

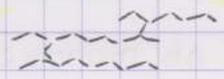
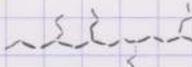
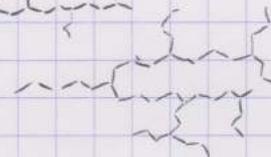
# Fiche révision Polymères I.

## \* Terminologie.

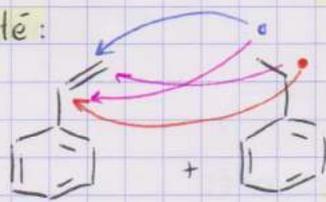
- Source
- Naturels : issus composés naturels
  - Artificiels : " - " ayant subi transfo
  - Synthétiques : monomères synthétiques

- Utilisa<sup>s</sup>
- Commodity : gros tonnage
  - Technique : ⊕ coûteux, avec prop indispensables
  - Spécialité : assemblage de chaîne contrôlé

- Formation
- Polymérisation par étape : ajoute bout par bout
    - ↳ libéra<sup>s</sup> : petite molécule ⇒ polycondensation
    - ↳ sans libération : polyaddition
  - Polymérisation par réaction en chaîne :
    - ↳  $n^* + n \rightarrow (n-n)^* \rightarrow \left( n-n \right)_n$

- Structure
- Linéaires 
  - Réticulés 
  - Branchés 
  - Dendretiques  : (Separa<sup>s</sup> toujours en 2 dendrimères)
    - ↳ Notion valence moyenne

### • Régularité :

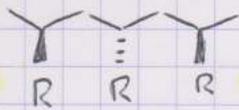


queue à queue

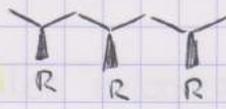
tête à queue ou queue à tête (polystyrène)

tête à tête

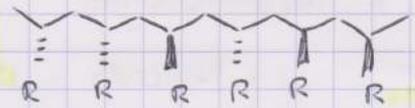
• **Tacticité**: qualifie stéréochimie



**Syndiotactique**



**isotactique**



**atactique**

↳ **Taux tacticité**: par triade

↳ atactique :

- ↳ **T<sub>iso</sub> (RRR) = 25%**
- ↳ **T<sub>syndi</sub> (RSR) = 25%**
- ↳ **T<sub>hetero</sub> (RRS) = 50%**

↳ On peut le voir en RMN (Diff environnement)

• **Copolymères**: au moins 2 monomères diff (A et B)

- Alternes: A-B-A-B (polycondensation)
- Statist. G: random
- à gradient: A-A-A-B A-A-B-A BB-A-B-B-B
- à bloc: AAAA BBBB

• **Degrés polymérisation** =  $D_p$  = nb monomère

↳ Souvent  $D_{p\text{ moy}}$

\* **masse molaire**

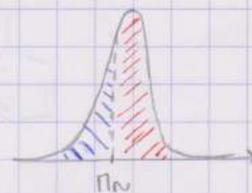
- **Plexre**: - exclusion stér. G avec polymère étalon
- **Viscosimétrie**  $\eta = k \cdot n^a$

• **masse molaire en nombre**

↳ longueur chaîne  $\ominus$  représentée

↳ 
$$\bar{n}_n = \frac{\sum n_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

nb chaîne = nb chaînes

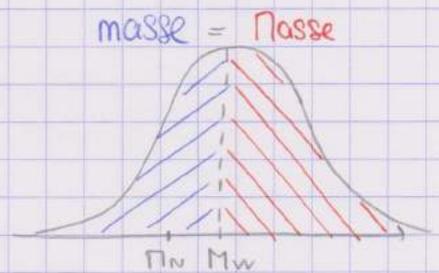


## Fiche révision Polymères II

- Masse molaire en poids  $M_w$ .

↳ longueur chaîne qui pèse le  $\oplus$

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



- Indice polymoléculaire:  $I_p = \frac{M_w}{M_n} > 1$ .

