

LC 10 : Relations structure-propriétés des macromolécules

Element imposé

Influence de la tacticité

Introduction pédagogique

Niveau L3

Prérequis :

- Chimie organique : réactions de chimie organique de base, réactions radicalaires, synthèse de macromolécules...
- Macromolécules et polymères : Définitions, 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

Biblio :

- Halary
- Barton
- Trotignon
- Frajman
- Fontanille
- Ashby
- Walton

Activités liées

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

Introduction

Marché des polymères : 400 millions tonnes/an Prix nobel : 1953 ; Staudinger, 1963 : Ziegler et Natta, 2000 : polymères conducteurs Pb de cargo dont le matériau était mal choisi

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

1.1 Influence du motif

Augmentation de la Tg -Ajout d'un atome électronégatif dans le motif -Ajout d'un cycle aromatique
Ajout d'un substituant :

- Rigide : encombrement augmente : Tg augmente [Projeté au tableau exemples](#)
- Flexibles [Projeté au tableau exemples](#)

Plus le motif sera simple plus le degré de cristallinité augmente. Lié à la résistance à la traction [Projeté au tableau courbe resistance en fonction de la cristallinité](#)

1.2 Influence de la tacticité

[Rappel sur la tacticité](#)

- Isotactique (semi-cristallin)
- Syndiotactique (semi-cristallin)
- Atactique (amorphe)

[projection evolution module d'Young selon amorphe, cristallin ou semi-cristallin.](#)

1.3 Interactions entre les chaines

Existence de liaisons faibles : Liaisons H (Tg augmente) [Projection Tg selon le motif](#) Ramification [dur de déplacer les chaines les unes par rapport aux autres donc TG augmente](#) Réticulation [Liaisons fortes](#) Schéma (voir en lien)

2 Choix du polymères en fonction des propriétés physiques

2.1 Propriétés électriques

[projeté polarisation des groupes et permittivité relative de divers polymères.](#) Formule de Lorentz et Lorentz : $P = \sum P_i = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$

Electret : Matériau diélectrique chargé en permanence. Polymère classique $\xrightarrow{T > Tg}$
 $\xrightarrow{\text{Fortchampelectriqueunidimensionnel}}$
 $\xrightarrow{\text{Refroidissement}}$

2.2 Propriétés optiques

Etat amorphe \rightarrow *Polymre transparent*

[projeté : différent composés et indice de réfraction et transmission : PMMA \(plexi et cuves\) 92% ou polycarbonate \(lunettes de sécurité car plus résistant à la rayure\) : BIEN REGARDER TOUTES LES PROPRIETES](#)

3 Conclusion

Prochain cours : propriétés chimiques des polymères (solubilisation/réactivité) et copolymères (plus adaptés aux applications qu'on veut leur donner).

4 Question

TP ?

- Pourquoi rigide si polarisé et pourquoi cycle aromatique rigide ?
- Pourquoi le soufre ? Très polarisable et liaison S-S facile à rompre homolytiquement.
- Pourquoi plus résistant à la rayure ? à chercher
- Ne pas mélanger les influences ? Mal formulé
- Autres confusions faites dans les propriétés physiques des macromolécules ? T_{fus} T_g
- Pourquoi PN de Staudinger aussi tard ? 1844 vulcanisation. Avant : très empirique.
- Pb de cargo pdnt seconde guerre mondiale ? Soudure et acier pas assez résistant. (un peu hors sujet)
- Définition de motif ? Ce qui se répète.
- Pourquoi l'électronégativité influence la rigidité ? C'est l'angle dièdre qui est bloqué : mettre une figure de Newman, bien expliquer que les barrières de conformations.
- Et groupement flexibles ? Ecartes les chaînes donc augmente le volume libre.
- Moyen chimique de faire augmenter le taux de cristallinité ? Oui LH.
- Méthode physique ? En faisant refroidir doucement et pas d'un coup.
- C'est quoi une triade ? Comment on regarde ça dans une chaîne ? Dessine au tableau : Dans les triades on dit hétérotactique et pas atactique.
- A quelle famille chimique appartiennent les polymères en lien ? Nylon 6-4 (polyamide), Polyester
- Influence de la ramification sur la cristallinité ? On crée des intrications donc transition vitreuse augmente. Mais pas cohérent avec autre chose. (quoi ?)
- Température de transition vitreuse pour le caoutchouc vulcanisé ? Non, transition caoutchouteuse.
- Nom des polymères qui chauffe et deviennent plus élastique ? elastomère
- Exemple de thermodurcissable ? Résine époxy
- Nom du polymère ? Polyacétylène
- Pourquoi les amorphes ont une transmission importante ? Diffusion par les zones cristallines.
- Comment on appelle ces zones organisées sur des échelles courtes ? Pour polymère ? Microdomaine. (domaine de taille micrométrique) pour polymère : cristallites.
- Laisse passer le rayonnement ? Non pas tous, juste visible.
- A quoi servent les polymères en solution ? Change la viscosité, épaississant.
- Exemple de copolymère ? Polystyrène choc. Gant en nitrile.

5 Retour

Bien dire que tout ce qui précède était très empirique. Pour exemple du cargo peut être plus parler des cuves de solvant. Rappeler ce qu'est un polymère. mettre une figure de Newman, bien expliquer que les barrières de conformations. Parler aussi des polymères en solution (pelote statistiques...)

Ou faire grand 1) Polymère, DP, motif, etc et 2) Le grand 1 de Lise. Inverser propriétés optiques et électriques Manque de chimie : commenter plus la structure des molécules.