

LC : Caractérisations de macromolécules

Élément imposé : Propriétés mécaniques

Leçon présentée par Raphaël Rullan le 18 mai 2022

Correcteur : Christelle Vigreux vatrychristelle@hotmail.com

Le plan proposé est le suivant (niveau L3) :

I-Détermination de la masse molaire d'une macromolécule

- 1) Retour sur la masse molaire et la dispersité
- 2) Méthode de détermination de la masse molaire moyenne : chromatographie d'exclusion stérique

II-Structure du polymère

- 1) Description de l'enchaînement d'atomes
- 2) Cristallinité d'un polymère

III-Propriétés physiques d'un polymère

- 1) Phénomène de transition vitreuse
- 2) Module d'Young

1. Remarques générales

Les points positifs de la leçon:

- Une élocution claire et un rythme correct
- Une introduction qui est complète et qui présente bien l'intégration de la leçon au sein d'une séquence pédagogique
- Des diapositives qui appuient bien le propos et qui ne sont pas trop chargés, une bonne utilisation conjointe avec le tableau
- La discussion des limites des différentes méthodes analytiques présentées
- Une bonne réactivité face aux questions

Les points à améliorer :

- La gestion du temps : trop peu de temps a été consacré au traitement de l'élément imposé qui n'arrive que quelques minutes avant la fin
- La conclusion, qui fut trop hâtive par manque de temps également
- Le plan (voir proposition ci-après)
- Les transitions entre parties qui n'ont pas permis de bien « lier » la leçon, ni d'appuyer le choix du plan
- La confusion entre l'échelle macroscopique (le matériau, le polymère) et l'échelle microscopique (les macromolécules). Il me paraît essentiel de bien distinguer les deux, voire même de les définir en début de leçon
- L'illustration de la diversité et de l'importance des matériaux polymères à travers la présentation d'objets de la vie de tous les jours

2. Quelques remarques sur le contenu

La leçon étant placée au niveau L3 on pourra retirer le I)1) et le III)1) afin de gagner du temps pour mieux développer l'élément imposé et le lien avec la caractérisation de macromolécules.

En introduction il est important de préciser ce que l'on va présenter comme méthodes : des méthodes pour faire quoi exactement ? Cela afin que les élèves (et le jury) puissent se projeter dans la leçon. On peut aussi annoncer brièvement le plan.

La partie II) a sa place dans la leçon mais il faut bien illustrer l'impact des paramètres présentés (ramifications, stéréochimie, cristallinité) sur les propriétés mécaniques du polymère. Pour cela il faut à mon avis utiliser des courbes $E = f(T)$, ce qui suppose qu'elles auront été présentées au préalable (voir les suggestions de plans). On fait donc le lien entre microscopique (des propriétés au niveau des macromolécules) et macroscopique (des propriétés au niveau du matériau).

Plus globalement, il est important d'être au clair sur les différentes catégories de polymères et les diagrammes d'état des polymères (voir par exemple le Tec&Doc violet p. 854). Voici quelques précisions ci-dessous.

3. Quelques précisions sur les classes de polymères et les dénominations

Les dénominations « thermoplastique » et « thermodurcissable » sont en lien avec les propriétés à haute température : un polymère sera dit thermoplastique s'il peut s'écouler à haute température, il sera dit « thermodurcissable » si ce n'est pas le cas (il se dégradera mais ne coulera pas). En pratique les polymères thermodurcissables sont les polymères réticulés.

Les dénominations « élastomère » ou « caoutchoutique » sont en lien avec les propriétés mécaniques. Un matériau élastomère ou « caoutchouteux » est un matériau qui a la capacité de se déformer significativement de manière réversible, c'est-à-dire en récupérant sa forme initiale après sollicitation. Sur les courbes $E=f(T)$ ce comportement correspond au « plateau caoutchoutique » qui peut exister pour tous les polymères ! Cette élasticité a pour origine les enchevêtrements (nœuds entre chaînes jouant le rôle de points de réticulation physique) et la réticulation. Les polymères non réticulés peuvent donc très bien se comporter comme des élastomères : il suffit que leur masse molaire soit suffisante (supérieure à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements) et que la température d'utilisation soit suffisante (supérieure à la T_g et la T_f mais inférieure à la température d'écoulement). Un élastomère est donc un polymère qui est utilisé « sur le plateau caoutchoutique ».

