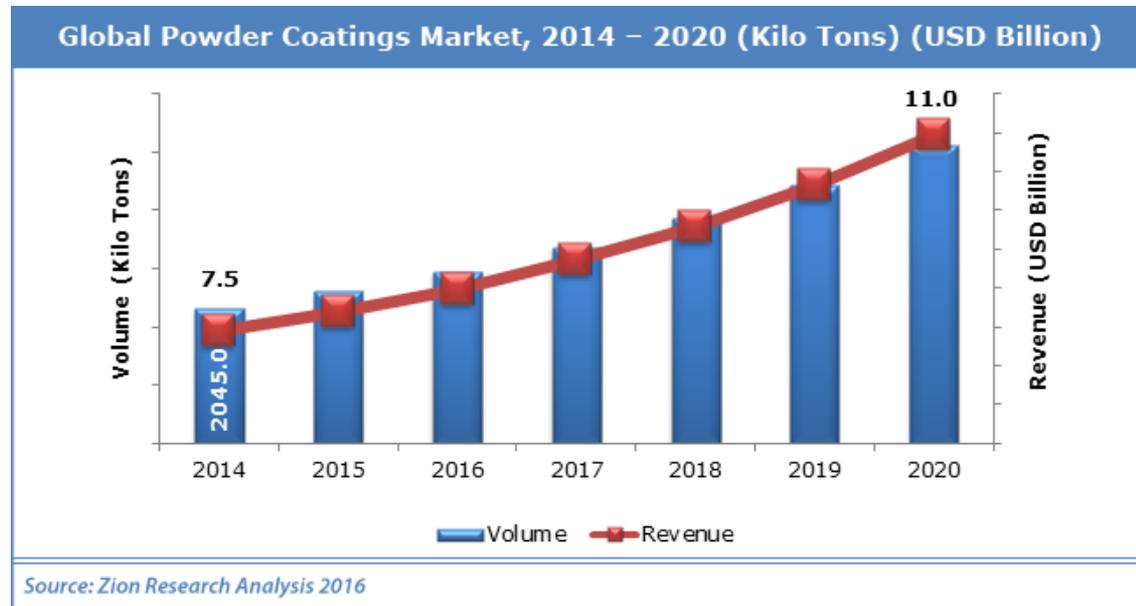
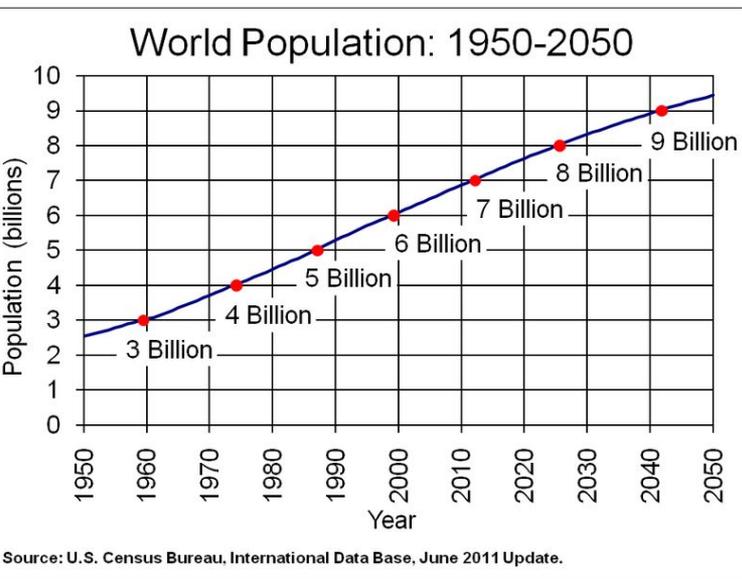


Fabrication d'un crayon: https://www.youtube.com/watch?v=bf1slX6_Z3M

Importance des revêtements

Demande globale: $61,3 \times 10^9$ € (2016) → $87,6 \times 10^9$ € (2022)
Région Asie-Pacifique ($\approx 47\%$), Europe ($\approx 21\%$)

Croissance annuelle: 6,1% entre 2016 et 2022



Argent dépensé par personne pour les revêtements: 17 €/an

Quantité de polymères

POLYMÈRES PURS (OU PRESQUE)