↳  $I_p \approx 1$ : polymérisation contrôlée

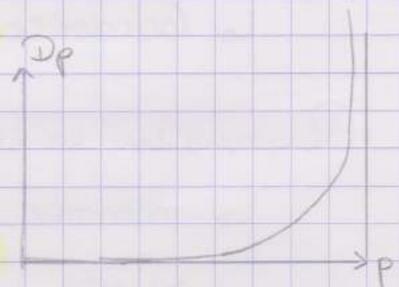
↳  $I_p > 1$ : polymérisation non contrôlée

## Fiche révision polymères II

### \* Synthèse par étapes

- Couplage de deux fonctions antagonistes
  - ↳ Sur même monomère : homopolymère (pb homocouplage)
  - ↳ Sur 2 monomères : heteropolymères
- polycondensation : élimination petite molécule ( $H_2O / HCl$ )
- polyaddition : pas de sous produits
- Taux avancement :  $p \Rightarrow N_t = N_0(1-p)$

$$\text{↳ } D_p = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}$$



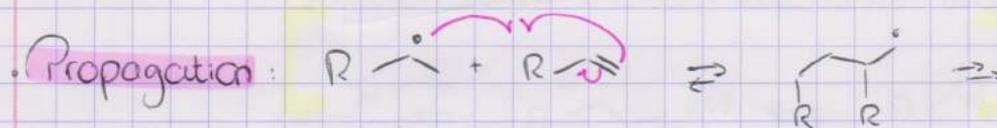
- ↳ augmenter  $p \Rightarrow$  chaîne  $\oplus$  longues  $\Rightarrow \uparrow$  viscosité  $\Rightarrow$  arrêt chaîne
- ↳ nécessité déplacer l'équilibre : enlever  $H_2O$  (Dean-Stark)
- ↳ enlever polymère : filage nylon

↳ Travail aux interfaces en mauvais solvants

⚠ Peu de fonction et macrocyclisation possible

### \* Polymérisation radicalaire

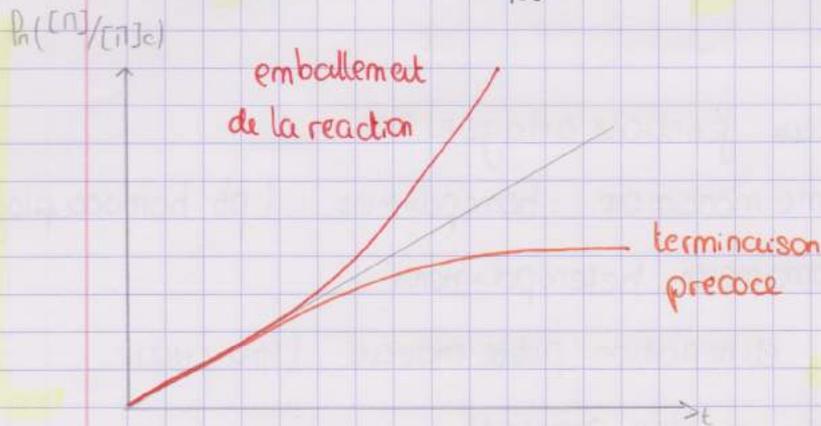
- Amorçage :



• Terminaison :



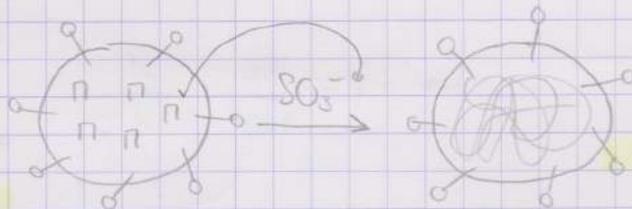
↳ Cinétique:  $\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_d [I]}{k_t}} [M]$  : ordre 1.



