

MATÉRIAUX POLYMÈRES ORGANIQUES..... 1

I-PRÉSENTATION ET DÉFINITIONS.....	1
1-Exemples de polymères naturels	1
2- Exemples de polymères artificiels	3
II- CLASSIFICATIONS DES POLYMÈRES ET PRORIÉTÉS	6
1-Classifications	6
2- Étude exhaustive et quantitative des propriétés.....	8
TRANSPARENCE	8
PROPRIETES MECANIQUES	8
TRANSITION DE PHASE PAR ELEVATION DE TEMPERATURE	9
SOLUBILISATION DES POLYMERES.....	12
III- OUTILS STATISTIQUES DE CARACTÉRISATION D'UN ECHANTILLON DE POLYMERE	13
1-Définitions	13
2- Courbes de distribution massiques.....	14
3- Détermination de M_n et M_w par analyse d'échantillons polymérisés.....	15
III- RELATIONS STRUCTURE MOLÉCULAIRE / PROPRIÉTÉ DES POLYMÈRES.....	16
1-Contrôler l'état amorphe ou semi-cristallin.....	16
2-Contrôler les valeurs de T_g et T_{fus}.....	18
3- Contrôler la densité	23
IV LES FORMULATIONS	24
1- Les adjuvants :.....	24
2- Les renforts	24
ANNEXE	26

MATÉRIAUX POLYMÈRES ORGANIQUES

I-PRÉSENTATION ET DÉFINITIONS

Les polymères sont partout !

On appelle **polymère** une molécule de masse molaire élevée, appelée aussi **macromolécule**, essentiellement constituée par la répétition, en grand nombre, de groupes d'atomes, appelés **unités constitutives ou de récurrence** et qui dérivent de molécules de faible masse molaire

Le **motif constitutif** ou **unité de répétition** ou **unité monomère** est la plus petite unité constitutive dont la répétition conduit à une macromolécule régulière.

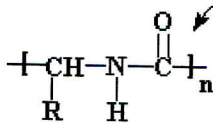
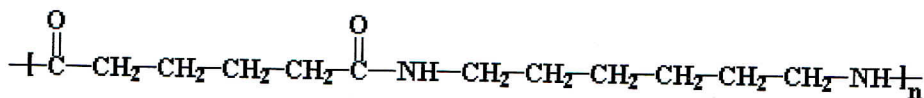
Ce motif est mis entre parenthèses, indicé n pour signaler le nombre de répétitions (variable et aléatoire) : on obtient ainsi la représentation du polymère.

Pour qu'un polymère constitue un matériau au sens physique du terme, il faut obtenir une masse molaire $>10 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour les macromolécules qui le constituent. On peut observer des masses molaires qui atteignent 10^7 g.mol^{-1} .

Ils peuvent être naturels ou artificiels :

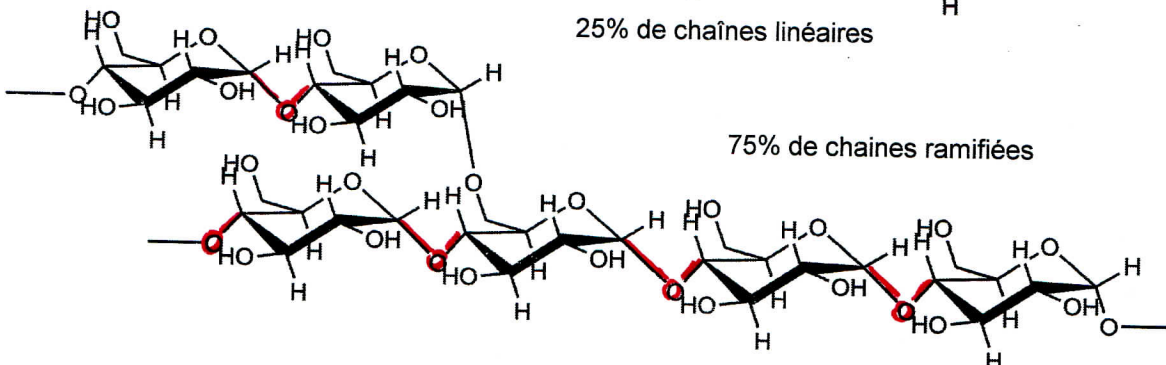
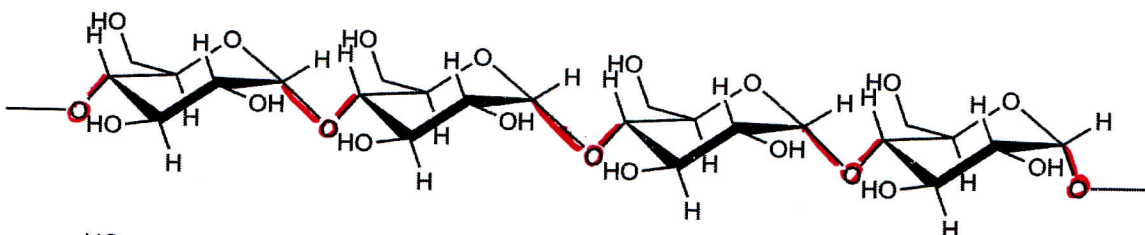
1-Exemples de polymères naturels

Protéines (dont soie, laine et collagène du cuir), acides nucléiques, enzymes. Ce sont des polyamides :

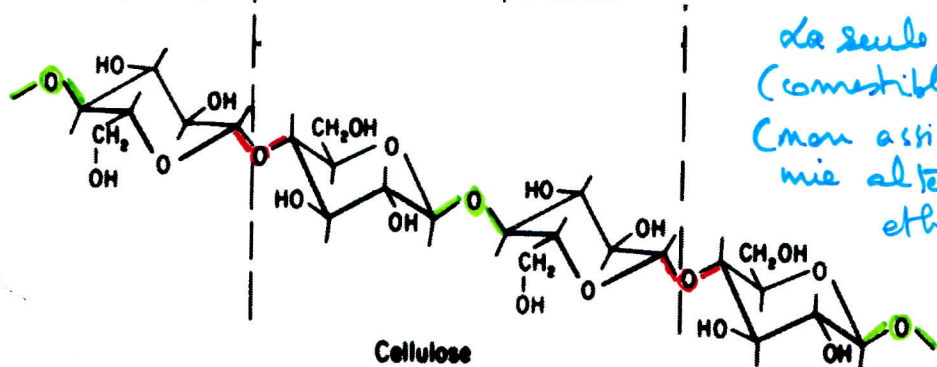


This is nature's polyamide. This is a synthetic polyamide, Nylon 6,6. In nature, each repeat unit has a specific and different R group. The nature of the R groups and the order in which they come can give infinitely variable properties. How's that for tailored microstructure! The synthetic grows dull in comparison, each repeat unit exactly the same. How feeble are we.

Amidon (maïs ci dessous), mais présent dans toutes les céréales (blé, maïs, riz) ou tubercules (pommes de terre, manioc)

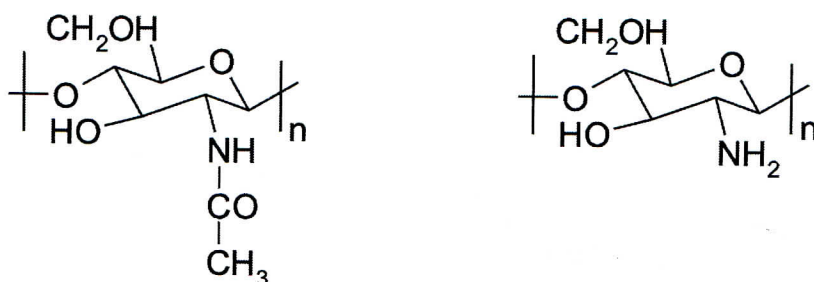


Cellulose, que l'on trouve dans le coton, le lin, le chanvre, le bois. On peut modifier légèrement la structure chimique des polymères pour en faire des épaississants pour shampooing, ou des matériaux plastiques (acétate de cellulose pour fibres textiles ou montures de lunettes). Les éthers de cellulose sont utilisés en gélifiant alimentaires ou pharmaceutiques, épaississants de colles ou peintures.



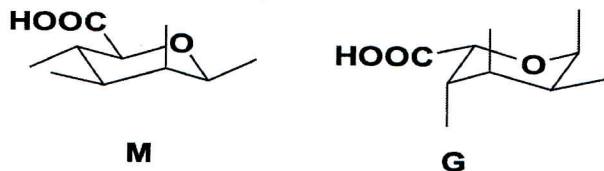
la seule différence entre amidon (comestible, digestible) et la cellulose (non assimilable) est la stéréochimie alternée des liaisons éther entre les cycles.

Chitine et chitosane que l'on trouve dans la carapace des crustacés, que l'on peut greffer sur d'autres textiles pour en faire des revêtements ou textiles antifongiques ou antibactériens, ou des enrobages antibactériens (fruits) car ils sont comestibles. Ce sont des chaînes de glucose sur lesquelles sont greffées des groupes amide.

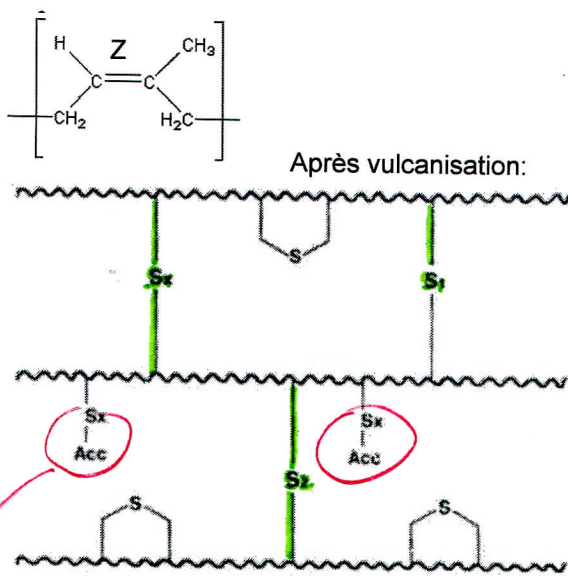


Tous ces polymères (protéine, polyamides, amidon, cellulose, chitine, chitosane) se prêtent à la structure en FIBRES, car les chaînes sont liées entre elles par des liaisons H. par étirement, on favorise une disposition qui augmente le ratio de liaisons H => fibres.

Alginates (mélanges complexes de polymères et monomères ci-dessous). Ils ont la propriété d'absorber par gonflement une grande quantité d'eau.



caoutchouc naturel, extrait de la sève de l'hévéas.



Si l'on ne procède pas à la vulcanisation des caoutchoucs, le matériau **flue** au cours du temps, c'est-à-dire qu'il s'étale spontanément, de façon irréversible, car les liaisons entre les chaînes de polymères, de type Van der Waals sont très faibles.