Ex. : colles et adhésifs

➡ voir **partie 1** cours O. Giani

POLYMÈRES CHARGÉS

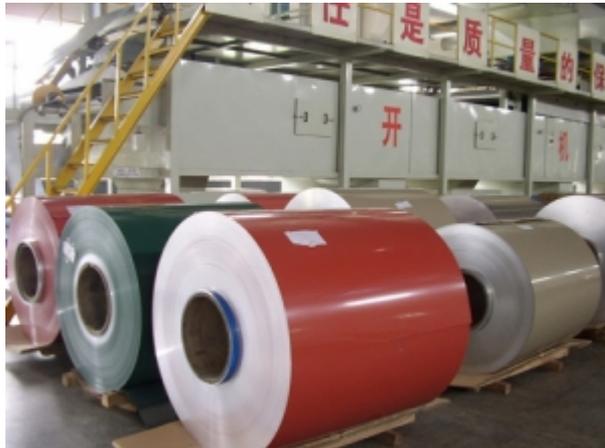


Réunion de famille, F. Bazille

Ex. : peintures

Diversité des supports

Aluminium

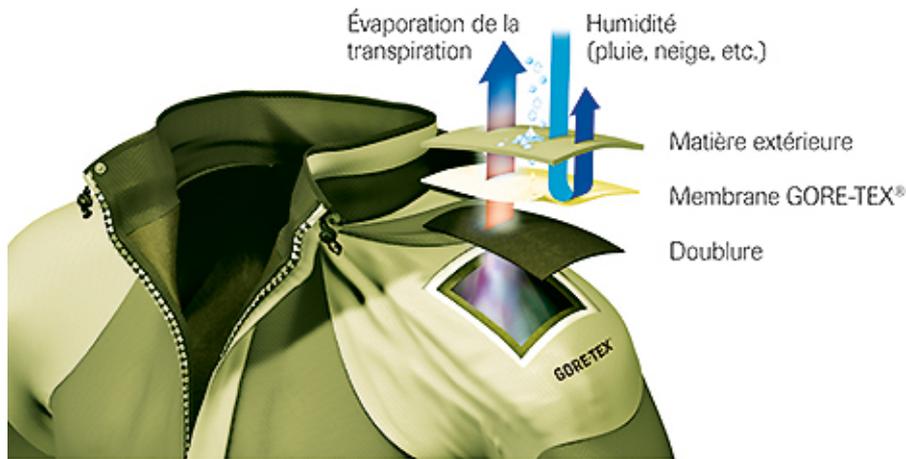


« coil coating »

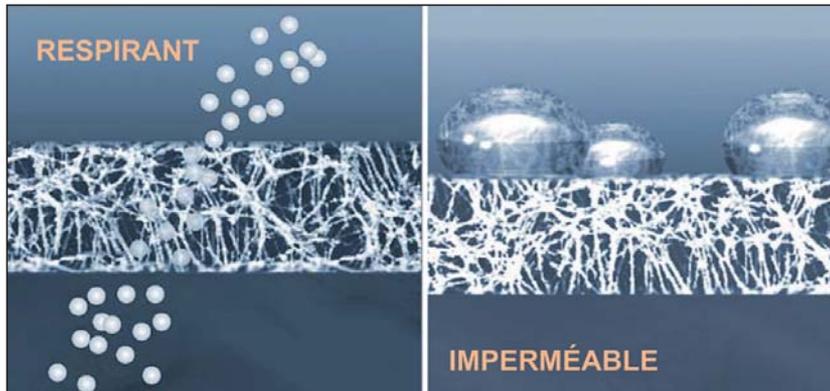


Diversité des supports

Textile



Papier



1.1. Les revêtements

Vernis



Rouge à lèvres



1.1. Les revêtements

Électronique



Bâtiment



Les polymères

Qui est-ce?



Les polymères

Qui est-ce?



Les polymères

Qui est-ce?



Les polymères

Un peu d'histoire

Herman Staudinger

Père de la chimie
macromoléculaire



Prix Nobel de
Chimie 1953

Né le 23 mars 1881 à Worms
(Empire allemand)

Mort le 8 septembre 1965 (à 84
ans) à Fribourg-en-Brisgau
Allemagne)

Diplômé à Halle en 1903.

Depuis 1920 il a écrit environ
500 articles sur les composés
macromoléculaires, environ 120
sur la cellulose, et environ 50
sur le caoutchouc et l'isoprène.

En opposition aux idées courantes, Staudinger proposa en 1920 que le caoutchouc est une longue chaîne de courtes unités répétées reliées par des liaisons covalentes, et de même pour d'autres substances de masses molaires élevées, telles que l'amidon, la cellulose et les protéines.

