

Polymère

Généralités

Définition

$\rightarrow 10^3$ à 10^6 g mol⁻¹

polymère = matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules
une des 3 classes de matériaux (avec métaux et céramique)
Δ puisque solide \rightarrow suspensions colloïdales...

macromolécule : molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères
motif monomère : unité répétitive, ⊕ petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.



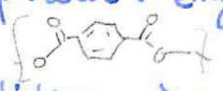
Monomère : matière à partir de laquelle un polymère est formé.

Degré de polymérisation = nombre de motifs monomères dans un polymère.

Masses moléculaires = $DP \times M_{\text{motif monomère}}$.

Ex de polymère = protéine, ADN, caoutchouc, TEFLON...

Classification des polymères

- Par renommage \rightarrow - Les polymères de commodité : P.E. = polyéthylène
- techniques
- spéciaux
P.P. = polypyrène
P.V.C. = poly(chlorure de vinyle) 
P.S. = polystyrène 
P.U.R. = polyuréthanes $R-NH-CO-R'$
P.E.T. = poly(éthylène téréphtalate d'éthylène) 

- Architecture macromoléculaire :
Homopolymère, polymère alterné, copolymère à blocs, copolymères statistiques, à gradient de composition
- Propriétés du matériau brut :

- * linéaires thermoplastiques (3 états φ selon T = solide \rightarrow caoutchouteux \rightarrow liquide)
- * thermodurcissables : polymères tridimensionnels réticulés (pas d'état liquide).
- * élastomères = thermoplastiques ou thermodurcissables \rightarrow longues chaînes faiblement réticulées

- Cristallinité =
* amorphes : inorganisés, transparents \rightarrow PMMA
* semi-cristallins = organisés (chaînes alignées, ordonnées et symétriques), translucides ou opaques
bonne tenue \times qvs (solvants...) \rightarrow PE

Transition vitreuse = caractéristique d'un polymère amorphe. Valeur de transition entre un état vitreux (solide, dur) à un état caoutchouteux (amollir, mouvement de chaîne permis).

Température de fusion = caractéristique d'un polymère cristallin. Pas de mouvement de chaînes \rightarrow plus dense

polycondensation: polymère amorphe fluide. devient rig. visqueux. pd T suffisamment élevée par que la diffusion des chaînes garde avec lieu.

Température profond (T_p): mesure de la tendance d'un polymère à revenir à l'état des monomères.

Revenir à l'état mesurée par $\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p$

Masse molaire

On a accès qu'à une valeur moyenne de la masse molaire d'un polymère.

Masse molaire moyenne en nombre = population de taille n \otimes représentée

à proportionnellement dans le système.

$$M_n = \frac{\sum n \cdot H_n}{\sum N_n}$$

→ obtenue par osmométrie, cryoscopie, ébullioscopie + méthodes gravimétriques (pneumatique, redigé)

Masse molaire en poids =

population ayant le poids n \otimes important.

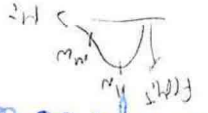
$$M_w = \frac{\sum n^2 \cdot H_n}{\sum n \cdot H_n}$$

→ obtenue par DLS, ultracentrifugation, spectro de masse, diffusion de neutrons, chromat. d'exclusion stérique

Indice de polymétabilité = mesure de la dispersion des distributions de masse.

$$PDI = I_p = \frac{M_w}{M_n} > 1$$

(= degré de contrôle de la réaction de polymérisation)



Conformation et configuration des chaînes polymériques

Interactions mises en jeu = interactions type (50 kcal/mol), interactions inhérentes (40 kcal/mol) \rightarrow déterminées par RMN, DSC, IR, NMR, XRD, TEM, AFM, etc.

Tacticité = notion propre aux polymères vinyliques = qualité la régularité des configurations des carbones au sein d'une chaîne donnée.

