

LC 47 : Relations structures - propriétés des macromolécules.

Niveau: L2

- Prérequis:
- Polymères : définitions, propriétés, structure amorphe et cristalline, tacticité, ramification (L2)
 - Forces intermoléculaires (L1)
 - Température de transition vitreuse et de fusion, état d'un polymère (L2)
 - Module d'Young et propriété selon les domaines (L2)

Intro péda: → Dans un module portant sur les macromolécules et plus particulièrement les polymères ⇒ niveau L2

→ Avant : introduction aux polymères, propriété et caractérisation des macromolécules.

Après : synthèse des macromolécules.

→ Propriétés déjà connues mais on se focalise sur la relation entre propriétés et structure.

Objectif : qu'ils soient capable de choisir un polymère suivant les propriétés voulues

→ Difficulté : vocabulaire lié à ce domaine.

TD : classement des propriétés selon la structure

TP : analyse de matériaux + faire le lien entre propriétés et structure.

Intro: → Polymères = matériaux synthésés et mis en forme pour remplir des fonctions

⇒ il faut comprendre ses relations entre structure et propriétés pour moduler ces dernières.

→ Exemple : PN en 2000

→ Rappel sur les propriétés mécaniques:

- thermoplastique (amorphe, cristallin ou semi-cristallin)

- thermodurcissant

- élastomères (amorphe)

FRATMAN p. 374

BAILON p. 558

caractérisées par T_g et T_v et module d'Young

Objectifs: - comprendre la nature des interactions à sa base des propriétés

- Etre capable de prédire l'évolution des propriétés en fonction des structures.

1 - Modulation des propriétés mécaniques d'un polymère.

→ courbe $E = f(T)$ pour un semi-cristallin. FRATMAN p. 380

⇒ on joue pas beaucoup sur E mais plutôt sur T_v et T_g .

A) Agir sur le motif.

→ Augmentation de la rigidité ⇒ augmentation de T_v

→ Au sein de la chaîne: exemple de PE, POM et PAE

FRATMAN p. 377

⇒ atome électro-négatif ou groupe rigide

augmentation de T_v

→ Via la réduction du volume libre: PE, PS + groupe latéral

⇒ substituant rigide bloque les mouvements de chaîne

⇒ substituant flexible écarte les chaînes.

Tr:

PE	PP	PVAC	PVAL	
				→
-100°C	-10°C	30°C	85°C	T_v

OH < OAc ⇒ on s'attendrait à ce qu'il soit avant.

B) Agir sur les interactions entre chaîne.

→ Exemple du PVAL \Rightarrow liaison hydrogène qui augmente la rigidité.

Nylon 6,6 ($T_v = 50^\circ\text{C}$) $> T_{\text{amb}}$) \Rightarrow utilisé pour faire des matériaux rigide (textile). C'est un thermoplastique

→ Exemple du Kevlar (**structure**): chaîne rigide + liaison H + π -stacking

→ liaison forte par réticulation: **BALON p. 567**

vulcanisation du polyisoprène ($T_v = -73^\circ\text{C}$)

\perp élastomère

\hookrightarrow \nearrow de sa rigidité donc de T_v

Modulation des propriétés selon la quantité de S ajoutée.

Tr: la répartition statistique des chaînes est aussi à l'origine d'un changement de propriétés

C) Influence de la régularité des chaînes.

→ Différence PEHD et PEBD:

- PEHD est très peu ramifié \Rightarrow peu résistant mais moins souple

- PEBD est ramifié \Rightarrow souple mais moins résistant.

→ Tacticité: exemple du ~~polyisoprène~~ polypropylène

Rappel sur Silex.

WIKI POLYPROPYLENE

\Rightarrow changement de T_g

\Rightarrow utilisation industrielle seulement de PPI

Tr: Dans tous ces exemples, on se limite à l'utilisation d'un seul monomère. Néanmoins, le recours à l'utilisation de copolymère peut permettre de modifier les propriétés.

II - Modulation des propriétés par l'utilisation de copolymère.

A) Propriétés mécaniques.

→ Copolymère = 2 monomères de nature différents

→ copolymère statistique : 1 seule phase amorphe

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_g(A)} + \frac{w_B}{T_g(B)}$$

FRAJMAN p. 381

ex: SAN WIKI

⇒ on peut ajuster T_g selon le cahier des charges.

→ Copolymère à bloc : 2 phases amorphes ou cristallines.

Exemple du polystyrène choc = PS + PB

⇒ formation de microstructure. ↳ élastomère

⇒ copolymère

thermoplastique élastomère

FRAJMAN p. 400

Tr: Jusqu'à présent, on s'est concentré sur les propriétés mécaniques qui relève de l'utilisation des polymères. Mais il est également important de s'intéresser à sa dégradabilité.

B) Biodégradabilité des polymères.

→ Propos actuels car nombreux déchets (mer de plastique).

⇒ on cherche à faire des polymères biodégradables.

→ Dégradation photochimique :

copolymère PE + monoxyde de carbone

FONTANILLE p. 342

⇒ Formation d'oligomères plus facilement dégradés.

→ Dégradation par hydrolyse ou bactérienne :

WIKI PHBV

PHBV : thermoplastique.

Utilisation : libération contrôlée de médicament

alternatives aux plastiques non biodégradables.

Conclusion: Possibilités pour modifier ses propriétés :

- modification du motif
- modification des interactions entre chaîne
- sélectivité de copolymère.

Ouverture: Utilisation d'adjuvants. BAILON p. 268

Biblio: - FRAJMAN
- BAILON
- FONTANILE
- TROTIGNON