↳ Garder contrôle en piégeant radicaux avec TEMPO

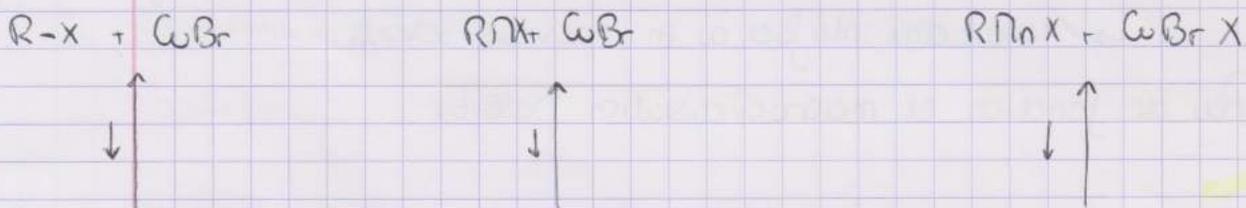
### • Polymérisation en émulsion

- ↳ monomère insoluble
- ↳ polymère taille micelles
- ↳ Meilleurs contrôle Dp

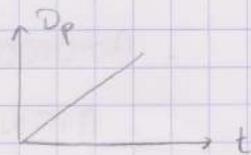


### • Polymérisation contrôlée

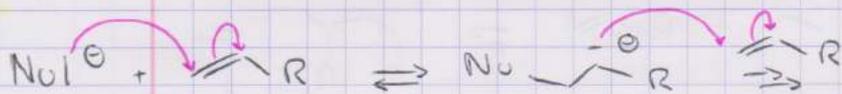
↳ Diminution concentration en radicaux (NRP, RAFT; ATRP)



↳ avec le temps on contrôle la taille



### \* Polymérisation en chaîne anionique et cationique:



↳ polymérisation: R₁ puis R₂ ⇒ polymère en bloc

↳  $\bar{D} \approx 1$

⚠ Cation peut réagir avec CO₂, O₂, H₂O ⇒ monomère sec + vide poussé

↳ peu utilisée

## Fiche révision polymères III

### \* Polymerisation de coordination

- Ziegler-Natta : utilisat<sup>o</sup>  $TiCl_4 / AlEt_3$
- ↳ très bonne tacticité
- ↳ Echelle très grande : industriel
- ↳  $\oplus > \ominus$

### \* Structure des polymères

#### • Pelote statistique

↳ Entropie  $\oplus$  conform<sup>o</sup>s décalée syn

↳ distance entre extrémités :  $r = \sqrt{N \cdot a^2} = \sqrt{N_{corr} \cdot d^2}$

Nombre chaînon  $N_{ia}/N_p$  ← longueur persistance

↳ rayon giration :  $R_g = \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle}{6}} \propto \sqrt{N} \propto \sqrt{n}$

#### - Cas des solutions réelles (Flory-Fox (1940))

- ↳  $R_g \propto n^n$
- Nouveau solvant :  $\oplus$  intera<sup>o</sup>s ac polymère  $\Rightarrow n = \frac{1}{3}$
- Bon solvant :  $\oplus$  avec solvant  $\Rightarrow n = \frac{3}{5}$

### \* Viscosité

• Augmentation  $C \Rightarrow \uparrow$  viscosité

↳ par  $C$  trop grand  $\Rightarrow$  extrême<sup>o</sup>  $\Rightarrow$  point gel