Si la répartition est uniforme on parle de polymère isotactique (surtout vitifiable)

Si il y a alternance on parle de polymère syndiotactique

Si l'alternance est importante ou sélective on parle de polymère atactique (ne peut pas cristalliser)

Tout de tacticité défini par le % de "racides" d'une racérie donnée au sein d'une chaîne.

$$r_1 = \frac{M_{11}}{M_{12}}$$

Conformation des polymères

on a pour chaque C-C une conformation dans ou gauche \Rightarrow on obtient une petite distribution caractéristique pour un écart quadratique moyen $\langle r^2 \rangle = 2l^2$ d'un rayon de giration $\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$ la distance des segments au centre de masse.

ou conformation régulière (zigzag ou hélice).

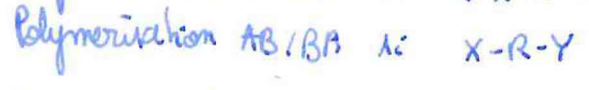
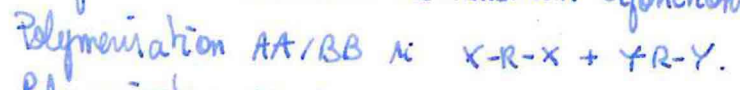
Caractérisation des polymères

→ chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Synthèse de polymères

Polymerisation par étapes

Il faut des monomères au minimum bifonctionnels.



Si chaque étape de couplage s'accompagne de libération d'une petite molécule = polycondensation
Si on ne lâche rien = polyaddition

La fonctionnalité f d'un monomère est le nombre de fonction chimie qu'il contient. Pour une polymerisation il faut $f \geq 2$.

Ex de polymères par étapes = polyesters, polyamides, polyuréthanes (polyaddition), polyurées, bakélite (phénol formaldéhyde)

Cinétique

Une solution de monomères tétra- ou divalents, ou un mélange équimolaire de monomères homo divalents va:
- consommer la quasi totalité des monomères pour former des chaînes courtes
- les chaînes courtes réagissent pour donner des chaînes longues.

Mécanisme de croissance qui va s'amplifier à mesure que la réaction progresse. C'est surtout en fin de réaction que la taille des chaînes va augmenter.

Pour des monomères bifonctionnels $M_n = M_0 \cdot DP_n + M_{ext}$ ← M des groupes aux extrémités

$DP_n = \frac{\text{nbr tot. de mols à conversion nulle}}{\text{nbr tot. de mols à la conversion considérée}}$ $\frac{1}{\text{unités monomères}}$

Dans le cas AA/BB:

$DP_n = \frac{n_{0AA} + n_{0BB}}{(n_{0AA} - p \times n_{0AA}) / (n_{0BB} - p \times n_{0BB})}$ si $p_A = p_B = p$ et $n_{0AA} = n_{0BB}$ ⇒ $DP_n = \frac{1}{1-p}$ équation de Carothers
↳ $DP_w = \frac{1+p}{1-p}$ $D_z = 1+p$

Stratégies pour renforcer le contrôle:

Source de perte de contrôle = croissance très rapide des chaînes exclusivement en fin de conversion.
⇒ on veut limiter les degrés de conversions accessibles.

- Ajout de l'un des 2 monomères en excès ⇒ au bout d'un moment toutes les chaînes ont la même extrémité (+ contrôle des bouts de chaînes)
- Travailler en solution: perdre un solvant qui dilue les monomères et pas les chaînes longues.
- Travailler aux interfaces: un réaction de chaque phase → contrôle par la diffusion. (Nylon)

Polymerisation radicalaire contrôlée

→ pour terminaison (ou déradicalation) prévenable.



→ concentrat. faible en radicaux
Radical puissant = MRP, ATRP

→ Par trans par exemple: IRL, RAFT

Facteurs en radicalaire

- Polymerisation en masse (bulk): polymère forme solide dans le monomère = sort de solution.