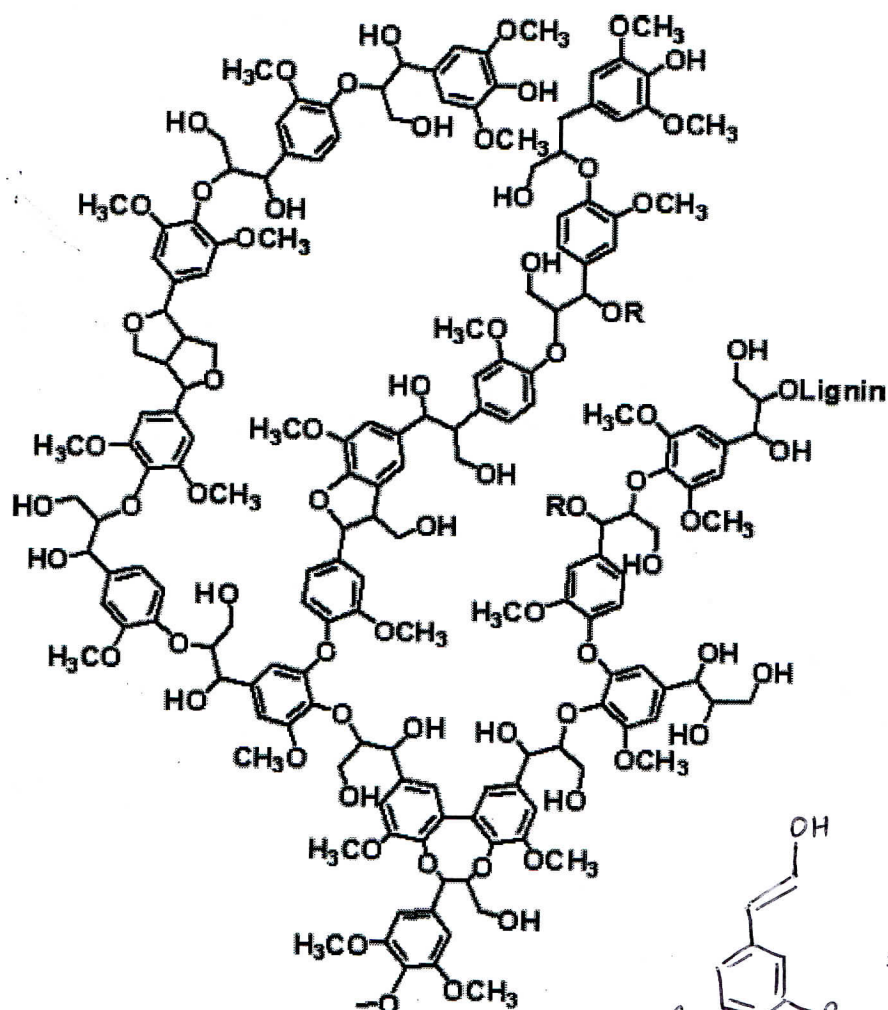
Pour rendre ces matériaux plus durs et non fluents, on peut **attacher les chaînes entre elles**. C'est la **réticulation**. Dans le cas du caoutchouc, cette réticulation se fait à l'aide de soufre, par "cuisson". On appelle ce cas particulier de réticulation la **vulcanisation** (Procédé inventé par M Goodyear). Tout l'art de la vulcanisation consiste à trouver le bon taux de vulcanisation pour conférer au matériau les propriétés souhaitées :

- faible vulcanisation => souple conservée => pneus
 - forte vulcanisation => matériau très dur => ébonite (becs de clarinette et saxophone par exemple)
- La recherche est toujours actuelle pour les procédés de vulcanisation : bien d'autres liens que des ponts soufrés sont dorénavant utilisés.

→ possible de la polymérisation si chauffage.

Lignines du bois :

Ce sont des polymères beaucoup plus complexes que les précédents, car constitués de 3 motifs différents associés aléatoirement, et liés, soit par des liaisons C-C ou C-O-C, disposées en positions différentes et variables sur les motifs. On ne peut que proposer un motif statistique.



2- Exemples de polymères artificiels

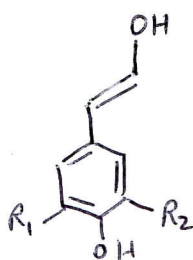
La lignine représente 20 à 25% du bois, mais est présente dans toutes les structures végétales, de sorte qu'elle compte pour approximativement 20% de la biomasse terrestre.

Comme elle est associée à des celluloses, l'exploitation des matières premières comme la paille ou le sucre de canne fait actuellement l'état de recherches actives et prometteuses.

Une unité pilote, mise au point par l'INP-ENSIACET de Toulouse est capable de produire à partir de paille de blé :

De la biolignine (pure et linéaire) pour concevoir des colles, biomatériaux, plastiques,
De la cellulose => papier
Des sucres alimentaires.

Pour l'instant des soucis financiers ont empêché le passage à l'unité industrielle de production...

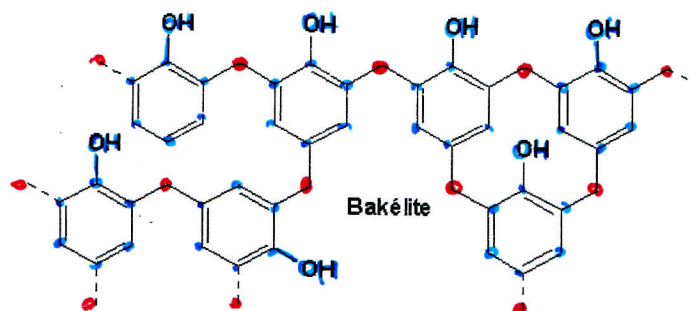


= unités monomères
 $R_1 = R_2 = H$ alcool cumarique
 ou $R_1 = H, R_2 = O-CH_3$ sinapylène
 ou $R_1 = R_2 = O-CH_3$ sinapique

Le Celluloïd (poupées en celluloïd) a été inventé dès 1870. Il est formulé essentiellement à partir de nitrate de cellulose et de camphre (plastifiant). Seules les balles de ping-pong sont encore fabriquées dans ce matériau à l'heure actuelle. C'est un matériau dangereusement inflammable. (les nitrates de celluloses sont des explosifs...)

En 1873, on invente le Galalith (pierre de lait), matériau à base de caséine de lait (protéines ou polyamides), dont on fait des boutons et des peignes, à moindre coût, pour remplacer corne et écailles.

C'est à partir de 1920 que l'on observe un vrai essor de la production des matériaux polymère avec l'invention de la bakélite :



C'est un matériau polymère obtenu par réaction du méthanal et du phénol. C'est un polymère tridimensionnel, que l'on appelle résine.



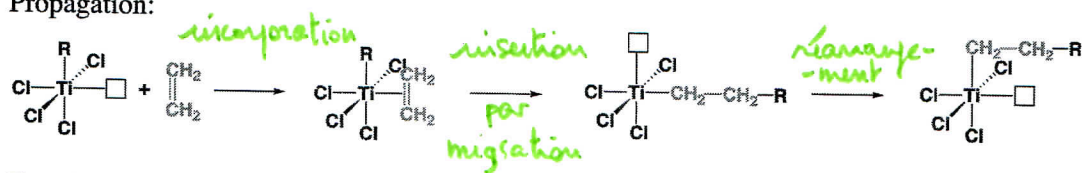
Voici quelques exemples de polymères de synthèse très courants et de grande production :

CORRECTION DES EXERCICES POLYMERISATION

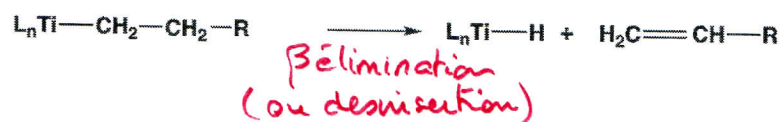
Exercice 1 : Un procédé très usuel de polymérisation de l'éthylène est la polymérisation de Ziegler Natta , à l'aide d'un catalyseur à base de Titane . Analyser les étapes du mécanisme ci-dessous



Propagation:



Termination:



Exercice 2 : Polymérisation anionique du polystyrène

Le polystyrène peut être obtenu par polymérisation anionique. On verse dans du styrène liquide quelques millimoles de butyl lithium.

1. Montrer que l'on peut, par addition nucléophile sur l'un des atomes de carbone de la double liaison éthylénique du styrène, obtenir un carbanion plus stable que celui du butyl lithium.

Soit k_a la constante de vitesse de cette réaction.

Le carbanion BuS_1^- obtenu précédemment peut à son tour réagir sur le styrène pour donner BuS_2^- , qui peut réagir sur de styrène pour donner BuS_3^- etc...

2. Proposer le mécanisme de la polymérisation et préciser le motif du polystyrène obtenu. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

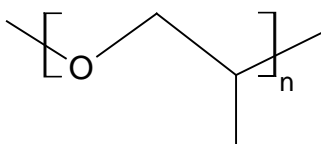
Soit k_p la constante de vitesse de toute étape $\text{BuS}_i^- + \text{S} \rightarrow \text{BuS}_{i+1}^-$

3. Justifier que $k_p \ll k_a$

On s'intéresse à la vitesse du processus de polymérisation définie comme la vitesse de disparition du monomère M, notée v_p .

4. Exprimer la vitesse de polymérisation à tout instant t en fonction de k_a , k_p , $[\text{S}]$, $[\text{Bu}^-]$, et $[\text{BuS}_i^-]$.
5. Montrer, moyennant une hypothèse raisonnable, que cette vitesse peut s'écrire : $v_p \approx k_p [\text{S}] \cdot [\text{Bu}]_0$. En déduire la concentration de $[\text{S}]$ dans le milieu en fonction du temps.

Exercice 3 : Proposer une méthode d'obtention du polymère suivant, à partir de propène :



◆ Mais on peut aussi concevoir des monomères possédant des **fonctions associées, que l'on va faire réagir l'une sur l'autre**, comme par exemple un alcool sur un acide, une amine sur un acide, un alcool sur un époxyde. Les exemples sont légion. Voir cours sur les conversions de fonction pour quelques exemples.

Exercice 4 : Le polyéthylène téréphtalate ou PET est issu de la réaction de l'acide téréphtalique ou acide benzo1,4 dioïque avec l'éthylène glycol. En déduire la formule de récurrence de ce polymère.

On fait réagir l'acide téréphtalique avec un mélange équimolaire de propane-1,2 diol et d'éthylène glycol. En déduire la structure générale du polymère.

Que se passe-t-il si l'on introduit dans le mélange réactant 5% de glycérol (1,2,3 propanetriol) ?

Exercice 5 : On obtient le polycarbonate (Makrolon®) par action du bis phénol A et du phosgène Cl-CO-Cl . En déduire la formule du polycarbonate.