↳  $\eta = K \cdot n^\alpha$  avec  $\frac{1}{2} < \alpha < \frac{4}{5}$

### \* Polymères amphiphiles (a bloc)

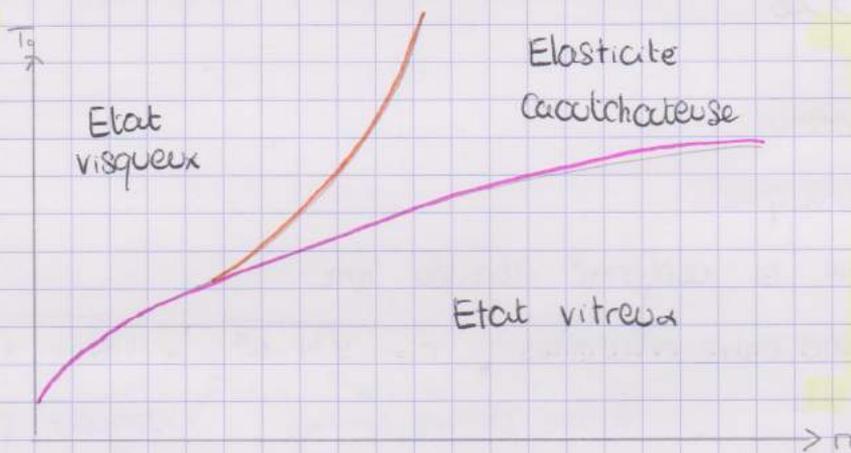
↳ formation micelles ou vésicules

## \* Polymères amorphes

- organisation imparfaite  $\Rightarrow$  grand volume libre
- densité et masse volumique faible

Transition vitreuse  $T_g$

- état vitreux: rigide et transparent
- état visqueux: écoulement  $\Rightarrow$  mise en forme (moulage à chaud)
- état caoutchouteux: réticulation  $\oplus$  hétéroatomes



- $T_g$  augmente avec:
  - Forces intermoléculaires (liaisons H)
  - Rigidité conformationnelle ( $\text{F}$  vs  $\text{H}$ )
  - Tacticité

## \* Polymères Cristallins

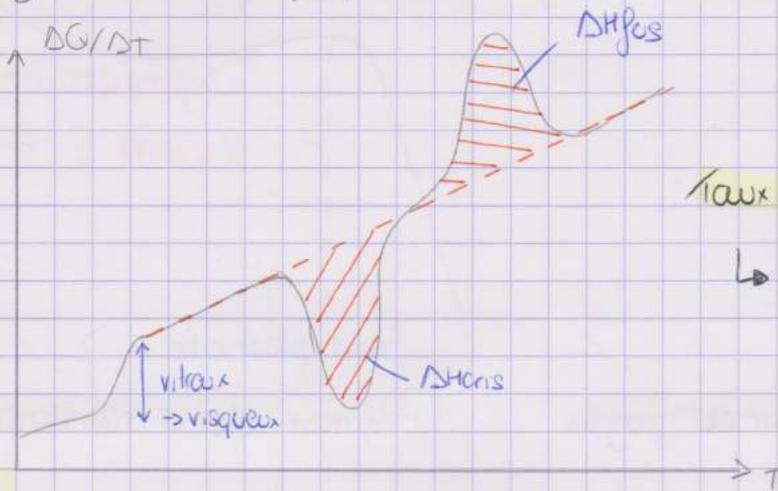
- Opagues
- Densité  $\sim 1$ : empilement cristallin compact
- Forces interchaînes  $\Rightarrow$  Force rappel