→ effet de gel (viscosité due au polymère), cinétique explosive

→ effet de gel (viscosité due au polymère) (de radicaux)

→ suspensions en milieux dispersés.

→ suspension: dispersion de monomères insolubles dans l'eau en gouttelettes de une μm avec des agents en suspension.

→ émulsion: app. monomère en μm . Eau = matrice solvant du monomère mais qd m un peu solide. Amorceur hydrophobe → sort de la μm . se répartit amorceur diffuse dans les micelles. croissance par adsorption amorphe.

émulsion de particules de polymères de la μm = latex.

- Polymérisat. catalytique: qd le centre actif est capable de grever d'1 chaîne de polymère
- Polymérisat. par coordination: amarrage effectué par un f. organométallique de métal de haut n.
→ sortent de polymères semi-cristallins.

Physicochimie des polymères

en solution

Polymères peuvent être dispersés en solution dans un solvant comme les petites moléc. mais polymères ≠ :

- pour une n gamme de c^0 , η d'une solut. de macromoléc. (ex. @ élevée) (échangeant des chaînes)
- écarts marqués dans les propriétés colligatives par rapport au comportement idéal ou m. idéal de petites moléc.
- on peut théoriquement pour remonter à M
- face propriétés solvant pour eq. ou avec solute

Polymères statistiques Volume dépend de \neq paramètres (rayon hydrodynamique, viscosité...)
 m. pore a = longueur de persistance = longueur de Kuhn = distance moyenne entre 2 cordes à long de la chaîne polymère.
 $\langle r^2 \rangle = N \times a^2$
 le rayon de giration est une loi en $M^{0.5}$ ⇒ si on a $\langle r^2 \rangle^{0.5}$ on peut remonter à M.
 le modèle ne s'applique pas à interval avec le solvant.

⇒ modèle de Frey-Huggins = prend compte de l'effet du solvant → $\langle r^2 \rangle \propto M^n$
 avec n qui varie en fct de la compatibilité du solvant avec le polymère.

Hauts m. solvant: $n = 2$ sans solvant: $n = 3$ solvant: $n = 1$

Température Θ : l de passage d'un régime dissé / précipité à un régime soluble.

• Dans le cas le Θ fréquent la qualité du solvant s'améliore en chauffant. Upper critical Solubility Temperature UCST) ou l'inverse (LCST) Lower

Relation viscosité / masse molaire = Modèle de Mark-Houwink-Sakurada.

Empirique $[\eta] = KM^\alpha$
viscosité \swarrow masse molaire

K et α : constantes variant avec le polymère, le solvant, la T.

α = conformation du polymère ($\alpha=0$ sphère, $\alpha=2$ bâte)

Valable que pour des chaînes avec $M > 2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (petites chaînes non gaussiennes).

Lien avec la chromat. d'exclusion stérique :

Si 2 couples polymère / solvant ont la m viscosité intrinsèque : $K_1 M_1^{\alpha_1} = K_2 M_2^{\alpha_2}$ (MHS)

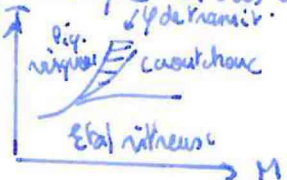
Copolymères amphiphiles = phénomènes d'auto-association.

Si les monomères ont des caractères de solubilité opposés, le copolymère présente un caractère jonc il forme des microphases séparées localement et des nanostructures périodiques.

Polymères "purs" ou en bulk

- amorphe : incolore, transparent, forces cohésives interchaînes faibles (Debye...), masse volumique et densité \oplus faible que les cristallins.

Diagramme de phase :



Le diagramme de phase illustre l'évolution de l'état d'un polymère en fonction de la température (axe vertical) et du poids moléculaire M (axe horizontal). On observe trois zones distinctes : l'état vitreux à basse température et faible M, l'état caoutchouc à température intermédiaire et M élevé, et l'état rigide à haute température et faible M. Des lignes de transition séparent ces zones, avec des points de transition marqués.