Exercice 6 : Les résines époxydes sont des polymères fonctionnalisés par des groupes époxydes. Elles sont le plus souvent utilisées avec un agent de réticulation (durcisseur)

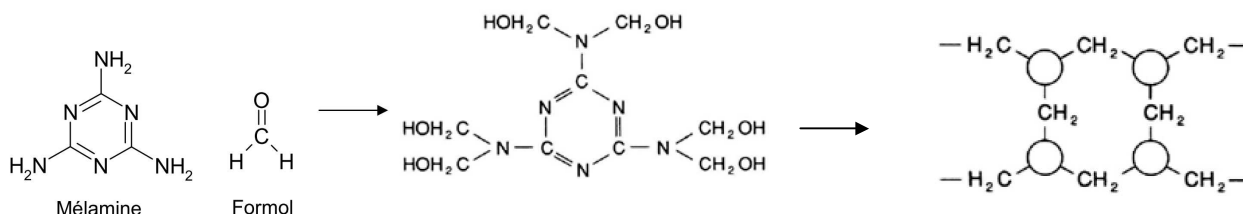
On admettra qu'un dérivé chloré primaire est plus électrophile qu'un époxyde. Écrire la réaction entre n moles de bisphénol A et (n+1) moles d'épichlorhydrine en présence de soude (catalytique), et en déduire la formule du polymère linéaire obtenu. On précisera les fonctions présentes aux extrémités de la chaîne.

Quelle pourrait être la cause d'une ramification des chaînes de polymère en cours de polymérisation ?

On suppose le polymère obtenu totalement linéaire.

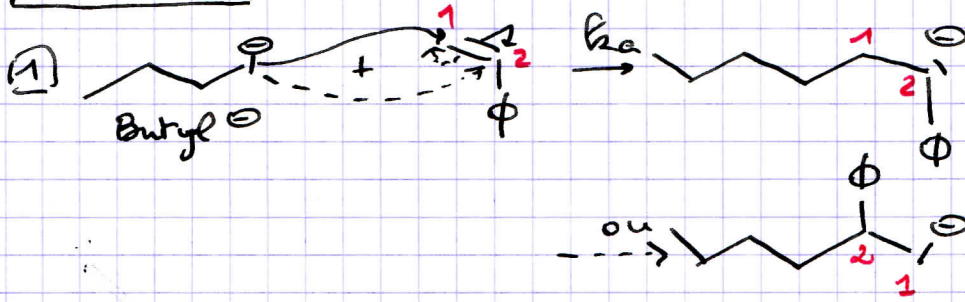
On ajoute alors, après réaction, une diamine primaire. Montrer comment cet ajout constitue un moyen de réticuler le polymère.

Exercice 7 : Les plans de travail de cuisine mélaminés sont recouverts d'un polymère de la famille des aminoplastes. Le plus ancien de ces aminoplastes est le formica, obtenu à partir de mélamine et de méthanal (ou formol), en catalyse acide et chauffage. De la vapeur d'eau est éliminée au cours de la polymérisation.

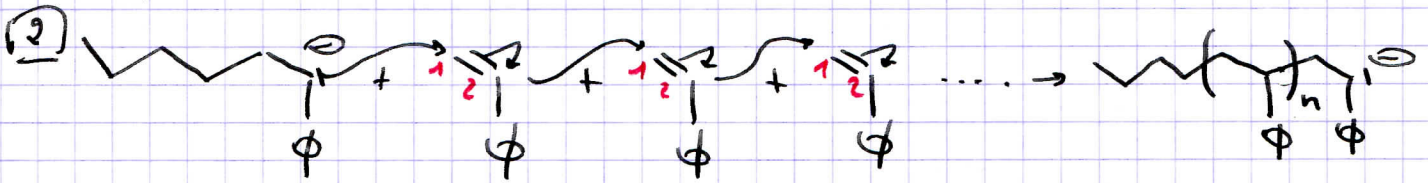


Préciser la nature des motifs symbolisés par un rond, justifier que le polymère soit un réseau 3D.

Exercice 2)



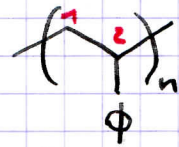
stabilisé par résonance avec les 3 doublets de ϕ .
 \Rightarrow + stable que $Bu1^\ominus$ et que l'autre anion.



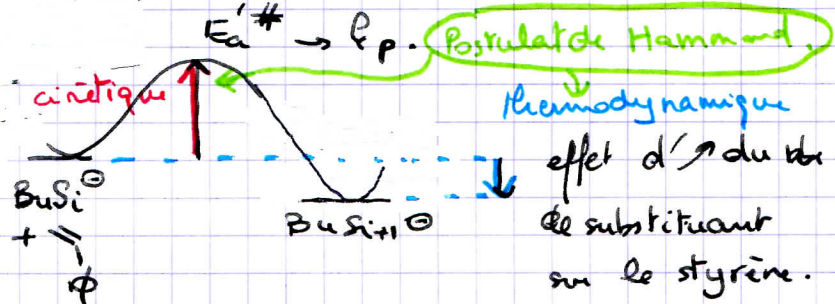
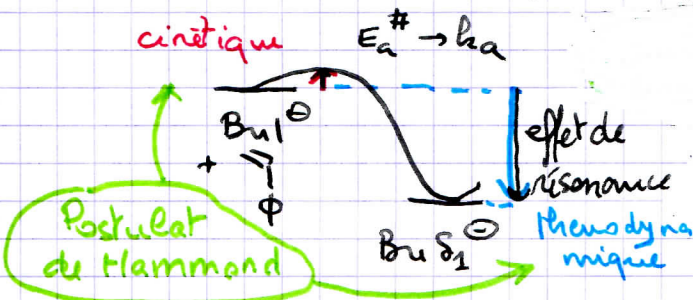
que l'on peut rotamer

la polymérisation est régiosélective

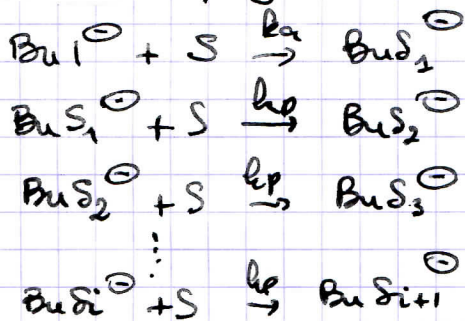
\Rightarrow liaison de 2 avec 1 systématiquement car le C_1^\ominus sur C_2 est stabilisé par résonance contrairement au C_1^\ominus .



③ k_a permet de transformer un anion primaire en un anion stabilisé par résonance, alors que k_p transforme un anion stabilisé par résonance en un autre anion de stabilité sensiblement identique, sauf une stabilisation par augmentation de substituant.



④ Mécanisme de polymérisation



Par définition donnée dans le texte

$$r_p = - \frac{d[S]}{dt} \quad (> 0)$$

$$r_p = +k_a [S][Bu1^\ominus] + k_p [S] \left(\sum_{i=1}^{\infty} [BuS_i^\ominus] \right)$$

(5) $k_a \gg k_p$.

$\Rightarrow \left(-\frac{d[Bu^-]}{dt}\right)_{(a)} \gg \left(-\frac{d[BuSi^{\ominus}]}{dt}\right)_{(p)}$ *ie Bu- disparaît TRES vite*

\Rightarrow à un t d'induction très faible, $[Bu^{\ominus}] \approx 0$.

\Rightarrow Conservation de la matière $[Bu^{\ominus}]_0 = [Bu^{\ominus}] + \sum_{i=1}^i [BuSi_i^{\ominus}]$.

$\Rightarrow \sum_{i=1}^i [BuSi_i^{\ominus}] \approx [Bu^{\ominus}]_0$ à partir d'un temps t faible.

$\Rightarrow r_p = +k_a[S][Bu^{\ominus}] + k_p[S][Bu^{\ominus}]_0$.

soit $r_p = +k_p[S][Bu^{\ominus}]_0$ CQFD \Rightarrow ordre 1/S.

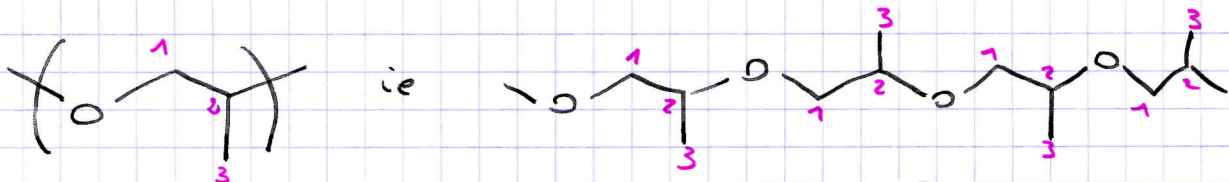
$\Rightarrow -\frac{d[S]}{dt} = +k_p[Bu^{\ominus}]_0 \cdot [S]$.

$\Rightarrow \ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_p[Bu^{\ominus}]_0 t$ ou

$[S] = [S]_0 e^{-k_p[Bu^{\ominus}]_0 t}$

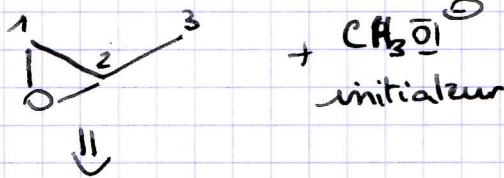
S décroît exponentiellement au cours du temps dans le milieu.

Exercice 2

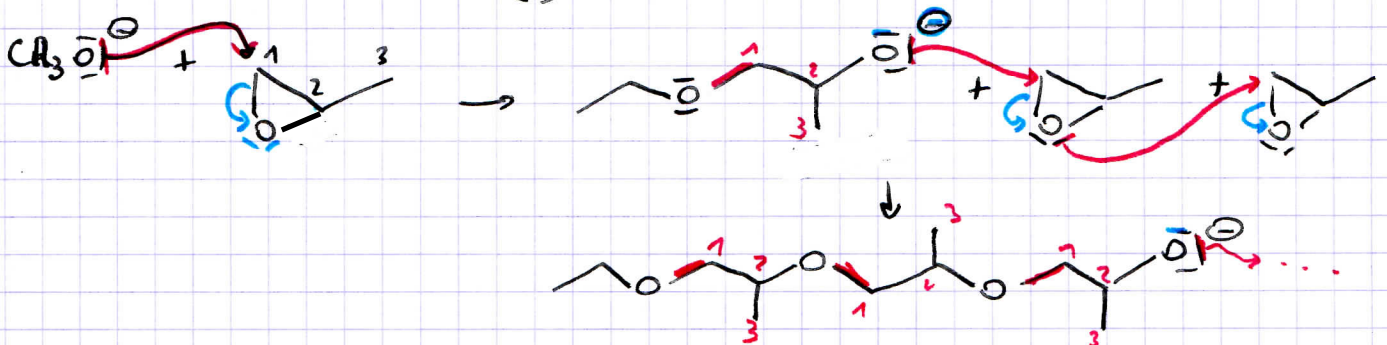


Donc un O porté par C₁ attaque C₂
ou O porté par C₂ attaque C₁

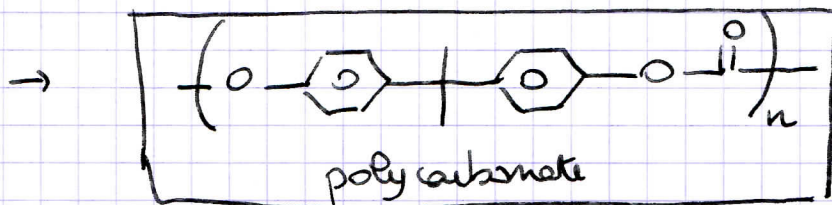
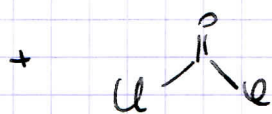
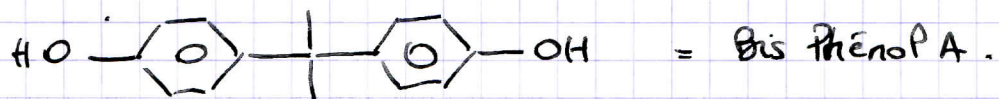
\Rightarrow idu : Epoxyde :