Dans les livres de prépa (prenons l'exemple du Tec&Doc Violet de P. Gréacias p. 855) sont définies trois classes de polymères : les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables. En fait voilà ce qu'il conviendrait de préciser selon moi :

- Classe des thermoplastiques : polymère non réticulé, utilisé à l'état solide
- Classe des élastomères : polymère, réticulé ou non, utilisé sur le plateau caoutchoutique
- Classe des thermodurcissables : polymère réticulé, utilisé à l'état solide

Ainsi les 3 classes sont bien distinctes les unes des autres.

Maintenant si on s'intéresse aux courbes $E = f(T)$ il y a 3 types de courbes à connaître, mais qui ne correspondent pas exactement aux 3 classes définies précédemment :

- Courbes avec seulement une T_g (polymères réticulés)
- Courbes avec une T_g et une température d'écoulement (polymères amorphes non réticulés)
- Courbes incluant une T_f (polymères semi-cristallins)

4. Questions posées (ou non)

- Quels sont les types de détecteurs pour la SEC ?
- Quel est le phénomène physique à la base du mécanisme de séparation dans la SEC ? (entropique)
- Quelles sont les autres techniques de mesure du taux de cristallinité ? (DSC)
- Par quel mécanisme obtient-t-on des ramifications ?
- Quel autre paramètre de structure de chaîne est important pour les propriétés (tacticité) ? Comment la mesurer ?
- Pour quel type de polymère passe-t-on directement de l'état solide à l'état liquide ? (polymère non réticulé de faible masse molaire)
- Qu'est-ce que l'élasticité ? Qu'est-ce qu'un élastomère ?
- Quelle est l'origine principale de l'élasticité de certains polymères ? (enchevêtrements)
- Qu'est-ce que le module d'Young ? Quel est son ordre de grandeur à l'état amorphe ?
- Qu'est-ce qu'un polymère ? (IUPAC : a substance composed of macromolecules) Qu'est-ce qu'une macromolécule ?
- Y-a-t-il eu des prix Nobel dans le domaine des polymères ? (Staudinger, Flory, Ziegler-Natta, De Gennes)
- Donner des exemples de polymères naturels
- Comment mesure-t-on la masse molaire d'un polymère ? Comment la contrôle-t-on lors de la synthèse ?
- Qu'est-ce que le caoutchouc ? Qu'est-ce que la vulcanisation ? Qui l'a découverte ?
- Qu'est-ce qu'un plastifiant ?
- Qu'est-ce que la température de transition vitreuse ? Comment la mesure-t-on ?
- Comment mesure-t-on le module d'Young ? Qu'est-ce que la loi de Hooke ?
- Comment définit-t-on la dispersité ?
- Est-ce que tous les polymères sont dispersés ? (non → certains polymères naturels, polymères obtenus par ingénierie génétique ou certains dendrimères)

5. Les propriétés mécaniques dans les programmes

On retrouve les propriétés mécaniques des polymères dans « l'ancien » programme de PC, mais cela se limite aux tests de traction et aux courbes $E=f(T)$. Je n'ai rien trouvé à ce sujet dans le nouveau programme.

Pour avoir une vision plus large de ce qui peut être abordé en premier cycle sur ce sujet il est intéressant de consulter le programme de BTS « Métiers de la chimie ». Je ne vous conseille pas de placer cette leçon au niveau BTS, car vous allez voir que les polymères sont traités dans différentes parties du programme, ce qui rend la tâche difficile. En revanche, il est intéressant de découvrir les différentes propriétés mécaniques abordées, la rigidité (c'est-à-dire le module d'Young) n'en étant qu'une parmi de nombreuses autres.

Ce programme peut être retrouvé à l'adresse suivante :

<https://enqdip.sup.adc.education.fr/bts/index.htm>

Dans la Partie synthèse chimique, p. 90 :

LES POLYMÈRES	
Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Classification des polymères : thermoplastiques amorphe, semi-cristallin, thermodurcissables, élastomères Macromolécules d'origine naturelles (ADN, protéines)</p> <p>Propriétés physico-chimiques : gonflement – solubilité</p> <p>Structure et cohésion des macromolécules</p> <p>Propriétés thermomécaniques : température de transition vitreuse, température de fusion</p> <p>Réaction de polymérisation Polymérisation par étapes Polymérisation en chaîne</p> <p>Aspects environnementaux Valorisation des déchets de polymères : recyclage, valorisation énergétique Vieillessement d'un matériau polymère, polymère biodégradable</p>	<p>Relier les propriétés macroscopiques d'un polymère à sa structure microscopique pour s'approprier et analyser un cahier des charges donné</p> <p>Analyser un thermogramme (DSC) pour déterminer une température de transition vitreuse.</p> <p>Choisir le type de réaction de polymérisation et la nature du ou des monomère(s) mis en jeu afin d'obtenir les propriétés physico-chimiques souhaitées dans le cahier des charges.</p> <p>Extraire et exploiter des informations sur les modalités de retraitement et de valorisation d'un polymère.</p> <p>Identifier les facteurs agissant sur la dégradation d'un polymère pour contrôler son vieillissement.</p>

