

LC 47 - Relation Structure propriétés des macromolécules

Niveau L2

Prerequis

- * Structure des polymères
- * Interactions faibles
- * Diagrammes d'états
- * Solides amorphes / cristallins

Bibliographie

- * Frajman

Introduction Pédagogique

- * Cours de niveau L2 dans une séquence sur les polymères, derniers cours de la séquence, les élèves sont déjà au point sur la structure des polymères et ils viennent de voir comment les synthétiser et les caractériser
- * L'objectif est de faire le lien entre la structure et des propriétés qui vont permettre de remplir une fonction précise $\Rightarrow$ on pourra adapter les synthèses en vue de l'objectif à remplir
- * On a fait le choix de ne parler que des polymères et pas des macromolécules bio comme les protéines $\Rightarrow$ L3 ou L4
- * On ne pourra pas parler de toutes les propriétés, on a choisi de se focaliser sur des props thermiques et mécaniques dans ce cours et de voir les facteurs au sein de la structure qui les influencent
- * Difficulté de bien faire le lien entre la structure du polymère qui est l'entité microscopique et les propriétés du matériau qui est l'objet macro
 $\hookrightarrow$ beaucoup de facteurs qui influencent les propriétés qui dépendent toutes en partie des mêmes facteurs
- * TD : complètera le cours, les élèves essaieront de prédire des évolutions de propriétés en fonction de certains facteurs structuraux
- * TP : Lien méthode synthèse avec caractérisation et les propriétés
 $\hookrightarrow$ polystyrène ou PVC
- * Etude Doc sur les autres props : conductivité, optique, biodégradables voir même des props plus originales

Introduction

- * Depuis les années 50, la production et l'utilisation de polymères dans le monde a énormément augmenté (**projo**), on produit aujourd'hui plus de 300 millions de tonnes de polymères par ans.
- * Mais pourquoi cette augmentation aussi importante et ce changement de matériaux ?
- * Il y a bien sûr un contexte historique et économique autour de ça, mais nous on va regarder ça en tant que chimistes
- * Les polymères sont devenus très populaires car ils peuvent avoir un grand nombre de propriétés différentes (**prop**), vous en utilisez tous dans la vie de tous les jours, et pour un grand nombre de choses différentes
- * Même en partant du même monomère on peut avoir différentes propriétés, cela est dû au fait que les propriétés des matériaux sont liées à la structure du polymère qui les compose

Objectif : Comprendre le lien entre la structure d'un polymère et les propriétés du matériau

Transition : La première chose que l'on voit c'est que des matériaux n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques : des mous, des rigides, des souples
↳ comment on l'explique ?

I. Propriétés mécaniques

A. Structure des polymères

* Comme on l'a vu lors d'un cours sur la synthèse des polymères, l'arrangement des chaînes peut être différents en fonction de la voie de synthèse et des monomères utilisés

* **projo** on a différents arrangements qui vont grandement changer les propriétés des matériaux

* Si on a des chaînes flexibles (**projo**) les atomes peuvent bouger les uns par rapport aux autres $\Rightarrow$ conformations $\ominus$ stables par $\Theta = \pm 60$ à 180°

$\hookrightarrow$ pelote statistique par minimiser l'entropie $\Rightarrow$ polymères souples et étirables

* Mais on peut avoir des chaînes $\ominus$ rigides ou des conformations en hélice (**projo**)

$\hookrightarrow$ on a bien sûr comme toujours en chimie les différentes conformations qui sont dues aux interactions entre les chaînes

$\hookrightarrow$ Liaisons H (Kevlar), VdW, gêne stérique

$\Rightarrow$ Dans ces cas là on a des chaînes beaucoup plus rigides et donc un matériau plus rigide

Transition: On parle de rigidité de souplesse des matériaux, mais ça reste un peu vague, est-ce qu'on a une grandeur pour évaluer tout ça ?

B. Le module d'Young

* On définit le module d'Young d'un matériau comme :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

E : module d'Young en Pa

σ : la contrainte en Pa. (ou $N \cdot m^{-2}$) = F/S_0

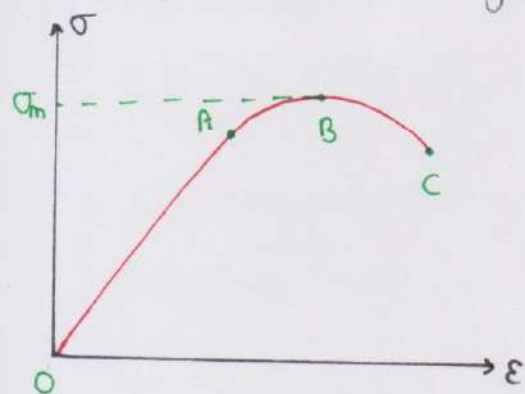
ϵ : l'allongement relatif

* Le module d'Young permet de caractériser la résistance mécanique d'un matériau

↳ Par le mesurer on fait des tests en traction (proj)

↳ On applique une force de traction F sur échantillon longueur l_0 et section S_0 , et on mesure l'allongement

* On trace la courbe $\sigma = f(\epsilon)$: ~~proj~~



- O et A : domaine linéaire : élastique et réversible
- A et B : perte linéarité : B est limite plasticité
 - ↳ au delà de forma^s irrev
- B et C : Striction : diminu^s section
 - ↳ rupture au point C

* On va avoir un grand nombre de courbes différentes car on va avoir beaucoup de matériaux avec des prop différentes (proj)

↳ chacun va avoir des applications différentes

* Le module d'Young détermine la pente de la courbe

↳ traduit la rigidité du matériau (proj) $\Rightarrow$ très différent en fonction matériaux

↳ Kevlar plus rigide que polystyrène par exemple

* Mais comment on peut relier le module d'Young à la structure du polymère ?