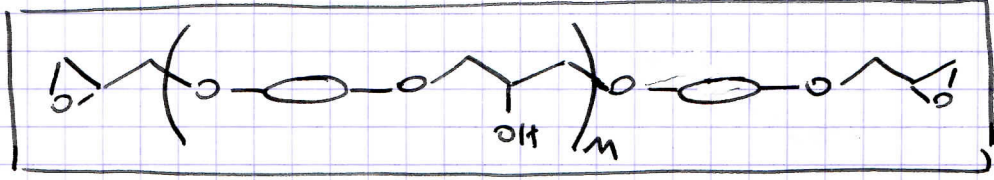
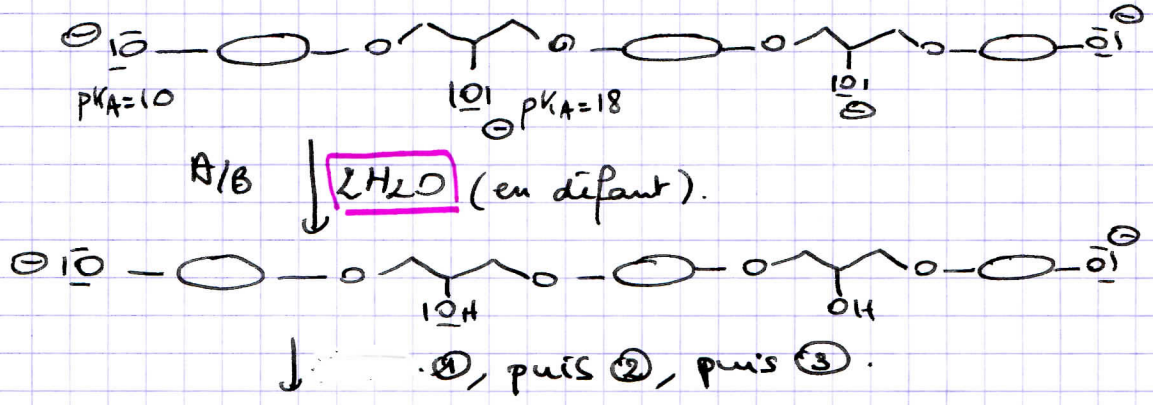
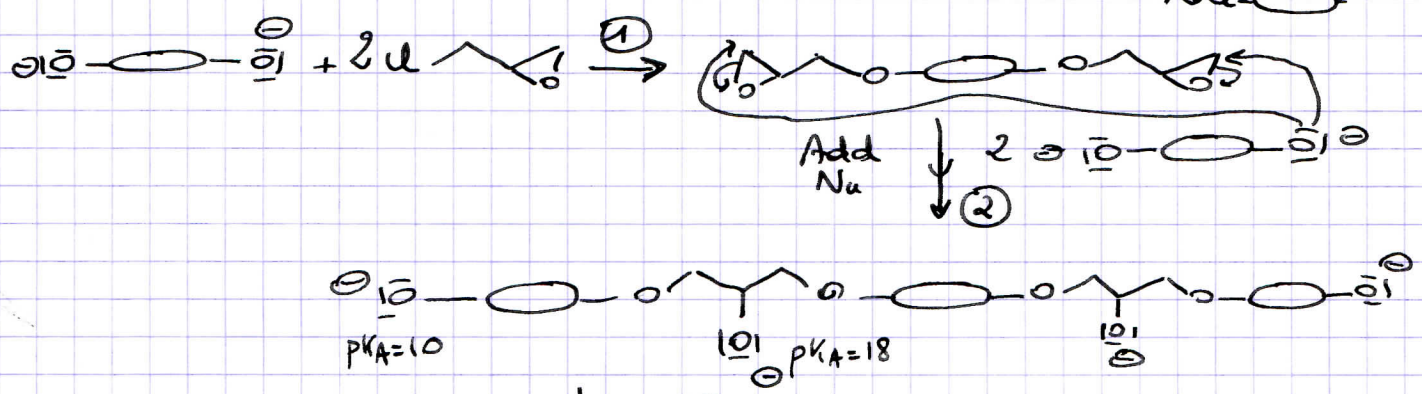
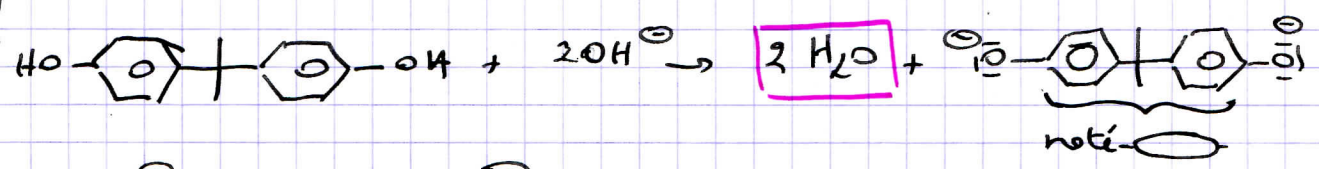
\Rightarrow + MCPBA



