

Structure des polymères

* La structure des polymères a une grosse importance vis à vis des propriétés macroscopiques du polymère.

* Arrangement des chaînes:

- Linéaires
- Branchées / Ramifiées
- Réticulées en
- En échelle
- En étoile
- Dendrimères

* Dans le cas de chaînes flexibles dans le vide, les atomes de carbone sont les sommets d'angles (Fontanelle)

↳ conformations les plus stables par $\varphi = \pm 60^\circ$ ou 180°

↳ on obtient une pelote statistique (minimisation de l'entropie)

* Dans certains cas les chaînes sont rigides on peut avoir des arrangements en zig-zag (cf Kevlar)

* On peut aussi avoir des conformations en hélice (souvent avec des chaînes fluorées)

↳ grande rigidité du matériau

⇒ les conformations sont dues aux interactions entre les chaînes

↳ Liaison H, VdW, gêne stérique

↳ On le voit bien avec protéines et ADN.

* On classe les polymères selon 3 grandes catégories.

• **Thermoplastiq.** en chauffant on peut les mettre en forme de façon réversible

↳ chaîne linéaire / ramifiée

• **Thermodurs**: en chauffant le matériau durcit de façon irréversible

↳ chauffer crée de la réticulation entre les chaînes (beaucoup)

• **Elastomères**: polymères avec prop. élastiq. réversibles

↳ polymères avec peu de réticulation (1 par 1000)

↳ vulcanisation

* Comme on l'a vu avant les polymères peuvent avoir des organisations

3D plus ou moins organisées \Rightarrow cristallinité (Fontanille p 359)

* **Polymères amorphes**

• Il n'y a aucun ordre, enchevêtrement de pelotes statistiques

• Comme l'organisation est imparfaite, ils ont un gros volume libre

↳ densité faible

↳ exemple: polystyrène de protection (emballages)

• Comme ce sont des matériaux amorphes ils n'ont pas de température de fusion

- **Etat vitreux**: matériaux rigides et transparents

- **Etat visqueux**: remodelage et mise en forme possible (thermoplastiq.)

⚠ On ne peut pas avoir de volatilisation, les chaînes sont trop longues

↳ on a dégradation.

- On a aussi en état caoutchouteux que l'on peut avoir dans certaines conditions de température et degrés de polymérisation

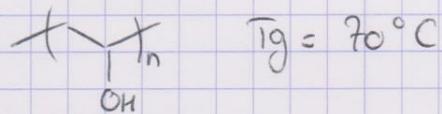
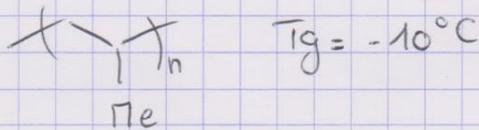
↳ donne Température à laquelle on peut les utiliser et les mettre en forme

⇒ On parle de transition vitreuse: T_g

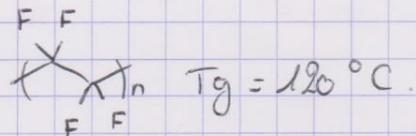
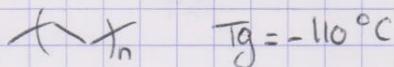
↳ cf = "Température transition vitreuse"

• T_g augmente avec les (cf Feynman p 377)

- forces intermoléculaires



- Rigidité conformationnelle



- Tacticité (cf "propriétés polystyrène")

- Ajout de plastifiants ($T_g \downarrow$)

- Réticulation p

* Polymères cristallins

• Très grande régularité dans les molécules

↳ interactions importantes

↳ il ne faut pas de ramifications et doubles liaisons trans et tacticité

• Ils ont une haute densité

• Grandes forces de rappels ⇒ cassent / résistants

⇒ Ils ont une température de fusion définie

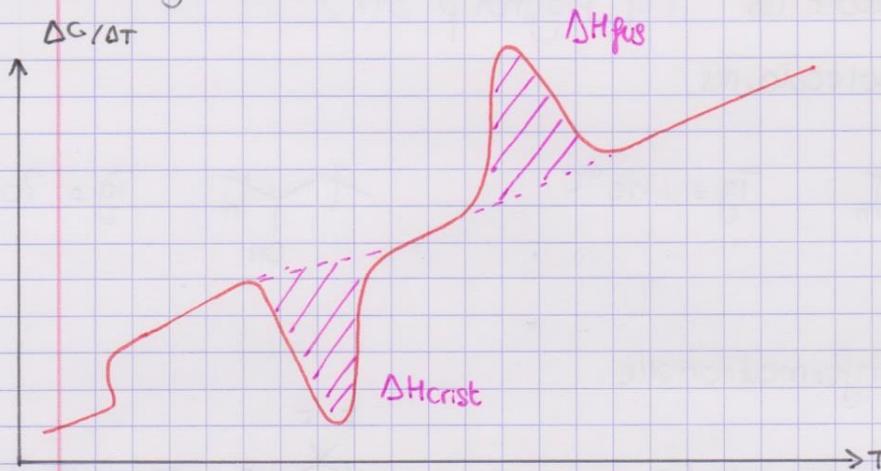
* Polymères semi-cristallins

- Enchaînement de zones amorphes et cristallines
- On a d'abord une transition vitreuse puis une fusion

* On peut faire des mesures pour trouver T_g (Fontenille p 370)

↳ Thermogramme (calorimétrie)

↳ cf. "Thermogrammes"



⇒ On peut obtenir le taux de cristallinité :

$$T_c = \frac{\Delta H_{\text{échantillon}}}{\Delta H_{100\% \text{ crist}}}$$

* On peut aussi voir la Solubilité des polymères

↳ Fontenille p 382