Dans la partie formulation/propriétés mécaniques p. 102 :

<i>Comment améliorer la résistance mécanique d'un matériau ?</i>	
Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Déformation des matériaux : traction, cisaillement, torsion, pliage</p> <p>Essais de traction ; module élastique, loi de Hooke</p> <p>Dureté d'un matériau ; échelles de dureté</p> <p>Résistance mécanique</p>	<p>Exploiter une courbe de traction : domaine élastique, domaine plastique, point de rupture, striction.</p> <p>Établir un lien entre les grandeurs lues sur la courbe de traction et les propriétés mécaniques d'un matériau : souplesse, ductilité, résistance.</p> <p>Mettre en œuvre une méthode de mesure de la dureté.</p> <p>Mettre en œuvre différents tests relatifs aux contraintes mécaniques (choc, abrasion sèche et humide, pliage, emboutissage).</p>

Transition vitreuse ; température de transition vitreuse	Mettre en œuvre une méthode de contrôle de la texture. Établir un lien entre les propriétés mécaniques d'un matériau et sa température de transition vitreuse.
Interprétation microscopique : influence de la structure d'un polymère sur la température de transition vitreuse	
Loi de Fox	Appliquer la loi de Fox pour obtenir un produit de température de transition vitreuse donnée.
Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	Exploiter une courbe de DSC : transition vitreuse, fusion, cristallisation, réticulation. (S)

6. Propositions de plans

Comme énoncé précédemment, le plan mérite d'être transformé, pour permettre un meilleur traitement de l'élément imposé. Voici deux propositions :

6.1. Plan 1 :

I) Propriétés mécaniques

I)1) Essai de traction :

Présentation du test de traction.

Présentation de la courbe de traction, des différents domaines et des différents paramètres qui peuvent en être tirés et qui correspondent à différentes « propriétés » mécaniques.

Remarque : les courbes de traction sont au programme du BTS Métiers de la chimie (« Exploiter une courbe de traction : domaine élastique, domaine plastique, point de rupture, striction »)

I)2) Loi de Hooke et module d'Young

Remarque : la loi de Hooke est également au programme de BTS (« Etablir un lien entre les grandeurs lues sur la courbe de traction et les propriétés mécaniques d'un matériau : souplesse, ductilité, résistance »)

I)3) Autres propriétés mécaniques

Mentionner d'autres propriétés et d'autres tests, selon ce qui peut être trouvé dans la littérature.

Si on s'en tient au programme de BTS : tests de cisaillement, torsion, pliage ; mesure de la dureté, mesure de la résistance mécanique (choc, abrasion sèche et humide, pliage, emboutissage).

Transition : Dire qu'on va s'en tenir maintenant qu'à une seule propriété mécanique qui est la rigidité et qui est mesurée par le module d'Young dans le domaine élastique. On va étudier l'évolution de cette propriété en fonction de la température et voir qu'elle permet de définir différentes familles de polymères.

II) Module d'Young et familles de polymères

La classification en familles que je propose ci-dessous est basée sur celle du Halary. Pour chaque famille on insistera sur l'existence de températures caractéristiques (T_g , T_f) vues en prérequis.

II)1) Polymères linéaires amorphes

II)2) Polymères semi-cristallins thermoplastiques

II)3) Polymères réticulés

Dans cette famille on fera la distinction entre les polymères thermodurcissables (utilisés à l'état vitreux) et les élastomères (utilisés sur le plateau caoutchoutique et en général plus faiblement réticulés)

Transition : L'étude la rigidité et de son évolution avec la température permet donc de classer les polymères en différentes familles et donne des informations sur leur structure comme l'existence de domaines cristallins ou de points de réticulation. Cela est bien sûr lié à la structure des macromolécules elles-mêmes à l'échelle microscopique. Voyons maintenant plus en détail comment les propriétés mécaniques et en particulier les courbes $E = f(T)$ peuvent nous renseigner sur la nature et la structure des macromolécules formant le polymère.

III) Lien avec les caractéristiques des macromolécules

L'enjeu pour cette partie est de ne pas tomber dans un « catalogue » et de sélectionner seulement quelques exemples bien illustrés. Voici ci-dessous quelques idées mais il y en a d'autres (influence du taux de cristallinité, influence de chaînes latérales, influence du monomère etc.).

