

LC10-Relations structure-propriétés dans les macromolécules

Présentée par Lise Boutenègre

Correction C.Monneré

Plan proposé

I/Introduction : importance des polymères dans le quotidien et variabilité des propriétés

II/Modification des propriétés méca/paramètres structuraux

1/Nature du motif de répétition

2/tacticité

3/interactions interchaines

III/Choix d'un polymère en fonction de propriétés physiques

1/polymères conducteurs

2/propriétés optiques

Commentaires généraux

La leçon présentée par Lise a été globalement appréciée. Les contours de la leçon et son positionnement en L3, à la fin d'un cycle polymère dans lesquels les élèves auraient abordé successivement la synthèse puis la physicochimie générale des matériaux polymères, ont été bien argumentés.

Les difficultés propres à ce genre de leçon (la grande diversité des systèmes polymères et la difficulté à appréhender et catégoriser cette difficulté sans mélanger les concepts et/ou tomber dans l'effet catalogue) ont été abordées. L'activité pédagogique, basée sur une étude documentaire de la réaction de vulcanisation du caoutchouc et de son impact sur les propriétés du matériau est apparue très pertinente.

Sur le fond, le contenu de la leçon proprement dite était bien équilibré, Lise ayant pris soin dans la partie centrale de sa leçon de détailler, élément par élément, l'effet des variations structurales (présence de substituants plus ou moins encombrants et/ou électronégatifs, tacticité de l'enchaînement, présence de branchements éventuels, présence de liaisons faibles interchaines, influence des réticulations) sur les paramètres clés que sont les températures de transition vitreuse, le taux de cristallinité et le module d'Young des matériaux résultants. L'utilisation d'exemples précis, et la comparaison de polymères de structures proches, mais différant par la nature d'un atome de la chaîne principale ou de la chaîne latérale (PVC vs polyéthylène vs polypropylène par exemple, ou encore polyester vs polyamide de même longueur de motif de répétition) permet de poser le discours et d'éviter un effet catalogue, ce qui est toujours appréciable.

La seconde partie de la leçon, plus courte a porté sur des propriétés physiques des polymères. Un point fort de cette leçon a été de traiter les polymères conducteurs (ce qui a permis, en creux, d'expliquer pourquoi la plupart des matériaux polymères sont isolants, par des considérations de constante diélectrique). Cette partie a d'ailleurs été plutôt bien traitée. Cette partie s'est conclue sur une

discussion des propriétés optiques des polymères, avec des considérations sur le caractère transparent ou opaque du matériau en fonction de sa structure. Même si cette partie était intéressante, j'y vois deux défauts : l'un était le vocabulaire parfois imprécis, les notions de cristallites et de microdomaines n'ayant pas été explicitement mentionnées (un schéma aurait pu aider à comprendre l'origine de ces domaines). L'autre est liée à la position de la partie optique après la partie électrique. C'est dommage, car ces propriétés optiques découlent principalement des propriétés de cristallinité évoquées dans la partie précédente, et un positionnement en tête de partie aurait simplifié la transition, et permis de raccorder plus efficacement ces concepts de transparence/opacité aux paramètres structuraux, et donc au thème de cette leçon. Ensuite, les propriétés de conduction auraient pu permettre d'amener à une conclusion sur la pertinence de la chimie des polymères dans de nombreuses problématiques modernes de recherche et technologie (photovoltaïque, éclairage basse consommation, électronique organique...).

Points spécifiques

Parmi les critiques plus spécifiques qui pourraient être faites au choix de Lise, plusieurs choses m'ont un peu gêné :

-Le fait qu'à aucun moment les termes utilisés (motif de répétition, degré de polymérisation, polymère linéaire ou ramifié par exemple) n'aient été rappelés. Certes ces notions figuraient en prérequis, mais j'aurais trouvé que des rappels en introduction auraient pu aider à poser le discours, plutôt que des rappels historiques sur l'importance économique des polymères et leur découverte, comme cela a été fait

-le fait que bien souvent, les polymères présentés n'aient pas été plus explicitement nommés, ou qu'on ait jamais rappelé à quelle classe de polymères ils appartenaient. Plus gênant encore, dans les réponses aux questions, certains types de polymères n'ont pas pu être clairement identifiés (les polyesters, qui ont été nommés polycarbonate, le polyacétyle). C'est dommage, il est important non seulement que ces termes soient maîtrisés, mais que pour chaque famille présentée, on ait des exemples d'applications de la vie courante dans lequel ils interviennent.