Exercise 4

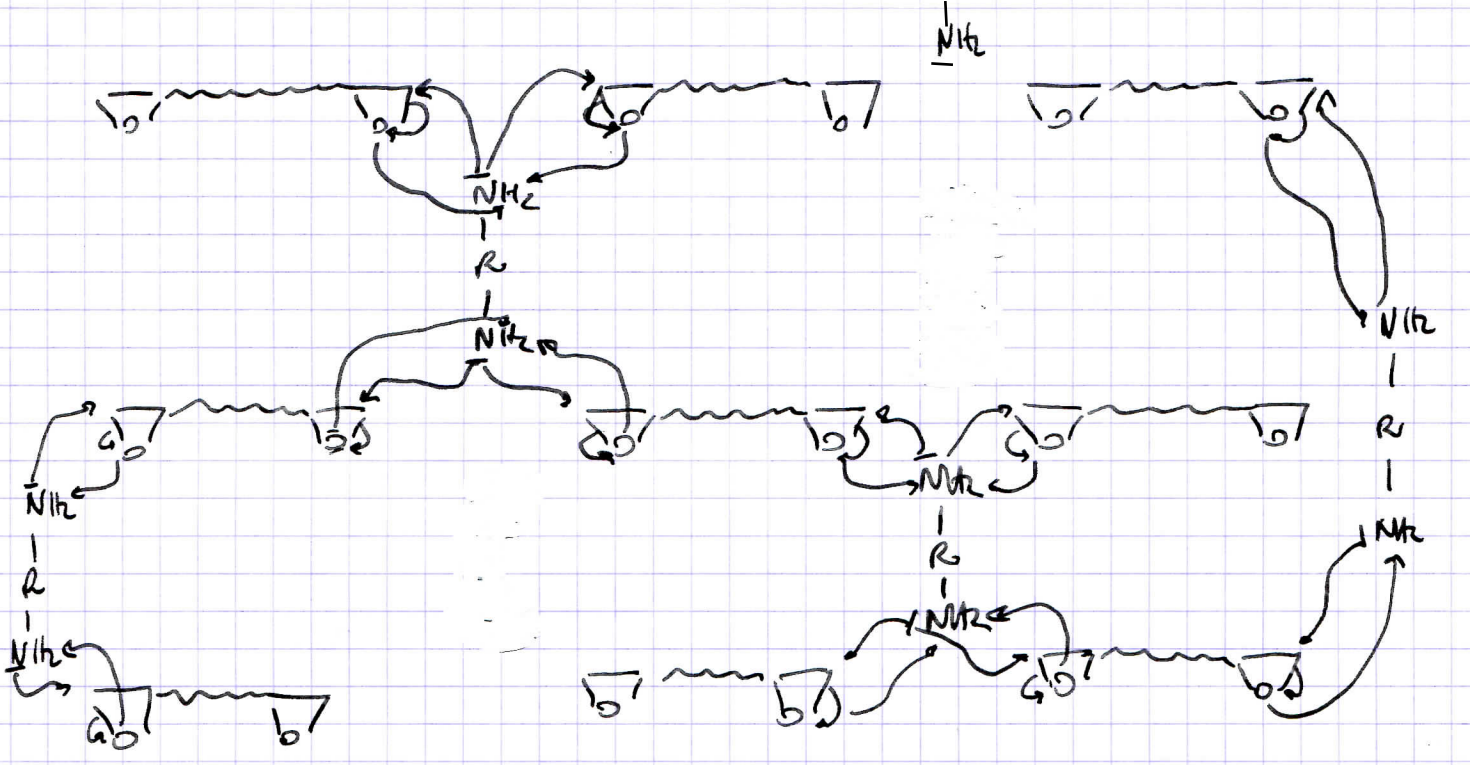


Exercice 5

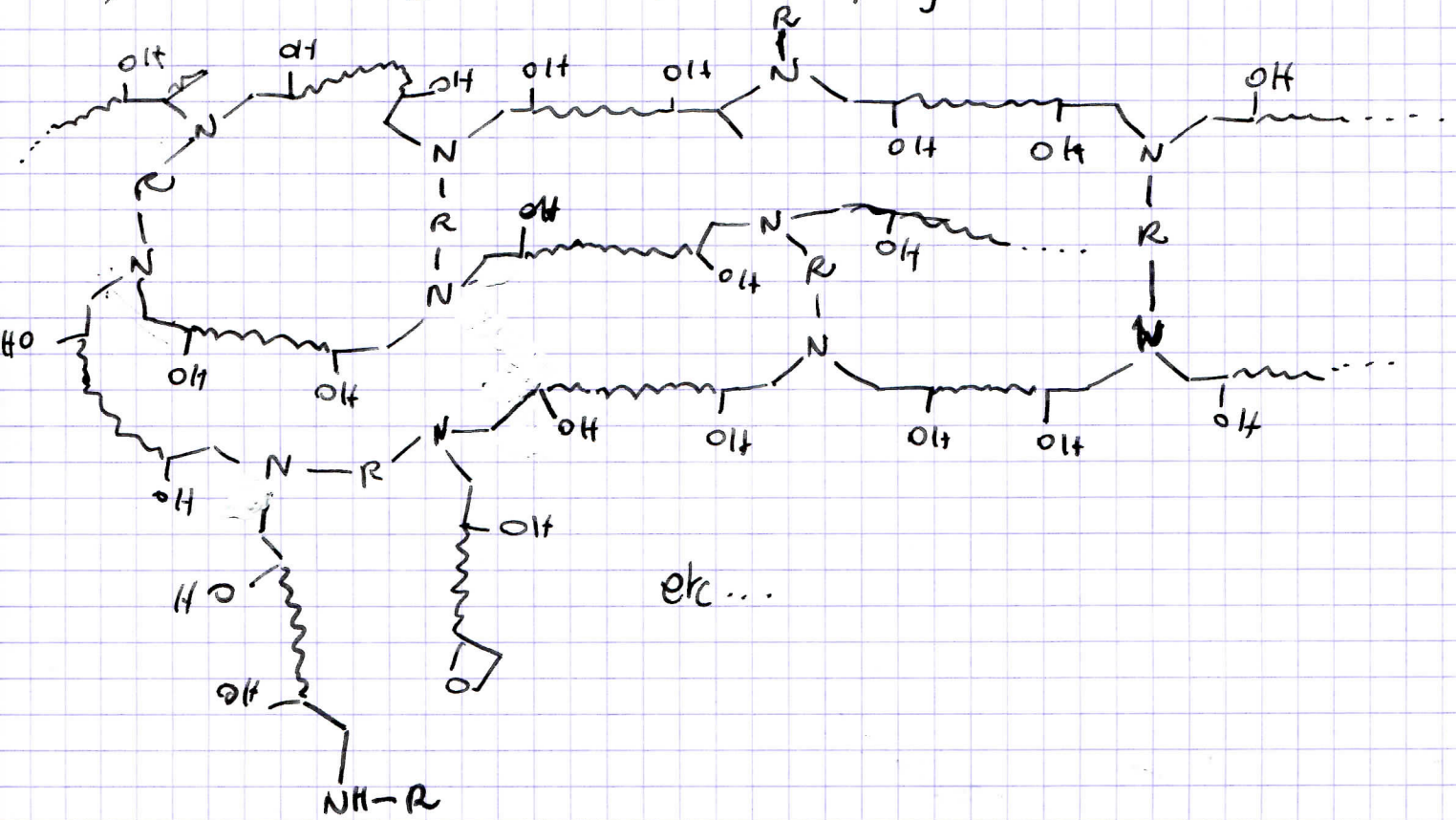



La chaîne se termine par des groupes époxyde - moins réactif que C=C - en liq. excès / phénolates.

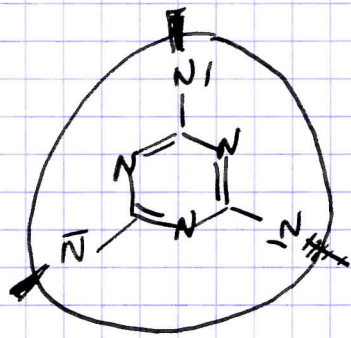
Si le (R) A/B avec H₂O n'est pas assez rapide, alors les groupes O⁻ obtenus lors de l'ouverture du cycle époxyde peut être source d'une nouvelle chaîne de polymérisation → ramification.



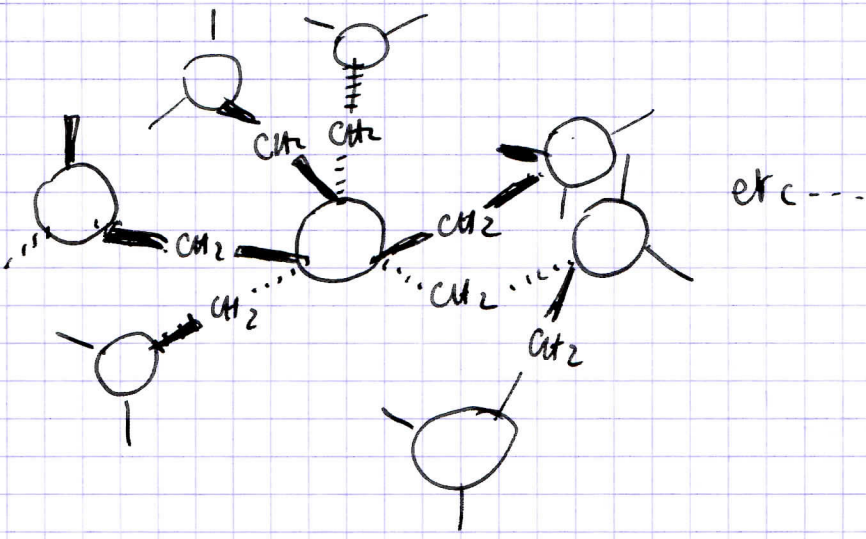
Les molécules de diamine primaire peuvent donc produire une réticulation 3D entre les chaînes époxyde:



donc le groupe  est



Chaque N du cercle est tétraédrique et peut établir une autre liaison avec un CH₂ dans une autre direction => 3D.



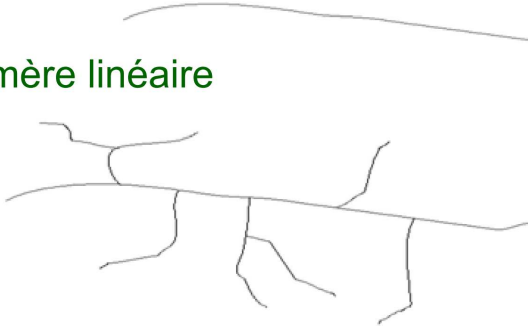
II- CLASSIFICATIONS DES POLYMÈRES ET PROPRIÉTÉS

1-Classifications

On peut classer les polymères :

(1) Selon l'architecture

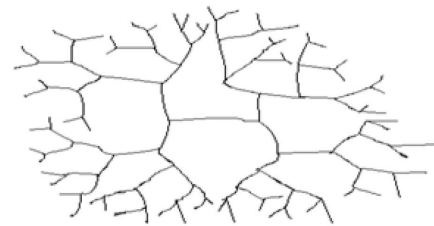
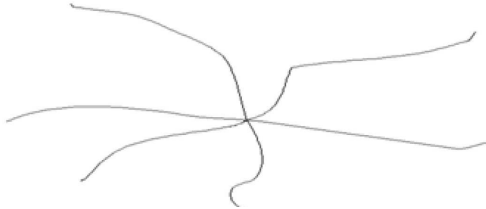
Polymère linéaire



Polymère réticulé



Polymère ramifié



Polymère en étoile

Dendrimère

C'est lors de la synthèse du polymère, par le choix des monomères, et le mode de polymérisation, que se décide l'architecture .

(2) Selon les propriétés

- **Polymères thermoplastiques:**

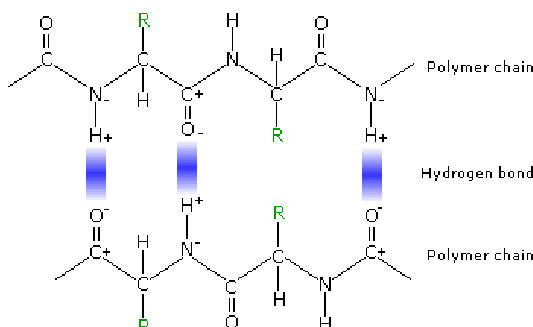
Passant de l'état rigide à l'état malléable par une élévation de température; polymères linéaires ou ramifiés; fusible et soluble (recyclable).

- **Élastomères:**

Polymères linéaires faiblement réticulés (3D), ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles; très grande déformabilité.

- **Polymères thermodurcissables:**

Réseaux 3D fortement réticulés; cuisson; infusible et insoluble (non recyclable); propriétés mécaniques généralement supérieures.

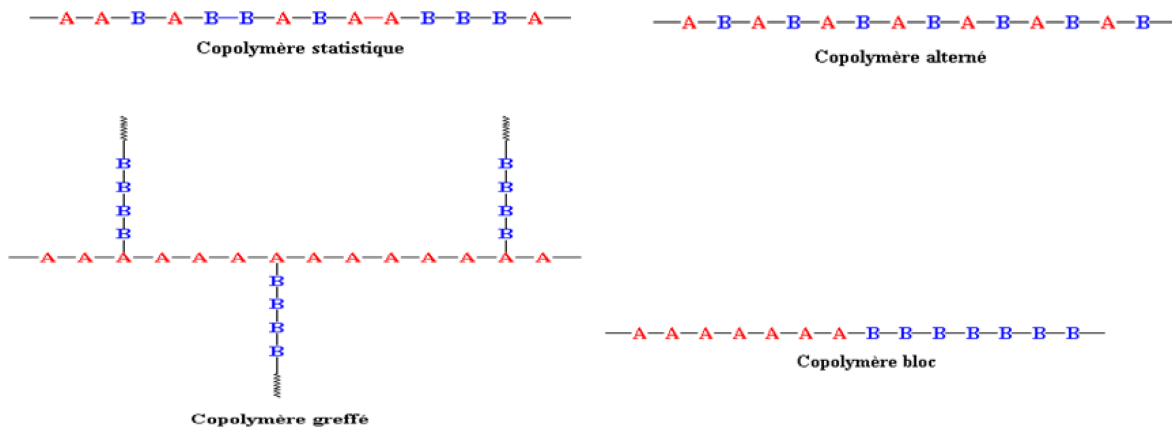


Les liaisons intermoléculaires peuvent être :

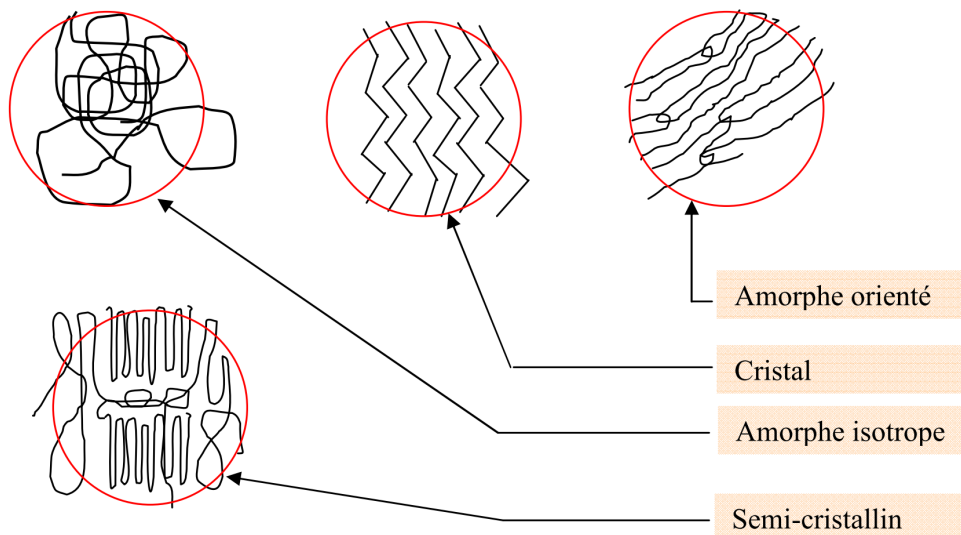
- TRES faibles : dipôle / dipôle
- Faibles : liaisons H (voir ci-contre), mais la faiblesse peut être compensée par le nombre : c'est ce qui rend les fils de soie et d'araignée si solides, par exemple.
- Fortes : liaisons covalentes \Leftrightarrow Réticulation

(3) Selon le nombre de monomères

- **Homopolymères:**
un seul monomère utilisé
- **Copolymères:**
deux ou plus de monomères utilisés



(4) Selon l'ordre moléculaire



Les polymères totalement cristallins N'EXISTENT PAS

Les polymères amorphes sont homogènes d'un point de vue macroscopiques : ils sont TRANSPARENTS

Les polymères semi-cristallins ne sont pas homogènes : ils sont OPAQUES sauf si les zones cristallines ont une taille inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible.

