

Historiques polymères

Les polymères (du grec poly- (plusieurs) et mēre (unité)), constituent une forme particulière de structures moléculaires dont l'importance théorique et pratique a considérablement crû durant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle.

- Goodyear 1839: vulcanisation du caoutchouc
- Staudinger 1953: Prix Nobel macromolécules
- Ziegler et Natta: Prix Nobel 1963 hauts polymères

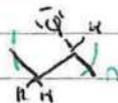
Sur le plan industriel, la chimie des polymères correspond à d'importants tonnages annuels. La consommation mondiale de polymères produits industriellement est supérieure à 150 millions de tonnes et comprend principalement des plastiques (56%), des fibres (18%) et des élastomères ou caoutchoucs de synthèse (11%).

1. Présentation des polymères

1.1 macromolécules et polymères

Les molécules constitutives des polymères sont désignées par le terme générique de macromolécule; il s'agit de molécules de mono-molécules double constituées par la répétition d'une unité fondamentale, les unités étant liées par des liaisons covalentes.

ex: PVC (polychlorure de vinyle)



polymère: tout système constitué d'un ensemble de macromolécules dont les unités de constitution sont structurellement identiques, mais qui diffèrent par certains de leur propriétés structurales.

⚠ macromolécules ≠ polymères.

1.2 Originité de la physico-chimie des polymères

In chimie organique, les molécules sont constituées en général au plus de

quelques dizaines d'atomes et 10^4 à 10^6 g.mol⁻¹ et leur taille varie de quelques centaines de picomètres à quelques nanomètres.

Dans le cas de polymères, le nombre d'atomes peut facilement dépasser le million et les dimensions peuvent aller jusqu'au mm. Cela fait apparaître des propriétés nouvelles et intéressantes pour les matériaux.

L'originalité de la physico-chimie des polymères provient de ce que leurs propriétés sont liées à la multiplicité des interactions moléculaires inter ou intra.

1.3 Types de polymères et classifications

1. les polymères naturels issus des végétaux ou animaux; historiquement, ce sont les premiers polymères utilisés par l'homme. Ils assurent des fonctions essentielles de l'activité biologique.
ex: terpènes (caoutchouc), protéines (laine, soie), polysaccharides (amidon, cellulose), acides nucléiques (ADN, ARN)...

2. les polymères artificiels obtenus par modification chimique de polymères naturels.

3. les polymères synthétiques obtenus au moyen de réactions chimiques à partir de petites molécules, principalement issues de la pétrochimie.

ex: polyéthylène (PE), polystyrène (PS), polyacrylonitrile (PAN), polychlorure de vinyle (PVC), polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Un autre mode de classification des polymères :

1. les polymères de grande diffusion dont la production est supérieure ou égale au million de tonnes par an (PE, PS, PVC)

2. les polymères techniques produits en moindre quantité dont l'intérêt provient de leurs caractéristiques mécaniques.

3. les polymères spécifiques utilisés pour une application particulière en raison d'une propriété spécifique.

2. Chimie structurale des polymères

2.1. Définitions de base

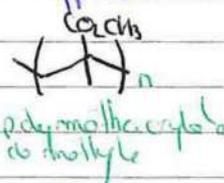
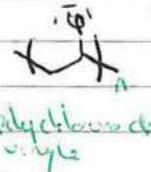
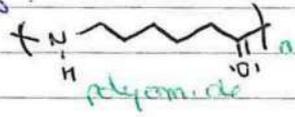
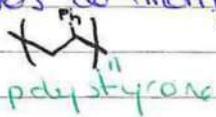
macromolécules, oligomères, polymères : les macromolécules constitues des polymères sont des molécules de mono moléculaire élevée substituées par la répétition d'une unité fondamentale liées entre elles par des liaisons covalentes.

Un polymère est constitué d'un ensemble de macromolécules dont les unités sont structuralement identiques, cependant, les macromolécules qui constituent le polymère diffèrent par plusieurs aspects :

- le nombre d'unités qui forment les macromolécules
- la connectivité de ces unités
- la géométrie des unités au sein de la macromolécule
- la séquence, dans le cas de copolymérisation.

motif, monomère

d'unité de répétition d'une macromolécule est appelé le motif. Quelques exemples de motifs :



Un polymère est préparé à partir de petites molécules, appelées monomères. Les monomères employés peuvent être d'un seul type \rightarrow homopolymère. Certains polymères, appelés copolymères sont préparés à partir de plusieurs monomères.

 motif \neq monomère parce qu'on peut perdre des atomes.