-Le manque de chimie dans le sens vraiment le plus général du terme dans cette leçon : on a vu beaucoup de courbes d'évolution de tel paramètre en fonction de la température, mais rarement de schéma « montrant » les phénomènes dont Lise parlait (par exemple une représentation de Fisher pour illustrer la restriction de liberté conformationnelle de la chaîne quand un hétéroatome électronégatif y est présent, du fait de répulsions électrostatiques, une illustration sur un cas précis de la notion de triade dans la définition de la tacticité, etc.)

-à aucun moment la chimie des polymères en solution n'a été évoquée : il y aurait pourtant eu des choses à dire : l'influence des substituants sur la solubilité/filmabilité (exemple de la cellulose et du nitrate de cellulose par exemple), les propriétés de repliement des chaînes en solution et la formation de gels par percolation (acide polyacrylique par rapport à des acrylates) ou encore l'autoassemblage des polymères à blocs amphiphiles (type pluronic, utilisé comme agent de délivrance de médicaments)

- attention à la confusion entre plastomère et elastomère. Si les deux présentent une température de transition vitreuse assez basse, le premier (on peut citer le PET des bouteilles d'eau ou le polyisoprène non réticulé) va s'écouler après passage de cette transition et donc pouvoir être mis en

forme de manière irréversible, le second (acoutchouc vulxcanisé) va acquérir une elasticité mais si écoulement il y a, il n'interviendra qu'à température beaucoup plus élevée.

On peut résumer avec le digramme ci-dessous, le « point triple » correspond à la transition plastomère (deux états I et III) à elastomère (états I puis II puis éventuellement III)

2.5 Mobilité Moléculaire

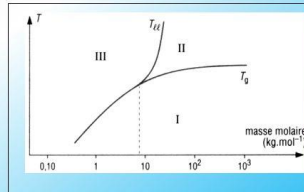
2.5.2. Propriétés thermomécaniques des polymères :

♦ Une transition diffuse : la transition liquide-liquide des polymères linéaires :

♦ Existence d'un plateau caoutchoutique (Cas des polymères tridimensionnels).

♦ Passage plus ou moins franc de l'état caoutchoutique à l'état liquide (cas des polymères linéaires) ⇒ Transition TII : transition liquide-liquide.

Elle marque le début du domaine dans lequel le polymère peut être mis en œuvre.



Plan alternatif

Une autre structure en deux parties me parait couvrir de manière plus exhaustive les thèmes à aborder dans la leçon

I/ Variabilité des structures au sein d'une macromolécule

1/Nature du motif

- liberté conformationnelle de la chaîne principale
- Présence de substituants, et interaction => influence sur la rigidité de la chaîne

2/Tacticité

- arrangement intra chaîne

3/longueur de la chaîne polymère

- notion d'enchevêtrements

4/liaisons faibles interchaines, présence de motifs donneurs ou accepteurs de liaison hydrogène

5/polymères à blocs

II/ Influence de cette variabilité structurale sur les caractéristiques des polymères

1/en Solution

- la pelote statistique, lien avec liberté conformationnelle
- notion de solubilité, percolation (gels, épaisants) filmabilité

-autoassemblages des polymères à blocs

2/ à l'état solide, changements de phase et propriétés mécaniques (on donnera à chaque fois quelques exemples)

-température de transition vitreuse, taux de cristallinité

-module d'young et notions d'élasticité/plasticité

3/ Propriétés autres

-transparence ou opacité optique : notion de cristallites et microdomaines

-Conductivité : notion d'isolant diélectrique, structure et utilité des polymères conducteurs