Les polymères

Un peu d'histoire



Les polymères

Un peu d'histoire

Wallace Hume Carothers

Un des pionniers de la chimie
macromoléculaire



Né le 27 avril 1896 à Burlington
(Iowa, USA)

Mort le 29 avril 1937 (à 41 ans) à
Philadelphie (Allemagne)

Diplômé de l'Université d'Illinois en
1924.

Instructeur en chimie organique à
l'université de l'Illinois de 1924 à
1926 et à l'université Harvard de
1926 à 1928

Recruté par Du Pont de Nemours en
1928

À partir de recherches fondamentales sur les hauts polymères et les processus de polymérisation, il réussit deux percées considérables. D'abord en 1932, le travail de son service conduit à la prise d'un brevet pour le Néoprène, caoutchouc synthétique doté d'excellentes qualités de résistance à la chaleur, à la lumière et à la plupart des solvants. Puis, en 1935, Carothers obtient le Nylon, polyamide à partir duquel il produit des fibres élastiques et résistantes bien adaptées au tissage.

Les polymères

Un peu d'histoire

TABLE 1.3 Nobel Prize Winners for Their Work with Synthetic Polymers

Scientist(s)	Year	Area
Herman Staudinger	1953	Polymer hypothesis
Karl Ziegler and Giulio Natta	1963	Stereoregulation of polymer structure
Paul Flory	1974	Organization of polymer chains
Bruce Merrifield	1984	Synthesis on a solid matrix
Pierre de Gennes	1991	Polymer structure and control at interfaces
A. J. Heeger, Alan MacDiarmid, and H. Shirakawa	2000	Conductive polymers
Y. Chauvin, R. H. Grubbs, and R.R. Schrock	2005	Metathesis
R. Heck, E. Negishi, and A. Suzuki	2010	Palladium-catalyzed cross-coupling reactions

Les polymères

Qu'est-ce qu'un polymère ?

Les polymères

Définitions:

Polymère = « poly » (plusieurs), « meros » (partie) ou macromolécule

Un système formé par un ensemble de **macromolécules**, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'*unités répétitives* plus communément appelés *unités* (ou *motifs*) *monomères*.



POLYMERE = macromolécule constituée par la répétition d'une même unité structurale (homo polymère)

MONOMERE = molécule de faible masse moléculaire, capable de s'enchaîner (via des liaisons covalentes) pour former des molécules géantes.

1.2. Les polymères

Les polymères

Family name	Linkage	Family name	Linkage
Polyamide	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyvinyl	—C—C—
Polyester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	Polyanhydride	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$
Polyurethane	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$	Polyurea	$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$
Polyether	—O—	Polycarbonate	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$
Polysiloxane	—O—Si—	Polyphosphate ester	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—O—R—}$ OR
Polysulfide	—S—R—	Polysulfones	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}$ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}$

Principales familles de polymères

1.2. Les polymères

Les polymères

Degré de polymérisation : D.P. = nombre de motifs monomères rencontrés par chaîne.

Masse moléculaire = (D.P. x M.M.) + masse moléculaire des bouts de chaîne où M.M. = masse de l'unité structurale

Mais :

Polymérisation (aussi bien par étapes ou en chaîne) est une succession d'évènements purement statistiques

(même si vitesse de polymérisation est identique pour toutes les chaînes en croissance, les étapes d'amorçage et de terminaison ne se déroulent pas forcément au même instant).



Pas de formation polymère unique
mais

Distribution de chaînes macromoléculaires
de longueur différente

~~D.P.~~



$\overline{\text{D.P.}}$

Degré de polymérisation
Moyen !