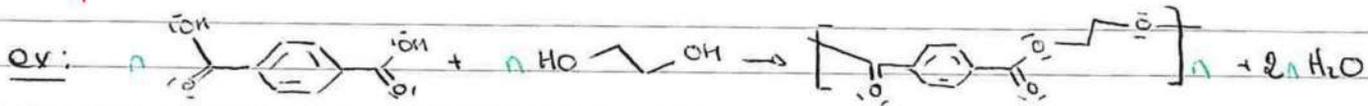
Types de copolymères

- copolymères alternés : A-B-A-B-A-B
- copolymères statistiques : A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B (aléatoire)
- copolymères blocs : A-A-B-B-B-B-A-A-A-A

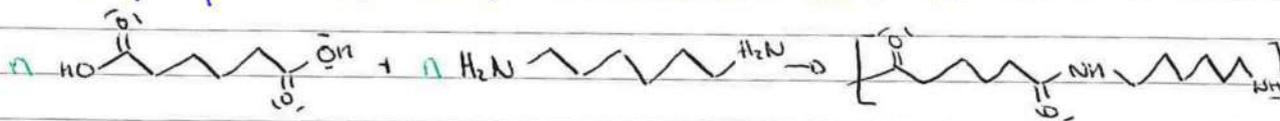
2.2 Synthèse des polymères

Polymérisation par étape

Afin de pouvoir réaliser un enchaînement, les monomères doivent posséder au moins deux groupes fonctionnels susceptibles de réagir ensemble.



PET (polyéthylène téréphtalate) → bouteilles de boisson.



nylon.

⚠ A priori les extrémités sont toujours réactives et pourraient réagir tout le temps ce qui n'arrive pas en pratique.

Polymérisation en chaîne

Plusieurs types: radicalaires, anioniques, cationiques ou catalytiques.

polymérisation radicalaire

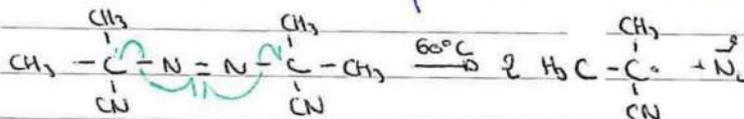
→ met on peut des monomères possédant une fonction alcène et comporte trois étapes.

1. amorçage

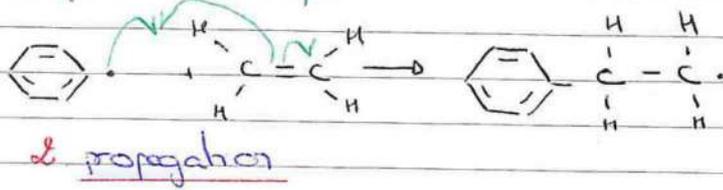
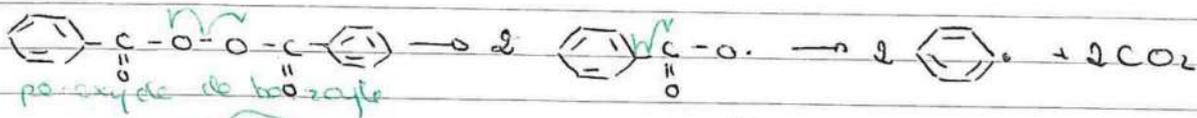
création des centres actifs actifs

→ soit de façon spontané à partir de la molécule de monomère par voie thermique, photochimique ou radiochimique

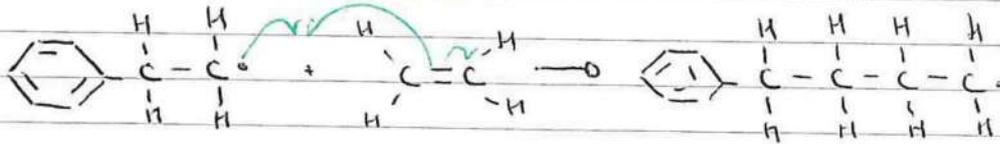
→ soit au moyen d'un amorceur



AIBN



C'est l'étape de croissance de la macromolécule par additions successives sur le monomère :