## \* Polymères semi-cristallins

- opacité partielle
- Rigide mais déformables
- Etat fondu
- ↳ moulage possible

# Fiche revision polymeres IV

## \* Thermogramme d'un polymere

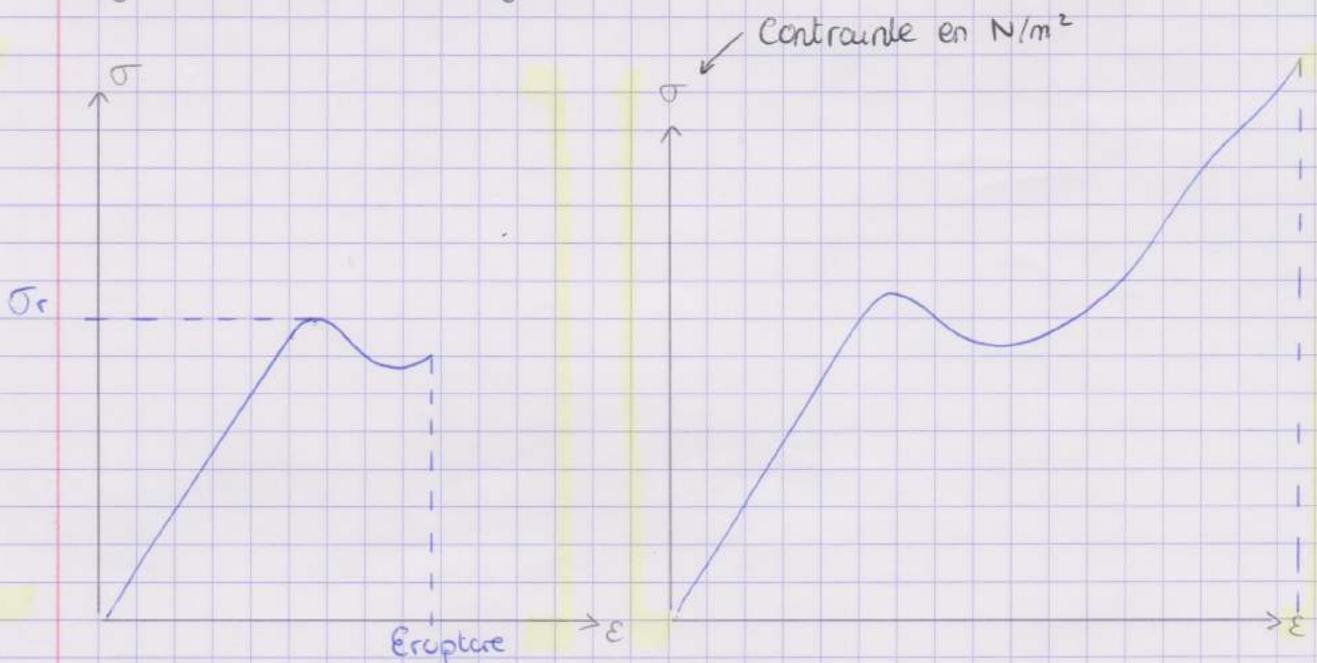


Taux Cristallinité

$$\tau = \frac{\Delta H_{ech}}{\Delta H_{100\%}}$$

## \* Proprietés mecaniques

- Liees à la structure et à la phase
- On regarde la reponse en fonction des contraintes

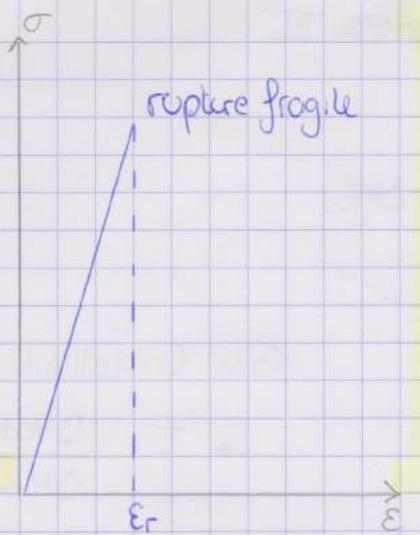


Polymere mou et peu resistant

↳ faible  $\tau$

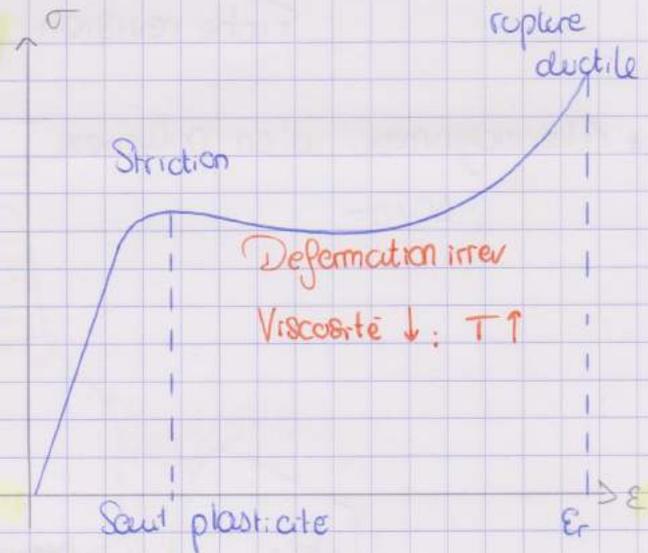
Polymere mou et resistant

↳ deformation elastique



Polymères dur et fragiles

- ↳ cassent
- ↳ grand E
- ↳ faible elongation



Polymère dur et résistants