Pour obtenir un polymère amorphe en refroidissant rapidement (trempe) un "liquide" polymère. C'est un refroidissement **lent** qui permet d'obtenir les zones cristallines. Celles-ci constituent des nœuds compacts et solides. Les solides cristallins sont moins souples et plus solides que les solides amorphes. L'étirement du polymère pendant la mise en forme et lors du refroidissement peut aussi aider à l'obtention de zones cristallines.

Les polymères amorphes orientés sont obtenus lors de la mise en forme de polymères amorphes : Dans une extrudeuse, à l'état liquide, on leur donne la forme de films. Les chaînes sont étirées. Si le refroidissement est suffisamment rapide, les chaînes se figent dans cette position orientée, avec une meilleure résistance mécanique.

2- Étude exhaustive et quantitative des propriétés

Ce sont les propriétés qui intéressent en dernier lieu les industriels : on achète un polymère pour ses propriétés mécaniques, thermiques et optiques.

TRANSPARENCE

Amorphes : *transparents* Semi cristallins : *opaques car zones cristallines -> diffusion*

• **CONDUCTIBILITE**

A priori : *non conducteurs*

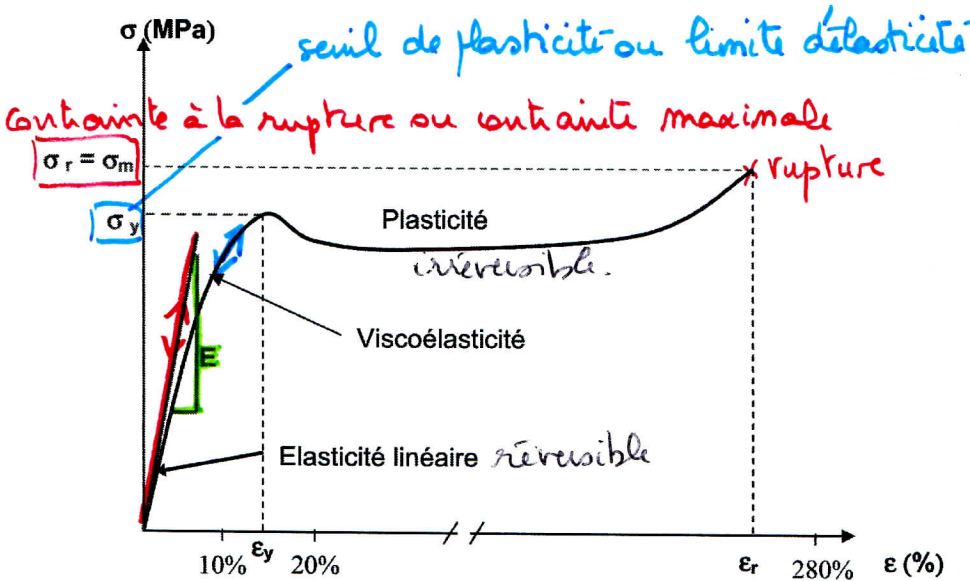
Néanmoins, le polyacétylène, ou d'autres matériaux très spécifiques, ionisés ou réduits (présentant un excédent d'électrons délocalisés) peuvent conduire l'électricité (domaine de recherche) ; Voir document approche documentaire : semi conducteurs.

PROPRIETES MECANQUES

C'est l'aspect stérique et entropique d'un enchevêtrement de molécules, qui, dans le cas des polymères, peut assurer une cohésion au delà de simples calculs de forces de liaisons a priori faibles (sauf réticulation).

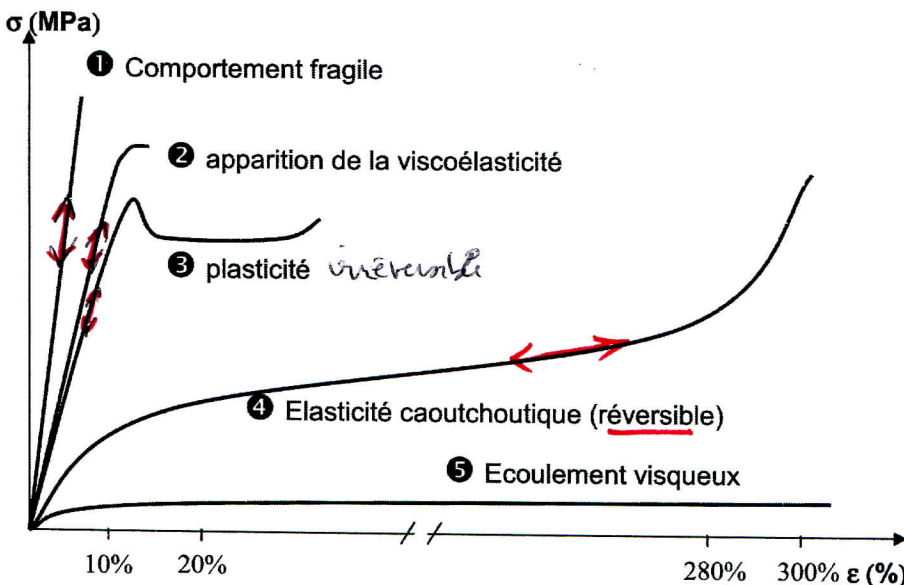
On peut tracer les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ pour tous les types de solides, on les montre ici dans le cas de polymères variés.

Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ ne sont pas linéaires dans tout le domaine d'allongement, et leur allure est variable :



Il existe pour tous les types de polymères une zone de contrainte/allongement assimilable à une droite dont la pente définit le module d'Young.

Voir annexe pour la définition d'un comportement élastique, visqueux ou viscoélastique.



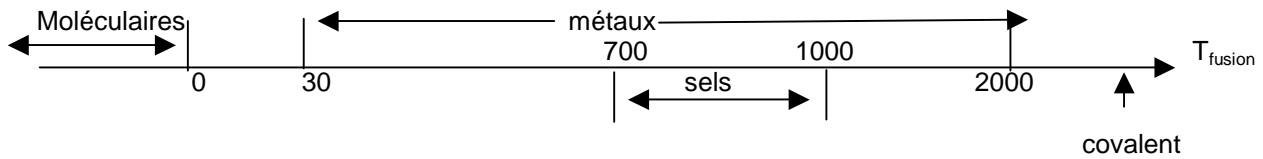
Les courbes diffèrent selon le type de polymère et leur comportement.

- (1) dur et fragile
- (2) dur et peu résistant.
- (3) dur et résistant
- (4) mou, élastique et résistant.
- (5) polymère déformable, prêt pour la mise en forme

TRANSITION DE PHASE PAR ELEVATION DE TEMPERATURE

♦ Observations expérimentales comparées

► **Pour les solides métalliques, moléculaires, ioniques, ou covalents**, on observe par élévation de température une température limite au delà de laquelle le solide se détruit : c'est la fusion, voire la sublimation pour certains.



En dessous de la température de fusion de ces types de solide, les espèces sont solides ; au dessus, ils sont liquides. On observe une **discontinuité du volume** de l'échantillon à la fusion car la densité d'un liquide est différente de la densité d'un solide. Il s'agit d'une transition de phase du 1^o ordre.

► **Les polymères** se démarquent totalement par leur comportement en fonction de la température. En effet, il n'existe pas de température nette de changement de phase.

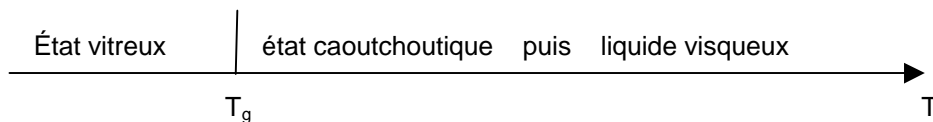
On rencontre deux grands types de comportement

♦ **Si par chauffage, ils se ramollissent, et le phénomène est réversible, autant de fois qu'on le souhaite: on les dit thermoplastiques.** Ce sont en général des polymères linéaires, ou tridimensionnels de faible taille. Ils peuvent être mis en forme par chauffage, moulés, extrudés, etc...
La PS, PE, PMMA, sont thermoplastiques

♦ **Si par chauffage, ils durcissent, de façon irréversible: ce sont des thermodurcissables.** Ils ne fondent pas et carbonisent si on insiste. Il s'agit en général, de polymères tridimensionnels fortement réticulés, mais dont la polymérisation n'est pas achevée. Par chauffage, éventuellement avec un rajout de catalyseur, la polymérisation s'achève et le réseau devient définitivement rigide.

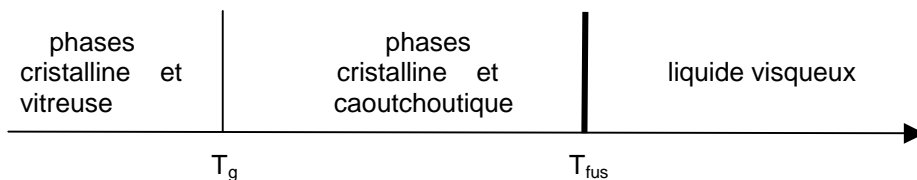
Analyse du comportement des polymères thermoplastiques:

♦ **Pour les polymères amorphes**, on observe une température T_g dite de transition vitreuse (on devrait parler de zone de température de transition vitreuse) se traduisant par une brusque augmentation de viscosité du polymère. Il passe dans un état caoutchoutique (**encore solide au sens intuitif du terme mais avec une forte baisse du module d'Young**), puis il passe à l'état de liquide visqueux. La densité du matériau varie continûment.