3. Termination

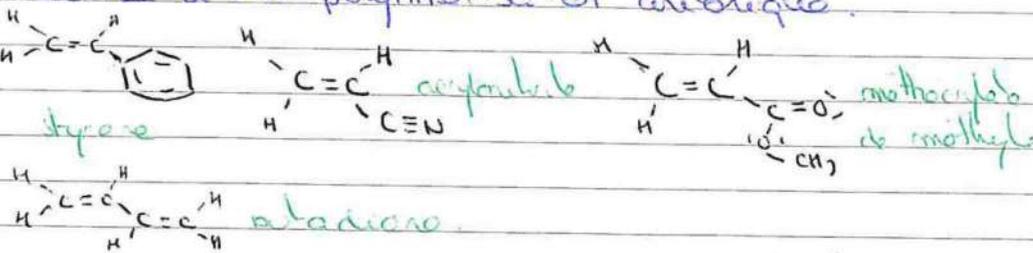
C'est l'étape de disparition des radicaux qui s'effectue selon deux mécanismes :

- combinaison
- échange / dissimulation

→ polymère mort

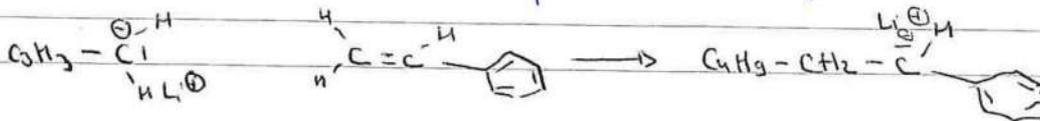
polymérisation anionique

seuls les monomères vinyliques (alcènes) ou cycliques ayant un groupement permettant de stabiliser une charge négative peuvent conduire à une polymérisation anionique.



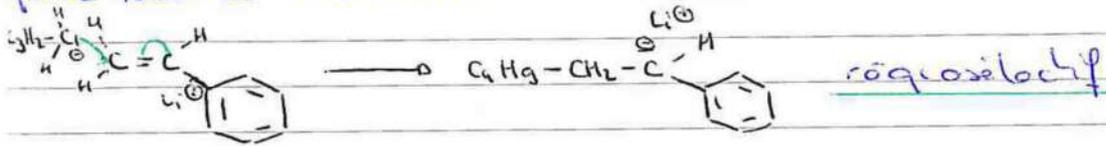
1. amorçage

L'amorçage s'effectue au moyen d'une base forte : NH_2^- , RO^- , BuLi



2. Propagation

La réaction se poursuit par une succession d'étapes d'addition nucléophile sur le monomère.



3. Terminaison

Sans impuretés polymères il n'y a pas de terminaison polymère vivant. On peut ajouter des agents de terminaison.

2.2. Organisations structurales des unités

Degré de polymérisation : le degré de polymérisation noté \bar{X} est le nombre total d'unités structurales constituant la chaîne du polymère, il est lié à la masse molaire et à la longueur de chaîne.

$$\bar{X} \approx \frac{\text{masse de macromolécule}}{m_0}$$

on définit souvent le degré moyen de polymérisation \bar{X}_n qui correspond au nombre moyen de motifs.

Comodivité : on regarde comment les stères se connectent pour des molécules complexes :
on peut se poser de se regarder des enchaînements réguliers ou irréguliers.

Géométrie

Les chaînes des macromolécules peuvent donner lieu à différents types de stéréorégularité appelée aussi tacticité.

tacticité : degré et la forme de régularité de la répétition des groupements par rapport à la chaîne aliphatique.

tacticité liée à un atome de carbone stéréogène

- disposition désordonnée : atactique
- disposition régulière : isotactique
- disposition alternée : syndiotactique

tacticité liée à une double liaison carbone-carbone

2.3 Diversification des structures

La structure des macromolécules est un critère important de classement des polymères. Cette classification est essentielle car toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires (mécaniques en particulier) sont très fortement influencées par la structure des macromolécules.

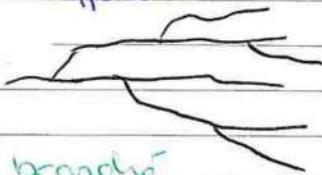
Polymères linéaires

Formes les plus simples des polymères et sont constitués par l'ensemble de motifs répartis de manière linéaire.

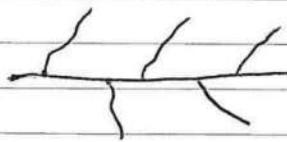


Polymères ramifiés

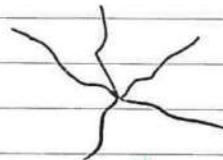
Également appelés branchés, les polymères ramifiés constituent un deuxième type de structure. On observe des chaînes latérales constituées de la même unité que la chaîne principale ou par des unités différentes.



branché



peigne



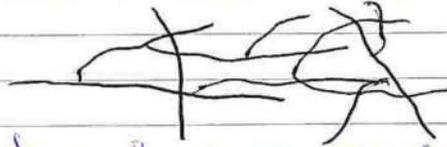
étoile

Le nombre de ramifications d'un polymère modifie notablement certaines de ses propriétés physiques, les grandeurs de charge de départ et l'organisation en phase condensée.