III)1) Masse molaire (et masse molaire entre enchevêtrement)

Montrer sur des exemples que T_g et T_f sont influencées par la masse molaire, ainsi que la longueur du plateau caoutchoutique, et que l'étude des courbes $E=f(T)$ renseigne donc sur la masse molaire.

III)2) Taux de réticulation

Montrer que le taux de réticulation joue sur la T_g , sur le module du plateau caoutchoutique (voir Deterre p. 54 sur le polyisoprène)

III)3) Tacticité

Montrer que la tacticité joue sur l'allure des courbes $E = f(T)$.

Conclusion : Nous avons vu que les courbes $E = f(T)$ sont le reflet de la nature et de la structure des macromolécules constituant le polymère. Elles peuvent nous renseigner sur la masse molaire, le taux de réticulation, la tacticité, mais aussi sur d'autres paramètres comme le taux de cristallinité, la présence et la longueur des chaînes latérales. Néanmoins les liens entre ces caractéristiques microscopiques et les propriétés thermomécaniques sont complexes, et chaque caractéristique a en général plusieurs effets sur les propriétés, qu'il est difficile de dissocier. Ainsi, d'autres techniques que les tests mécaniques doivent être utilisées pour caractériser les macromolécules : DSC (pour la T_g et le taux de cristallinité par exemple), la RMN (tacticité), la spectrométrie de masse etc.

6.2. Plan 2 :

I) Propriétés mécaniques

I)1) **Essai de traction** : idem plan 1

I)2) **Loi de Hooke et module d'Young** : idem plan 1

I)3) **Autres propriétés mécaniques** : idem plan 1

Transition : Dire qu'on va s'en tenir maintenant qu'à une seule propriété mécanique qui est la rigidité et qui est mesurée par le module d'Young dans le domaine élastique. On va étudier l'évolution de cette propriété en fonction de la température et voir qu'elle dépend fortement de la nature des chaînes de polymères et de leur masse molaire.

II) Evolution du module d'Young et effet de la masse molaire

Ici on exclut les polymères réticulés dont l'allure de la courbe $E=f(T)$ est régit par la masse molaire moyenne entre points de réticulation.

II)1) **Polymères linéaires amorphes**

II)2) **Polymères semi-cristallins thermoplastiques**

Pour chaque catégorie de polymère on présentera l'allure de la courbe $E=f(T)$, les températures caractéristiques et on illustrera l'effet d'une modification de la masse molaire du polymère. Il faudra définir la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. Cet effet de la valeur de M est bien illustré dans le Halary.

Transition : Nous avons vu que l'évolution du module d'Young (donc de la rigidité) en fonction de T est fortement influencée par la valeur de la masse molaire moyenne du polymère. Néanmoins celle-ci ne peut pas être déterminée de manière précise sur une courbe $E=f(T)$. D'autres techniques plus précises existent, certaines permettant même d'accéder à la distribution des masses molaires.

III) Mesures de masses molaires

Il faut éviter à tout prix le catalogue, peut-être en trouvant un exemple fil rouge.

Pour les explications sur les différents techniques, le Atkins est très bien (Chapitre 5 pour les propriétés colligatives et sinon chapitre 19). Il peut être complété par le Fontanille par exemple, qui détail plus les démonstrations (mais que je ne trouve pas toujours très clair pour les aspects thermodynamiques des propriétés colligatives)

III)1) **Définitions**

Définitions de M_n , M_w et de I_p .

III)2) **Méthodes colligatives / Mesure de M_n**

Choisir une technique : osmométrie, tonométrie, ultracentrifugation

III)3) **Mesure conjointe de M_w et M_n**

Choisir une technique : spectrométrie de masse, chromatographie d'exclusion stérique

III)4) **Mesure viscosimétrique (si le temps)**

Conclusion :

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères sont cruciales pour ce qui est de leurs applications biensûr, mais aussi de leur mise en forme. L'étude de la rigidité, mesurée par E , en fonction de la température a montré l'importance de la maîtrise de la masse molaire des chaînes macromoléculaires constituant le polymère. Celle-ci peut être définie de différentes façons et de nombreuses techniques existent pour la déterminer précisément. De nombreux autres

paramètres, non étudiés ici, influent sur les propriétés mécaniques (le taux de cristallinité, la réticulation, la tacticité etc.) et peuvent être mesurés par d'autres techniques analytiques comme la RMN, la DSC etc.

Alternative : montrer effet tacticité et parler de la mesure par RMN (du coup il faut alléger sur les masses molaires)