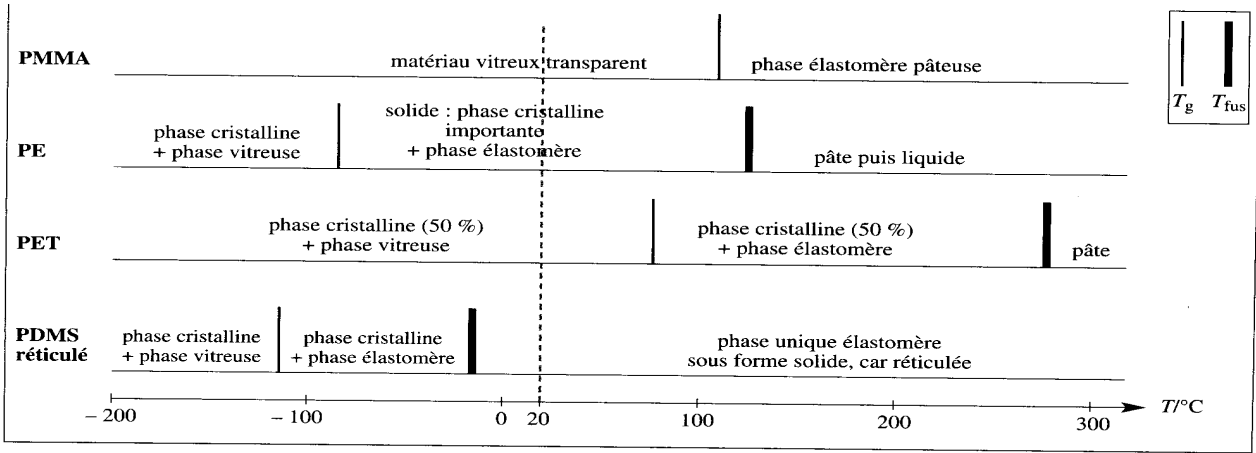
Les phases amorphes ne présentent pas de température de fusion

♦ **Pour les polymères semi-cristallins**, il existe pour ces polymères à la fois une T_g et une T_{fus} . La température de transition vitreuse correspond à la transition vitreuse des parties en phase amorphe alors que la température de fusion correspond au changement d'état des zones cristallisées. Cette température de fusion est mal définie



On retiendra que le mot fusion ne peut s'appliquer qu'à la destruction de phases cristallines, et donc n'existe logiquement pas pour les structures amorphes.

Voici des résultats dans certains cas précis de polymères:



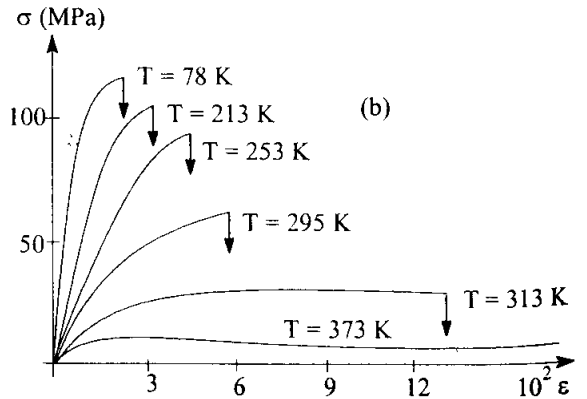
Constitution en fonction de la température et des températures de transition vitreuse et de fusion de matériaux polymères courants. PMMA : poly(méthacrylate de méthyle) ; PE : polyéthylène ; PET : polyéthylène téréphtalate ; PDMS : polydiméthylsiloxane.

On remarquera l'existence du cas particulier des polymères réticulés qui ne passent pas à l'état de pâte, en raison de la réticulation, mais pour lesquels on a toutefois les deux transitions.

A la lumière de l'influence de la température, on peut alors préciser les types de polymères et leur zone de température relativement à leur comportement mécanique :

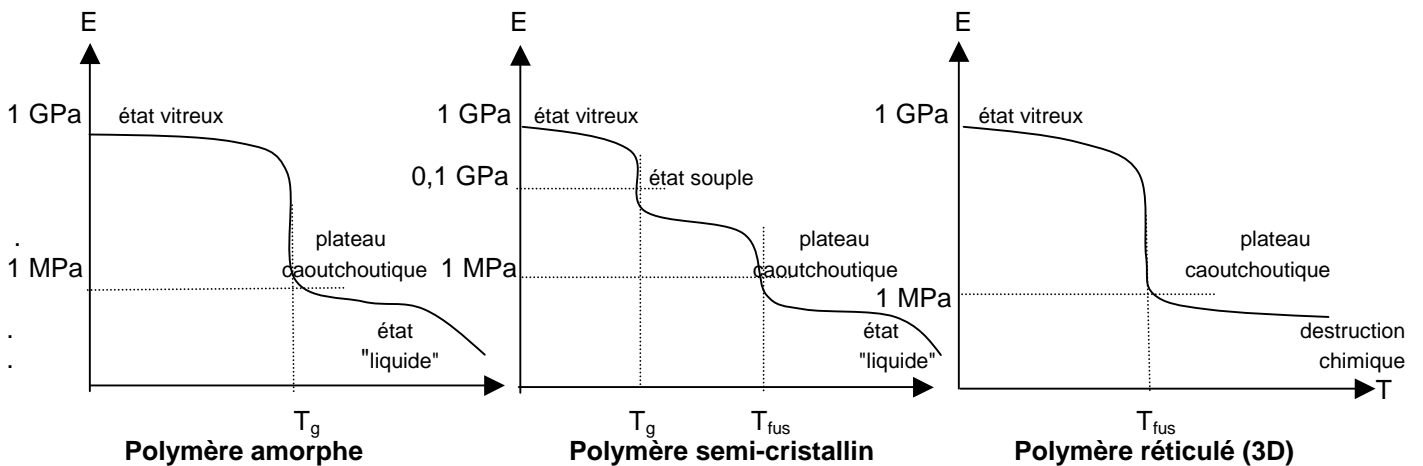
L'étude de la variation du module d'Young avec la température permet de retrouver ces transitions de phases si particulières.

Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ changent bien sûr en fonction de la température à laquelle est menée l'expérience de traction. Voici ci-contre un faisceau de courbes obtenues pour du PMMA :



Il reste alors à relever les pentes des portions linéaires aux températures indiquées pour les reporter sur un graphe E/T

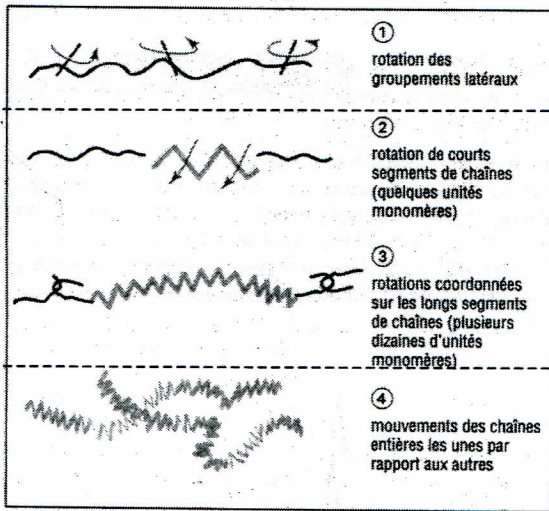
On obtient alors les graphes suivants selon la nature des polymères:



On remarquera l'ordre de grandeur identique de E pour les états vitreux quelle que soit la nature du polymère ou caoutchoutique (élastomère)

◆ Origine physico-chimiques des transitions de phase

Pour les solides métalliques, moléculaires, ioniques, ou covalents la force des liaisons de cohésion est directement liée aux température de fusion observées. En dessous des T_{fus} les édifices cristallins sont tenus par les liaisons citées au § précédent. Au dessus de T_{fus} , l'agitation thermique a détruit les édifices, il n'existe plus de liaison localisée, les entités élémentaires ont acquis une liberté de mouvement les unes par rapport aux autres.



T_g

T limite de mise en forme

Pour les polymères, microscopiquement, on peut interpréter ces transitions par des mouvements possibles d'ordre différents. On distingue les mouvements locaux < mouvements coopératifs < reptation des chaînes

La transition vitreuse correspond au passage des mouvements locaux (1) à des mouvements coopératifs (2) et (3).

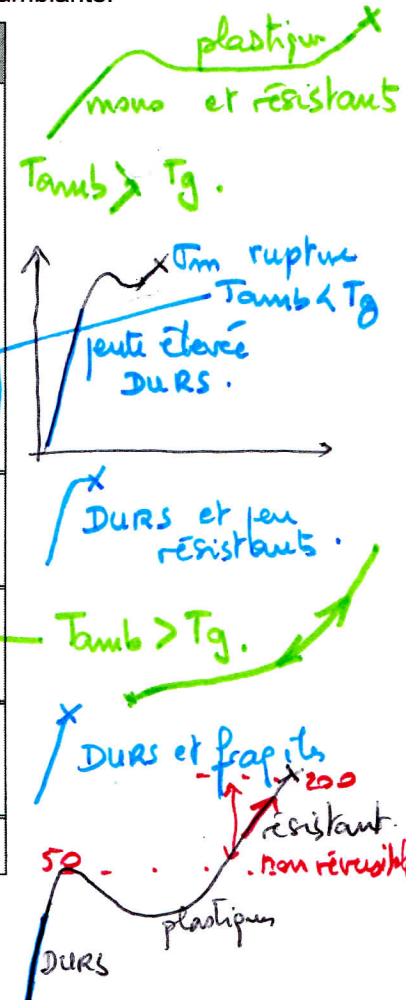
Le mouvement de reptation des chaînes (4) assure une viscosité telle que l'état peut être qualifié de liquide, mais la transition reste floue (certains auteurs la qualifient de transition liq/liq). Ce gain de liberté de mouvement marque le début du domaine dans lequel le polymère peut-être mis en œuvre (c'est-à-dire moulé, extrudé, etc...)

Microscopiquement, il n'existe pas de mouvements locaux ou coopératifs dans les zones cristallines. La fusion correspond à une soudaine reptation des chaînes désolidarisées

Quant aux polymères réticulés, ils ne présentent pas de phase liquide ou même pâteuse mais ils peuvent présenter tout de même aussi deux transitions. On distingue les polymères réseaux rigides et les polymères réseaux élastomères. L'élasticité est d'origine enthalpique pour les rigides alors qu'elle est d'origine entropique pour les élastomères: Les déformations sont totalement réversibles seulement pour un réseau élastomère.

Voici quelques résultats pour différents polymères. E et σ ont été mesurés à température ambiante.

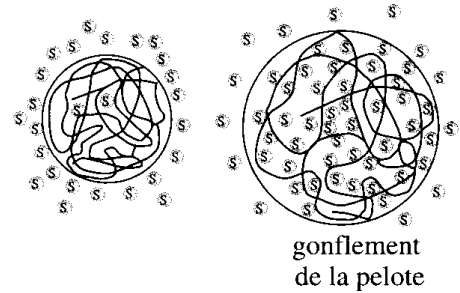
Matériau	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_m (MPa)	T_g (°C)
Thermoplastiques	~1000	20-50	~50	
PE HD	700	25	40	-80
PE BD	200	10	20	-80
PVC	2 500	45	-	81
PS	3 000	50	60	100
PMMA	3 400	60-110	110	105
PC	2 600	50	60	140
Thermodurcissables	3 000	30-100	30-120	100-220
Résine époxyde (EP)	3 000	30-100	30-120	100-220
Elastomères	~10		~30	~-70
Polyisoprène	10		30	-73
Verre : silice	94 000	7 000	-	-
Céramique : diamant	1 000 000	50 000	-	-
Métaux : fer	200 000	50	200	-



SOLUBILISATION DES POLYMERES

Les polymères présentent tous la même caractéristique : **ils gonflent tous**, avant, éventuellement, de se dissoudre.

Certains polymères sont capables d'absorber une énorme quantité d'eau sans jamais se solubiliser. Ce sont des polymères réticulés et portant sur leur chaîne des groupes hydrophiles (par exemple COOH ou COO⁻). Après absorption on obtient des **hydrogels**. Ils sont utilisés par exemple dans les couches culottes, en trucage cinéma (neige) ou pour les lentilles de contact.



