

LC.10 Relations structure-propriétés des macromolécules

Lise

| Élément imposé – Influence de la tacticité

Niveau : L3

Pré-requis :

- Chimie organique : réactions de base, réactions radicalaires, synthèse de macromolécules
- Macromolécules et Polymères : définition, synthèse, tacticité, Copolymères...
- Propriétés physiques des polymères : Module d'Young, Rigidité, transition vitreuse, différents états (amorphe, vitreux, caoutchoutique...)

Difficultés :

- Remettre en perspective toutes les notions vues dans les précédents cours relatifs à la chimie des macromolécules
- Ne pas mélanger les différentes influences de la structure

Activité :

- Activité documentaire sur la vulcanisation du caoutchouc
- TD : Prédiction des évolutions de propriétés en fonction des motifs

Biblio :

- Halary
- Bailon
- Trotignon
- Fontanille
- Ashby
- Walton

Plan proposé

1	Modification des propriétés mécaniques des macromolécules grâce à des facteurs structuraux	2
1.1	Influence du motif	2
1.2	Influence de la tacticité	2
1.3	Interactions entre les chaînes	2
2	Choix d'un polymère en fonction des propriétés physiques	3
2.1	Propriétés électriques	3
2.2	Propriétés optiques	3

Intro pédagogique

Leçon

Intro

Polymère important en industrie : Marché des polymères 400 millions tonnes/an
Prix Nobel :1953 Staudinger, 1963 Ziegler Natta, 2000 Polymères conducteurs
Très importants pour les propriétés physiques également. Très grand nombre de polymères, mais recherche toujours active

Ex : 2nd guerre mondiale, perte sur des cargos

1 Modification des propriétés mécaniques des macromolécules grâce à des facteurs structuraux

1.1 Influence du motif

Augmentation de la T_g :

- Ajout d'un atome électronégatif dans le motif
- Ajout d'un cycle aromatique [Frajman p377] T_g augmente!!

Ajout d'un substituant :

- rigide (méthyl, phényl, ...) Augmentation de la T_g , difficultés pour les chaînes de glisser entre elles [Frajman p377]
- flexible : chaîne carbonée latérale longue = plus flexible donc T_g diminue [Frajman p377]

Plus le motif sera simple plus le degré de cristallinité augmente [Bailon p265]

Transition : L'arrangement des motifs important

1.2 Influence de la tacticité

(def déjà vue)

Isotactique/syndiotactique → semi-cristallin

Atactique → amorphe

Evolution du module d'Young différent [Frajman p380], température de transition vitreuse [Frajman p378] (pas de prévision simple de l'impact)

1.3 Interactions entre les chaînes

Existence de liaisons faibles :

- liaisons H : T_g augmente car plus rigide [Frajman p378] (cohésion augmente)

Ramification : [Bailon p266]

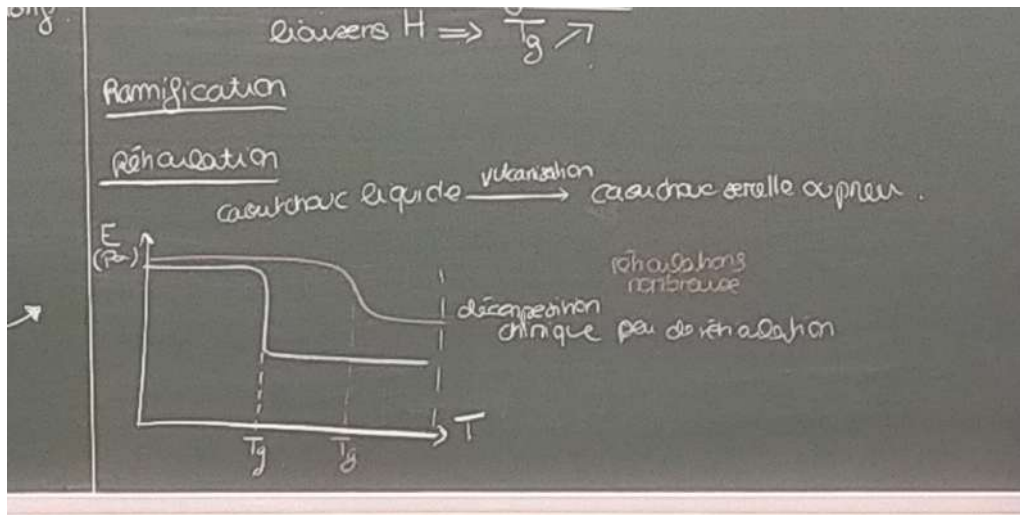


Figure 1 – Caption

Réticulation : Plus rigide : exemple de la vulcanisation du caoutchouc : Ajout de soufre pour pont disulfure, passage de l'état liquide à l'état caoutchouc [Halary p81].
Module d'Young augmente avec la réticulation

2 Choix d'un polymère en fonction des propriétés physiques

2.1 Propriétés électriques

Plupart des polymères sont des isolants. Capacité à être isolant donnée par la permittivité relative. On peut l'évaluer avec la structure du polymère en étudiant la **polarisation molaire**. application dans les gaines électriques

Formule de Lorentz et Lorentz :
$$P = \sum_i P_i = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{\rho}$$
 [trotignon p34]

Electret : Matériau diélectrique chargé en permanence.

Polymère classique (($T > T_g$)) ((fort champ électrique unidimensionnel)) ((refroidissement))

[Walton p132 : Oxydation et réduction du polyacétylène pour former la forme conductrice]

2.2 Propriétés optiques

Etat amorphe = polymère transparent (car pas de diffusion dans le visible)

Exemple du PMMA pour les cuves spectroscopiques, polycarbonate pour les lunettes de sécurité car plus résistants à la rayure

Attention à la solubilisation dans l'acétone ou chloroforme

[Bailon p 585 : Propriétés optiques de qq polymères]

Conclusion

On a traité prop des polymères, on pourra parler des prop chimiques de solubilisation et réactivité, et également copolymères

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Vulcanisation ?</i>	1840 Goodyear
<i>PN 1953 Staudinger si tard ?</i>	Pas de connaissances théoriques, seulement empiriques
<i>Electronégativité ?</i>	Liaison polarisée, et polarisation crée des répulsions et donc des conformations privilégiées, donc rigidité
<i>Groupements flexibles</i>	Augmente le Volume libre (espace accessible)
<i>Variation par méthodes physiques de la cristallinité</i>	refroidissement lent (différent de trempe)
<i>Polyester classique dans la vie de tous les jours</i>	
<i>Polyamide 6C-4C</i>	Nylon 6-4
<i>Tg pour le caoutchouc réticulé ?</i>	plus transition caoutchouteuse
<i>Exemple therm durcissable</i>	Résine epoxy
<i>Diffusion</i>	dûe au microdomaines appelées cristallites pour les polymères
<i>Polymère en solution ?</i>	
<i>Copolymère plus adapté ?</i>	Polystyrène choc (+polybutadiène?) ou gant en nitrile copolymère

Debrief

trièdre atactique = hétérotactique
Remplacer II par I, et faire un I relation structure
Ou alors inverser et finir sur les prop électriques
Manque de chimie ?