→ comportement thermoplastique

Polymères réticulés

Ce sont des structures tridimensionnelles constituées d'un ensemble de chaînes reliées entre elles en différents points que leurs extrémités \rightarrow **points de réticulation**. Au-delà d'un certain degré de réticulation, les chaînes sont toutes reliées entre elles et constituent une molécule géante.



réticulation double \rightarrow grande rigidité et bonne stabilité

réticulation faible \rightarrow bonnes propriétés élastiques = **caoutchoucs**

ultra-sulfuration des caoutchoucs: Goodyear 1839 \rightarrow chauffage de soufre avec un polymère de diène. Cela conduit à la formation de ponts disulfure.

\rightarrow limite plus ou moins les possibilités de glissement des chaînes \rightarrow **élasticité caoutchoutique**

Interactions entre chaînes

Les propriétés des polymères sont liées à leur cohésion, laquelle dépend des interactions faibles développées entre les chaînes. L'origine de leur comportement des polymères ne réside pas dans la nature des interactions faibles mais dans la manière.

Interactions de Van der Waals

- Keesom : $8-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Debye : $4-6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- London : $1-2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

 } grande sensibilité rapportée à des petites molécules. Dans le cas des polymères, la multiplication de ces interactions faibles conduit à une énergie de cohésion, énergie résultant de l'ensemble des interactions, et la densité d'énergie cohésive qui permet de composer la cohésion des polymères.

Liaisons hydrogène : $15-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $>$ London

2. Masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

— $\sum N_i M_i$ — masse totale de l'échantillon de polymère
— $\sum N_i$ — somme des quantités de matière des différentes espèces.

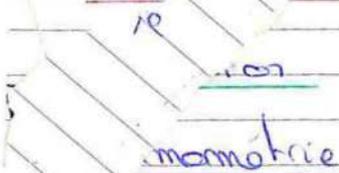
Résumé des méthodes qui indiquent une quantité de matière

3. Masse molaire moyenne

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

accorde un poids statistique plus important aux espèces chimiques de haute masse molaire par rapport aux espèces chimiques de faible MM. Il faut des méthodes qui indiquent les tailles.

4. Détermination des masses molaires moyennes \bar{M}_n et \bar{M}_w



Diffusion de la lumière

Chromatographie d'exclusion stérique

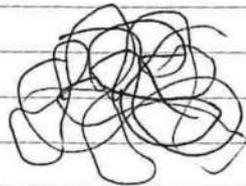
3.5 Polymolécularité

\bar{M}_w représente mieux que \bar{M}_n la composition des polymères et est un meilleur indicateur de ses propriétés. La détermination de \bar{M}_n a pour objectif le calcul de la polymolécularité qui le constitue. Ces polymolécularités sont mesurées avec l'indice de polymolécularité

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

2.5 Modèle de la pelote statistique

Pour des raisons de commodité, les chaînes des macromolécules de polymères sont représentées en zigzag mais ce n'est pas l'état le plus stable. La forme stable est une **forme globulaire** dans laquelle les chaînes sont repliées, cette structure est appelée **pelote statistique**.



L'entropie reste élevée, il s'agit d'un état de désordre maximal.

3. Monomères moléculaires des polymères

3.1 Originalité des polymères

La notion de monomère ne possède pas, pour la plupart des polymères, la signification attribuée à ce terme dans le cas des petites molécules. Si toutes les chaînes d'un polymère possèdent la même structure chimique, la même molécule de ces polymères ne se distingue pas de celle des espèces concentrées en chimie.

d'ailleurs, dans la plupart des cas, les polymères diffèrent des molécules de petite taille en raison de leur **polymolécularité**. Cette notion traduit le fait qu'un polymère ne constitue pas une espèce chimique pure mais un mélange de molécules structuralement comparées, c'est-à-dire formées par la répétition du même motif, quoique de masses différentes. Il n'est possible de définir que des **monomères moléculaires majeurs** c'est-à-dire la **distribution des monomères moléculaires**. Un des objectifs de la fabrication de polymère réside dans le contrôle de sa monomère et de la distribution de ses monomères de **polymolécularité** déterminant les propriétés des polymères.

