

Polymères

• Polymère: Matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules
↳ solide ou suspensions colloïdales

• Macromolécule: molécule (≠ polymère supramoléculaire) résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères

• Motif monomère = ⊙ petite unité constitutive d'un polymère

≠

Monomère: matière à partir de laquelle un polymère est formé = motif sans bout de chaîne

• Degré de polymérisation DP: nombre de motifs monomères dans un polymère

$$\hookrightarrow M_{\text{polymère}} = DP \times M_{\text{motif}}$$

Exemples: Acides nucléiques, polyglycolides, lignanes, caoutchouc naturel ⇐ naturels
késulon, polyméthacrylate de méthyle (PMMA), PVC ⇐ synthétiques

$$\hookrightarrow \text{entre } 10^3 \text{ g.mol}^{-1} < M < 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$$

⇒ Importance économique

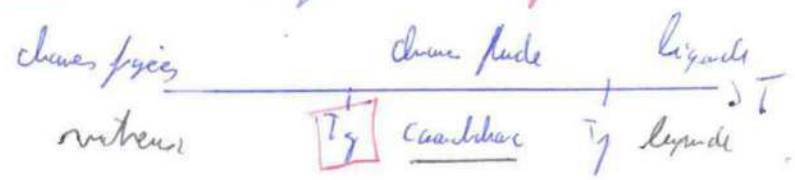
Classification par source, par nomage, par architecture macromoléculaire, par propriétés du matériau...

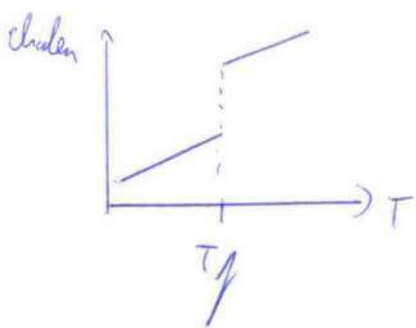
Thermoplastique: 85% des polymères ont 3 états physiques $\begin{matrix} \nearrow \text{solide} \\ \rightarrow \text{caoutchouc} \\ \searrow \text{liquide} \end{matrix}$
↳ malléables quand T ↑

Thermosensible: Démontent de façon irréversible avec TP au réchauffement
↳ résines 3D (non recyclables et incalifiables)

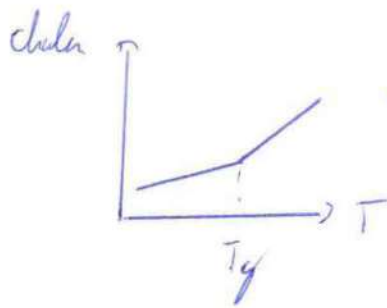
↳ élastomères

Transition vitreuse: pour un polymère amorphe





Solide entallé



Solide amorphe à transition vitreuse

=> changement de cp

1/2 page 10/11

Fluoridification => liquide visqueux ΔT : glissement des chaînes
 $T_m < T_f$

Force de cohésion intermoléculaires, P avec chaîne salientaire
 ↳ effet entropique important

Température plafond T_c : polymère \rightarrow monomères
 Tubes

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p} \quad \Delta G_p = 0$$

Polymérisation => réactions exothermiques $\Delta H_p > 0$

Masse molaire moyenne en nombre de chaînes M_n

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{"chaîne la plus représentative"}$$

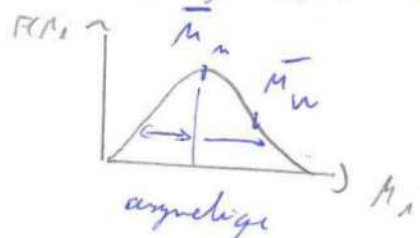
↳ osmométrie, cryoscopie, diluimétrie

Masse molaire en poids : $M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$

↳ DLS, ultracentrifugation, spectre de masse, SEC (styrage de colonne)