Transition : Eh bien étudier le module d'Young en fonction de la température peut nous donner des infos sur la structure

C - Evolution du module d'Young

* Comme vous le savez les polymères peuvent être amorphes, cristallins ou semi-cristallins et bien ça a un gros effet sur le module d'Young

↳ Les parties amorphes et cristallines n'ont pas la même réaction face aux changements de température.

* **Projo**. Quand on a un polymère amorphe son module d'Young chute brutalement à une température plus basse qu'un polymère parfaitement cristallin

↳ et un semi-cristallin aura deux chutes

↳ on peut même remonter au taux de cristallinité avec cette méthode

* La réticulation a aussi un impact important sur les propriétés du matériau, et on peut savoir si un matériau est très réticulé ou non en fonction de l'évolution de E

↳ **projo** on peut réussir à déterminer si on a beaucoup ou peu de réticulation

* Dans le cas des copolymères, la composition influe beaucoup sur les propriétés du matériau, et sur le module d'Young (**projo**)

↳ on peut jouer sur la composition pour avoir les propriétés qu'on souhaite

$$\Rightarrow \frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_g(A)} + \frac{w_B}{T_g(B)}$$

avec T_g les températures de transition vitreuse
ou la fraction molaire

Transi^s : Dans les graphes on a vu des températures de transition vitreuse et de fusion, mais à quoi ça correspond ?

II - Propriétés thermiques

A - Trois états solides

- * En fait les polymères ne se comportent pas comme les molécules qu'on a l'habitude de voir en chimie (sauf les polymères parfaitement cristallins, mais on va revenir dessus)
 - * Les polymères amorphes n'ont pas de température de fusion nette, ils passent de l'état vitreux (où ils sont des matériaux rigides) à l'état visqueux où ils peuvent s'écouler
 - * projo : cette transition se fait à la température de transition vitreuse
 - ↳ certains matériaux, en fonction de leur structure peuvent avoir un état caoutchouteux
 - * En fait on classe les matériaux dans 3 grandes familles
 - Thermoplastique : en chauffant on peut les mettre en forme façon réversible
 - Thermodurcissable : en chauffant le matériau durcit de façon irréversible
 - ↳ on crée de la réticulation entre les chaînes
 - Élastomères : propriétés élastiques réversibles
 - ↳ peu de réticulation (1 par 1000) : vulcanisés caoutchouc
- ⇒ un polymère amorphe est $\left\{ \begin{array}{l} \text{thermoplastique si } T_g \neq T_{mb} \\ \text{élastomère si } T_g < T_{mb} \end{array} \right.$

- * Si on reprend ce qu'on a vu avant un polymère cristallin n'a pas de transition vitreuse, il n'est pas élastique / visqueux ⇒ cassant

Transition : En fonction de l'utilisation que l'on veut du ~~polymère~~ ^{matériau}, il faut pouvoir jouer sur la température de transition vitreuse, c'est elle qui donne son utilisation, mais comment peut-on les contrôler ?

B. Lien entre structure et température transition vitreuse

* La première chose c'est que plus la chaîne principale est rigide plus il faut fournir d'énergie pour rompre la cohésion

↳ augmentation T_g (projo)

* Les forces intermoléculaires ont aussi un rôle très important

↳ forces $\uparrow \Rightarrow T_g \uparrow$ (projo)

↳ en a vu qu'elles augmentent aussi E

* La rigidité conformationnelle a aussi une grande importance (F donne rigidité)

* Quand on augmente la taille des substituents sur les chaînes latérales on augmente le volume libre $\Rightarrow \downarrow T_g$

* La tactique a aussi une influence sur T_g mais on ne peut pas vraiment la prévoir

* En ajoutant des plastifiants on augmente le volume libre $\Rightarrow T_g \downarrow$

* En choisissant les monomères de départ on peut réussir à contrôler T_g et à changer les propriétés du matériau

Conclusion

- * Les polymères ont un grand nombre de propriétés différentes, et on peut les expliquer grâce à leur structure
 - ↳ La rigidité de la structure microscopique permet de déterminer les prop. méca.
 - ↳ Les interactions intermoléculaires, le taux de cristallinité, la tacticité et la réticulation permettent d'avoir des prop. therm. C. diff.
- ⇒ utilisation différentes dans les pol. données
- * On verra en étude de Doc qu'ils ont aussi des prop. de conductivité, opt. ou même de biodegradabilité très intéressantes