Il existe trois monomères moléculaires majeurs :

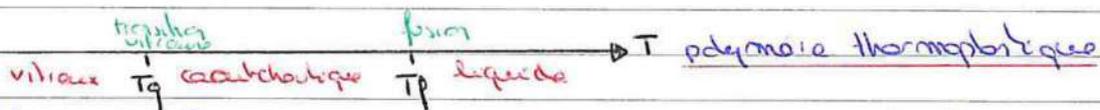
- monomère moléculaire en rampe
- monomère moléculaire en anneau
- monomère moléculaire viscosimétrique

4 États physiques des polymères

La polymérisation des polymères et les grandes masses sont essentielles pour comprendre les propriétés physiques des polymères

1.1 Originalité des polymères

- les polymères n'existent pas à l'état gazeux, les seuls états rencontrés correspondent à des phases condensées.
- les transitions entre états sont moins marquées que dans le cas d'un corps pur.
- tous les polymères ne présentent pas différents états, seuls les **thermoplastiques** connaissent des changements d'état en fonction de la température, les **thermoélastiques** sont généralement détruits par une élévation de température.
- les polymères possèdent souvent plusieurs états solides (cas des mérocrés).



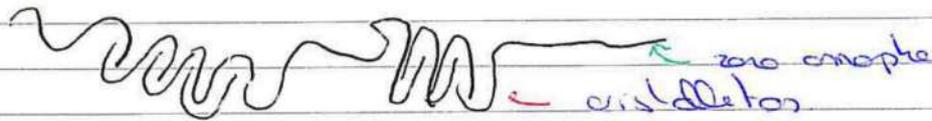
deux états séparés par une grande propriété importante apparaissant : l'état vitreux et l'état caoutchouteux séparés par la température de transition vitreuse.

1.2 Cristallinité des polymères

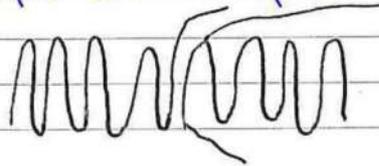
Pour les polymères, l'état solide est diversifié : un polymère peut être amorphe ou présenter une organisation partielle des chaînes ; certains polymères peuvent donner lieu à la formation d'organisations structurées les chaînes des polymères de faible taille on observe dans de nombreux cas la formation de structures partiellement cristallines. On parle d'état **semi-cristallin**.

$$\chi_c = \frac{m_c}{m_t}$$

- lorsque le taux de cristallinité des polymères est faible, il se forme des domaines de petites dimensions appelés **cristallites** dispersés dans une matrice amorphe.



- lorsque le taux de cristallinité des polymères est élevé, les zones cristallines s'organisent en lamelles, la phase amorphe étant rejetée.



4.3 d'état vitreux et la transition vitreuse

Le phénomène de **transition vitreuse** n'est pas propre aux polymères mais il est assez général chez ces espèces chimiques. En raison de la disposition des macromolécules constituant le polymère, le refroidissement d'un polymère liquide donne rarement lieu à une transition nette. On peut définir trois zones principales :

- + le polymère passe d'un **état liquide** à un **état liquide visqueux**, à une température supérieure à sa température de fusion.

- + à partir d'une certaine température, appelée température de fusion, le polymère cesse d'être visqueux et acquiert une propriété nouvelle : l'élasticité, c'est l'**état caoutchouteux**. L'élasticité du polymère correspond à son aptitude à se déformer de manière réversible sous une contrainte.

- + à partir de la température de transition vitreuse, les propriétés élastiques des polymères disparaissent et il devient un solide rigide amorphe.

⚠ La température de fusion est observée dans le cas de polymères possédant des états semi-cristallins.

Influence de la structure sur la température de transition vitreuse

Effet de la masse molaire : $M_n \uparrow \rightarrow T_g \uparrow$

Interactions faibles

Flexibilité et tacticité de la chaîne

Effet des substituents portés par la chaîne

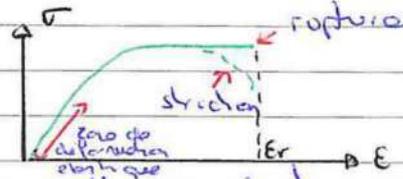
Effet des additifs

5. Propriétés mécaniques

Un matériau soumis à une force externe peut se déformer et si l'objet retrouve sa forme initiale lorsque la force disparaît, la déformation est dite élastique.

module d'Young en Pa

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/S_0}{(L-L_0)/L_0}$$



1. Comportement mécanique des polymères thermoplastiques

- différents types de résistance à la déformation, résumés sous le terme de rigidité.
- la ductilité, résistance à la perforation.
- la fragilité, aptitude à se briser sous choc.
- la ductibilité, aptitude au filage.
- la malleabilité, aptitude au laminage.