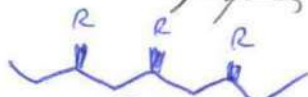
↳ Indice de polydispersité

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$



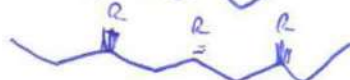
Tacticité propre aux polymères vinyliques = stéréochimie (R et S pas de sens ici)

↳ isotactique



+++ / ---

↳ syndiotactique



+ - + / - + -

↳ atactique

- + + / + - - / + + - / - - +

=> Ne peut pas cristalliser!

l'écriture plane (R/S)

$$\underline{T_N \text{ atactique} < T_N \text{ atactique} < T_N \text{ syndiotactique}}$$

Tactité déterminée par RMN

- Pelote stéréotypée :
 - écart quadratique moyen $\langle r^2 \rangle^{1/2}$
 - rayon de gyration des deux extrémités $\langle S^2 \rangle^{1/2}$

• Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Migration différentielle de macromolécules dans un gel de microbilles poreuses de taille de pore variable \Rightarrow molécule petite + retenue que les grosses \Rightarrow volume hydrodynamique (comparaison avec standard)

Synthèses

• Polymerisation par étapes :

\hookrightarrow étapes indépendantes $1+1=2, 2+2=4, 2+1=3, 3+4=7 \dots$

\hookrightarrow Polycondensation parti d'une molécule d'eau (eau + petite molécule) renouable

\hookrightarrow Polyaddition : pas de perte de molécule évitable

Fonctionnalité f : nombre de points d'accroche $f=2$ polymère linéaire
 $f \geq 3$ " ramifié

$\hookrightarrow f=1 \Rightarrow$ limitation de chaîne

\hookrightarrow polyacétal, polyacétamide, polyuréthane, polyamine, polyisocyanate, polyacétal de polysulfure, polyéther, résine phénol formaldéhyde (bactéricide = renouable)

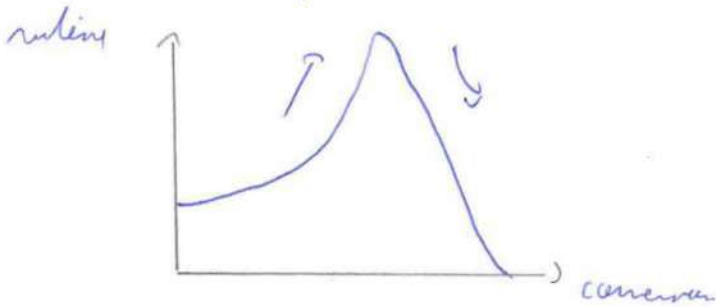
\hookrightarrow Mécanisme de croissance en la p, implémentation



$$PP_n = \frac{\text{nombre total de valences à conversion nulle}}{\text{nombre total de valences à la conversion considérée}}$$

• Polymerisation radicalaire en masse (bulk)

↳ Polymère parti soluble dans le monomère \Rightarrow viscosité augmente



expliqué par :

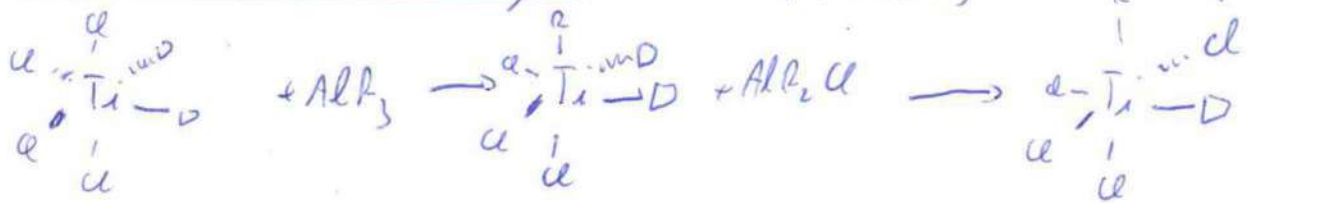
- viscosité diminue la terminaison
- élévation de température qui produit encore plus de radicaux

• Polymerisation radicalaire en milieux dispersés (suspension, émulsion, émulsion...)