1.2. Les polymères

Les polymères

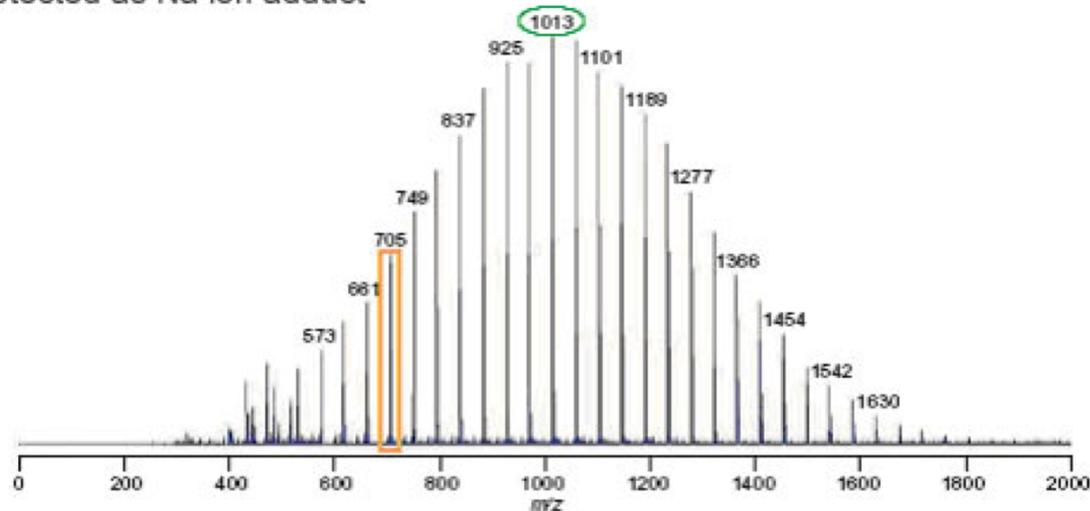
Un échantillon polymère = mélange de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur

- distribution des longueurs de chaîne et des masses molaires
- masses molaires moyennes

Polyethylene Oxide (PEO) Cetyl Ether



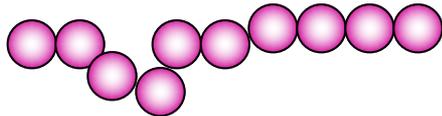
- Mass of PEO Repeating Unit: 44 Da
- Detected as Na ion adduct



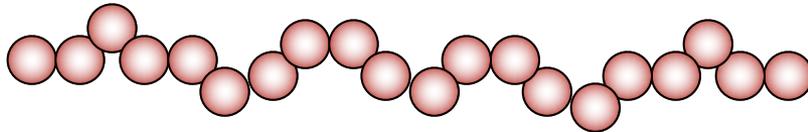
Mass Spectrum of Polyethylene Oxide (PEO) Cetyl Ether

Les polymères

On considère un mélange de chaînes de longueurs différentes, $X_1 = 10$; $X_2 = 20$
On suppose une unité de répétition de masse $m_0 = 100$ g/mol



$$X_1 = 10, M_1 = 1000$$

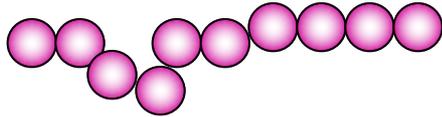


$$X_2 = 20, M_2 = 2000$$

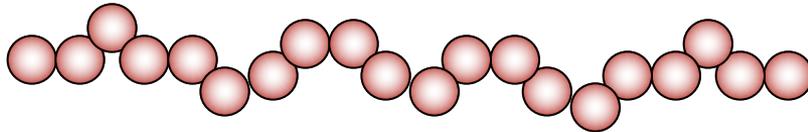
Soit un mélange de une mole de chaque polymère

- Quelles seront les valeurs moyennes mesurées si l'on considère
- la proportion en nombre de chaînes dans l'échantillon ?
 - la proportion en masse des chaînes dans l'échantillon ?

Masse molaire moyenne en nombre



$$M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$

Le nombre de chaînes : $1 + 1 = 2$ moles

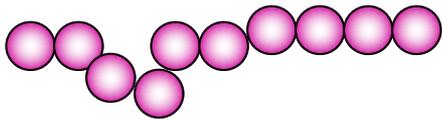
La masse de l'échantillon : $1000 + 2000 = 3000$ g/mol

On définit une masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n = \frac{3000}{2} = 1500$ g/mol

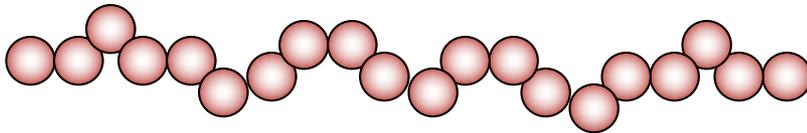
De façon générale, \overline{M}_n est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de chaînes :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale}}{\text{nombre de chaînes}}$$