État vitreux = Seules des vibrations de liaisons et rotat de substituants sont possibles (T faible) = solide peu déformable.

État liquide visqueux : $T > T_g$: agitat molec suffisante pour autoriser un certain degré de liberté \rightarrow disparit des interact fortes à courte distance.

État caoutchouteux : Passage de vitreux à visqueux via une ϕ intermédiaire pour des longues chaînes. $k_B T$ suffisant pour rompre les liaisons intermoleculaires mais enchevêtrement des chaînes \Rightarrow pas de mot sur de longues distances. Elasticité entropique : suppression de contrainte ramène le matériel à un état avec Θ de S.

Paramètres influençant T_g :

- forces intermolec. $T_g \nearrow$ si cohésion \nearrow
- rigidité conformationnelle : liaisons conjuguées anti / téréto gauche
- Masse molaire $T_g \nearrow$ avec $M \nearrow$
- Ajout de plastifiants
- Présence de points de réticulation / ramifications : petites molécules orga - de M élevée et encombrée $\Rightarrow \Theta$ d'interact entre chaînes $\Rightarrow T_g \nearrow$
- vulcaniser un élastomère = le réticuler $\Rightarrow T_g \nearrow$
- zone de microcristallinité : ($T_g \nearrow$ \oplus de cohésion)

- Cristallin : autoorganisé par l.H. / gages polaires / polarisables / charges ...
 → diffusion RX et de la lumière (rayon), demi-roue, élasticité anisotrope / capacité de déformation élastique qui lui permet de supporter une température de fusion) ; ⊕ élasticité aux gages.

→ nous influençant la cristallinité =

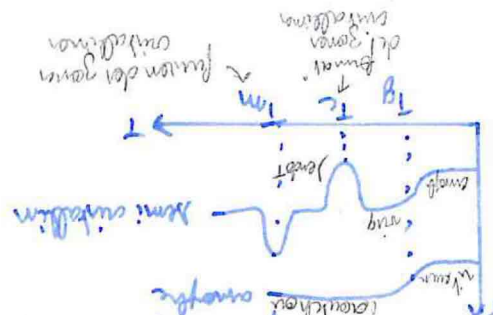
- tactique
- taille des gages latéraux
- cristallinité
- cristallin
- cristallin (peu de points de contact)
- cristallin (peu de points de contact)
- cristallin (peu de points de contact)

En réalité = polymère semi-cristallin.

Calorimétrie différentielle à balayage

→ état des polymères d'état d'un polymère en fonction de T peut être suivie en mesurant la flux de chaleur entrant et sortant dans une machine connue d'échantillon.

Un matériau ⊕ seyle dilate mieux la chaleur grâce au fait de chaînes ⊕ copolymère Kg ⊕ leur



⇒ pour de cristallinité de polymère =

$$\%C = \frac{A_c}{A_t} - \left(\frac{A_c}{A_t} \right)_{\text{avec cristallin}}$$

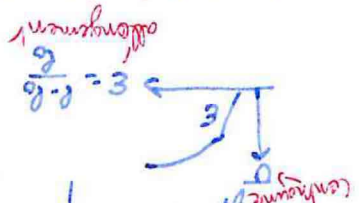
avec fusion

Mécanique des polymères

Essai de traction =

→ si l'axe x simple et réductible ≠ réelle. En mesure d'allongement en % de la force appliquée qu'on convertit en déplacement.

≠ type de rupture : - fragile $\left[\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \right]$ - ductile $\left[\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \right]$



$\sigma = E \times \epsilon$

Seuil d'élasticité (Re) = polymère come de se comporter comme un solide Hookean → le module de Young de manière non linéaire souvent inélastique!

Relation à la rupture (lim ou ca) : capacité d'un polymère à résister à des contraintes importantes sans rompre.