↳ Suspension \Rightarrow dispersé des M dans l'eau avec agents de suspension pour filtration

↳ Émulsion utilisation de micelles.

• Catalyse hétérogène de Ziegler : $TiCl_4 / AlEt_3$



↳ Inertie régulière

Physicochimie

Propriétés colligatives : \neq entité propre dans solution pure et avec soluté

↳ ΔP (osmométrie), ΔT_{eb} (bulléométrie), ΔT_f (cryométrie)
Pression osmotique (osmométrie)

Relats statistiques

• Comparaison de entité entité + stables $\Delta E = 47 \text{ kJ/mol}$

↳ longueur de giration (longueur de Kuhn) a

$\langle r^2 \rangle = N \times a^2$ distance quadratique moyen

$\langle S^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} = R_g^2$ rayon de gyration quadratique moyen

$\langle S^2 \rangle \propto M^n$ Méthode de Flory-Huggins

en dépend du solvant

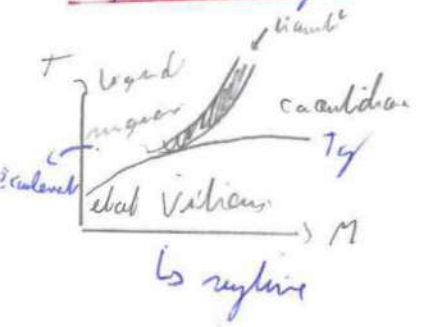
→ manuscrit soluble, replié $n = \frac{1}{3}$
 → bloc soluble, étiré $n = \frac{3}{5}$

→ $n = \frac{1}{2}$ modèle de Kuhn (sans considérer le soluble) \therefore soluble θ

L Température θ particulière \rightarrow soluble

- Contact entre les gélules \Rightarrow concentration critique de recoulement C^*
- Equation de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = kM^a$ (Δg pour $M > 2 \cdot 10^4$ g/mol)
 a renvoie sur la configuration des gélules
- Autoassociation pour des copolymères amphiphiles
 \hookrightarrow Adsorption \neq soluble la surface

... Polymère amorphe : * non différentiable dans le calorimètre et thermiquement
 * valeur libre important $\rightarrow p \downarrow$

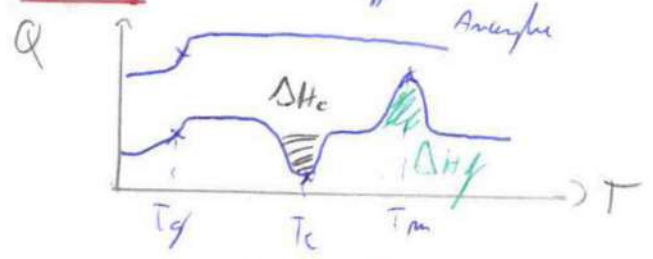


- * réticulé \Rightarrow réticulé
- liquide \Rightarrow écartement continu $S \rightarrow$ densité moyenne
- caoutchouc \Rightarrow déformable sans écartement \Rightarrow élasticité enthalpique
 $S \theta$ quel à l'état initial \downarrow

... Polymère cristallin : * opaque
 * $p \uparrow$
 * élasticité enthalpique (peut enthalpique)

... En fait, semicristallin : calorimètre calorimètre plus amorphe

• DSC (calorimètre différentiel à balayage)



- inflexion \Rightarrow changement de Cp \Rightarrow Tg
- min et max : changement d'état
- Tc amorphe \rightarrow cristallin
- Tm fusion de cristallin (avec cristallin)

En cristallin $\Delta H_c = \Delta H_f$

Δ Réseau d'autoassociation = suspension \Rightarrow réseau de réticulation supercritique (charge)

• Mélanges : réticulé fragile \vee réticulé ductile
 $\sigma = E \times \epsilon$ Seul d'élasticité (réseau ensemble)