Degré de polymérisation moyen en nombre



$$X_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$

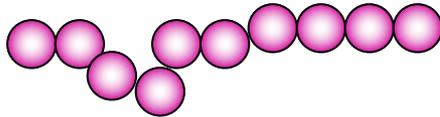


$$X_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$

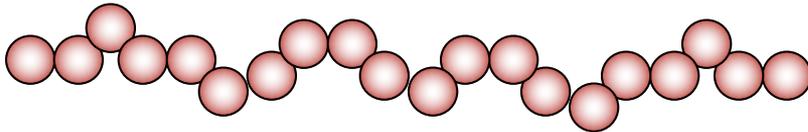
$$\overline{X}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomères dans les chaînes}}{\text{nombre de chaînes}}$$

$$\overline{M}_n = m_0 \times \overline{X}_n$$

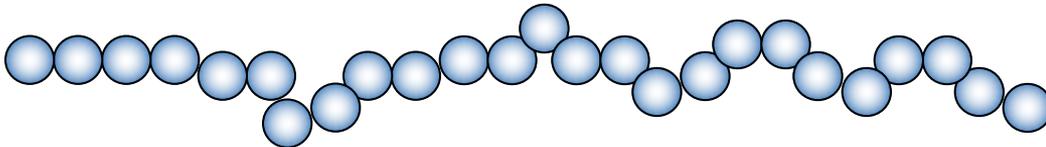
Extension au cas général



$$X_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$X_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$



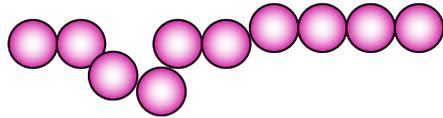
$$X_3 = 25, M_3 = 2500 \text{ g/mol}$$

$$\bar{X}_n = \frac{10 + 20 + 25}{3} = 18,33\dots$$

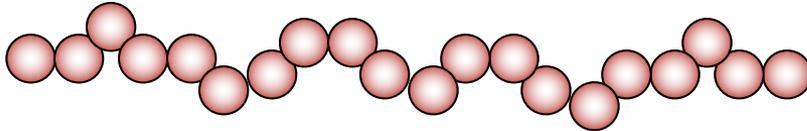
$$\bar{X}_n = x_1X_1 + x_2X_2 + x_3X_3 = \sum_i x_iX_i$$

$$\bar{M}_n = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 = \sum_i x_iM_i$$

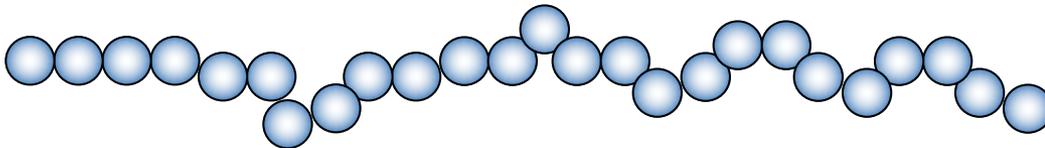
Valeurs moyennes en masse



$$X_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$X_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$



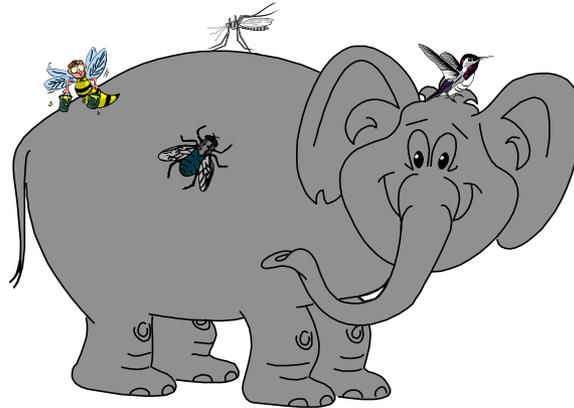
$$X_3 = 25, M_3 = 2500 \text{ g/mol}$$

La première population représente 1/3 du nombre de chaînes dans l'échantillon, mais seulement 18,18 % de la masse totale

→ Nécessité d'avoir une valeur moyenne en masse

$$\overline{X}_w = w_1X_1 + w_2X_2 + w_3X_3 = \sum_i w_iX_i \quad \overline{M}_w = w_1M_1 + w_2M_2 + w_3M_3 = \sum_i w_iM_i$$

Valeurs moyennes



On considère un éléphant d'Afrique de masse 5 tonnes accompagné de 99 moustiques, de masse 1 mg.

Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse

Votre voiture rentre en collision avec cet ensemble. Quelle sera la moyenne à considérer pour estimer les dommages ?