◆ Origine physico-chimiques de la solubilité

Pour les polymères, l'enchevêtrement des chaînes ralentit le phénomène de solubilisation. Les molécules de solvant pénètrent d'abord l'intérieur des chaînes pour y établir des liaisons solvant-molécule, ce qui provoque le gonflement. À terme, les molécules de solvant entraînent une liberté de mouvement qui finit par permettre de désenchevêtrement des chaînes **à condition qu'elles ne soient pas trop longues**.

Les interactions polymère/solvant sont plus stabilisantes que les interactions polymère/polymère pour les bons solvants.

III- OUTILS STATISTIQUES DE CARACTÉRISATION D'UN ÉCHANTILLON DE POLYMÈRE

1-Définitions

Si le styrène (Ph-CH=CH₂) est parfaitement défini, compte tenu de l'aspect aléatoire et statistique des méthodes de synthèse des polymères, un échantillon de PS (obtenu dans un réacteur unique) sera formé de chaînes individuelles dont le nombre d'unités monomères varie.

Il faut donc considérer une **distribution** de masses molaires ou de longueur de chaînes. Les propriétés physiques finales des polymères dépendent non seulement de la masse molaire moyenne mais aussi de la largeur de la distribution .

♥

On appelle **degré de polymérisation** , défini pour une macromolécule **individuelle**, le nombre d'unités monomères qui le constitue. Sera noté ***i*** dans ce cours .

Si l'unité monomère a une masse molaire ***m₀*** et si on note ***i*** de degré de polymérisation de cette macromolécule , sa **masse molaire *M_i*** sera égale à ***i* × *m₀* = *M_i***

Dans un échantillon de polymère, il existera ***N_i*** macromolécules de degré de polymérisation ***i*** et donc de masse molaire ***M_i*** .

Toutes les longueurs de chaînes étant envisageables, un décompte de la totalité des (macro)molécules (***N***) de

l'échantillon se fera par
$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

L'ensemble des chaînes de degré de polymérisation ***i*** pèse donc ***W_i = N_iM_i*** , pour un échantillon de masse totale noté

$$W = \sum_{i=1}^{\infty} W_i$$

La **fraction molaire en nombre** des chaînes de degré de polymérisation ***i*** est égale à $x_i = \frac{N_i}{N}$

(On remarquera que ***x_i*** représente aussi la **fréquence d'apparition** de ces macromolécules dans l'échantillon ou leur **probabilité d'existence** dans l'échantillon.)

♥ On définit aussi le **fraction molaire en poids** des chaînes de degré de polymérisation ***i*** par $w_i = \frac{W_i}{W}$

Une fraction molaire en poids est un **outil statistique**. Il donne donc un coefficient statistique plus important aux longues chaînes (de masse molaire élevée)

On peut alors définir des valeurs moyennes en nombre ou en poids pour les masses molaires ou les degré de polymérisation .

De façon générale les valeurs moyennes sont définies de la façon suivante:

Ainsi la **masse molaire moyenne en nombre** vaut $\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{W}{N}$

Alors la **masse molaire moyenne en poids** vaut $\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$ (1)

Pour finir , on définit alors **l'indice de polymolécularité** ou **largeur de distribution** par le rapport:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1$$

Exercice : Montrer que: $\overline{M}_w = \frac{1}{\overline{M}_n} \sum x_i M_i^2$ et que $\frac{1}{\overline{M}_n} = \sum \frac{w_i}{M_i}$ (2)

L'indice de polymolécularité donne une bonne idée de la dispersion des molécules autour de la valeur moyenne. C'est une grandeur de même "éloquence" que l'écart type, un peu trop lourd à calculer en polymérisation.

I = 1 n'existe pas pour les polymères. On considère q'un échantillon est monodisperse si *I* < 1,1 . Au delà de 1,1 il est polydisperse.

Correction exercice p13

Rappel : Définition de $\bar{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i$ et de $\bar{M}_n = \frac{W}{N}$

$$\frac{1}{\bar{M}_n} \sum_i x_i \cdot M_i^2 = \frac{N}{W} \cdot \sum_i x_i \cdot M_i^2 = \sum_i \frac{(x_i \cdot N) \cdot M_i^2}{W}$$

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N}$$

$$x_i = \frac{N_i}{N} \rightarrow = \sum_i \frac{N_i \cdot M_i^2}{W} = \sum_i \frac{(N_i \cdot M_i)}{W} \cdot M_i$$

$$w_i = N_i M_i \rightarrow = \sum_i \frac{w_i}{W} \cdot M_i$$

$$w_i = \frac{w_i}{W} \rightarrow = \sum_i w_i \cdot M_i = \bar{M}_w \quad \text{CQFD.}$$

définition.

$$\sum \frac{w_i}{M_i} = \sum_i \frac{W_i}{W} \cdot \frac{1}{M_i} = \frac{1}{W} \sum_i \frac{W_i}{M_i} = \frac{1}{W} \sum_i \frac{N_i \cdot M_i}{M_i} = \frac{1}{W} \sum_i N_i$$

$$w_i = \frac{W_i}{W}$$

$$W_i = N_i M_i$$

$$N = \sum_i N_i \rightarrow = \frac{1}{W} \cdot N = \frac{N}{W}$$

$$\text{Définition} \rightarrow = \frac{1}{\bar{M}_n} \quad \text{CQFD.}$$

Conclusion : \bar{M}_w et \bar{M}_n peuvent se calculer seulement à partir de la connaissance de caractéristiques molaires par \bar{M}_w et matrique par \bar{M}_n .

La caractérisation d'un polymère par M_n seul, sans considération de I , peut être trompeuse car la plupart des propriétés des polymères (telles que la résistance mécanique et la viscosité à l'état fondu) sont déterminées principalement par la taille des molécules qui constituent l'essentiel du polymère, en composition massique. **Les propriétés mécaniques et la viscosité à l'état fondu dépendent beaucoup plus des grandes molécules que des petites**, d'où l'intérêt de connaître I et M_w .

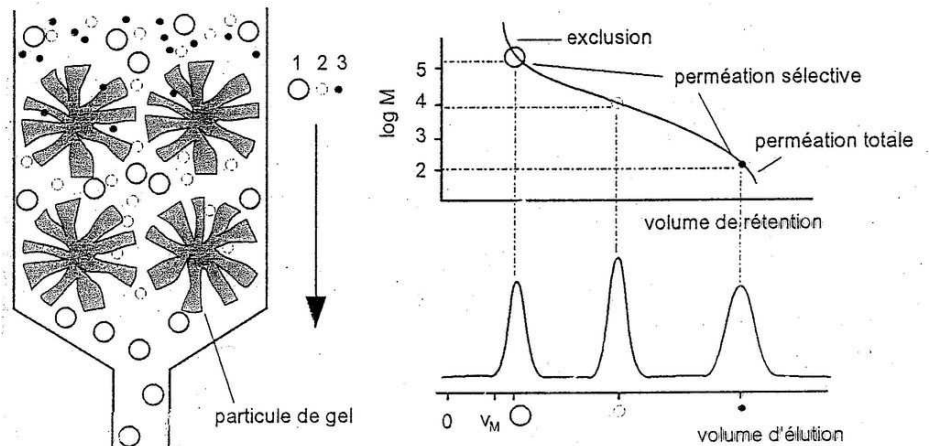
Considérons par exemple un mélange hypothétique contenant 95% en masse de molécules de masse molaire de 10.000 et 5% de molécules de masse molaire égale à 100. On peut calculer $M_n = 1680 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w = 9505 \text{ g.mol}^{-1}$. Or ce mélange a un comportement très proche d'un mélange à 100% de molécules de masse molaire 10000. La masse molaire moyenne en nombre est donc un mauvais indicateur de son comportement.

2- Courbes de distribution massiques

Une courbe de distribution massique pour un échantillon de polymère est la courbe donnant la fraction massique w_i en fonction de la masse molaire M_i de la chaîne de polymère de longueur i . C'est une courbe que l'on peut obtenir en analyse automatisée, par la méthode de chromatographie d'exclusion stérique, couplée à un réfractomètre, qui donne une réponse proportionnelle à l'indice de réfraction et donc à la concentration **massique** d'un échantillon de polymère.

Méthode d'exclusion stérique ou SEC ou Gel Permeation Chromatography ou GPC en anglais :

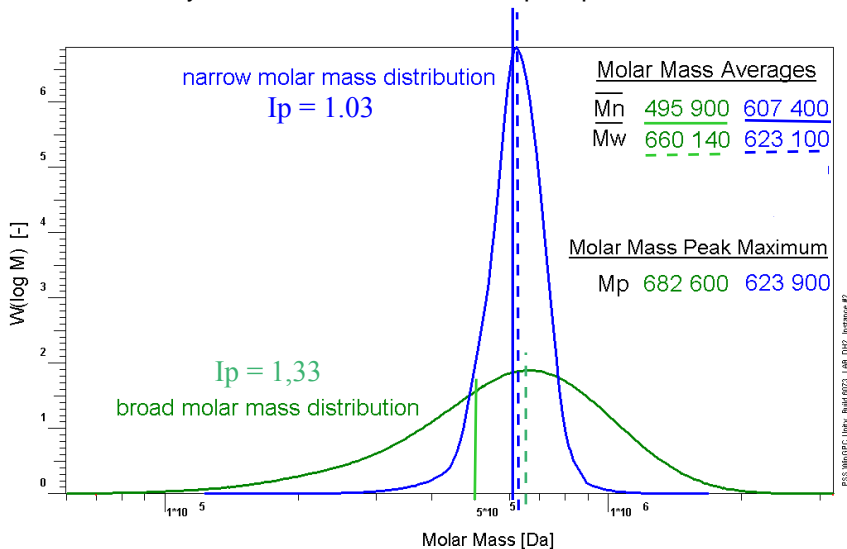
Principe : Soit un mélange contenant des molécules de 3 tailles différentes. La colonne contient une résine très structurée, contenant des pores creux. Lors de l'éluion, les plus petites molécules peuvent s'inclure dans ces pores et parcourent donc un chemin beaucoup plus long que les grosses molécules qui restent totalement à l'extérieur des billes de gel, car ne pouvant pas rentrer dans les pores. Les molécules moyennes ne rentrent que dans les plus gros des pores des billes de gel, parcourant ainsi un volume intermédiaire dans le colonne. Ainsi, les molécules les plus grosses sortent en premier de la colonne, suivies par les molécules moyennes, les molécules les plus petites sortant en dernier.



Chaque fraction sortante est soumise à l'analyse par un réfractomètre qui renvoie un signal proportionnel à la **concentration massique** du volume qu'il est en train d'éluier.

Pour un polymère, la courbe obtenue peut être très large, si les chaînes sont obtenues de façon très inhomogène et donc avec un échantillonnage de longueurs de chaînes très différentes, ou alors au contraire, peut être très étroite si les chaînes sont toutes de longueur très proches.

Voici sur le graphe ci-contre 2 types de distribution différentes :

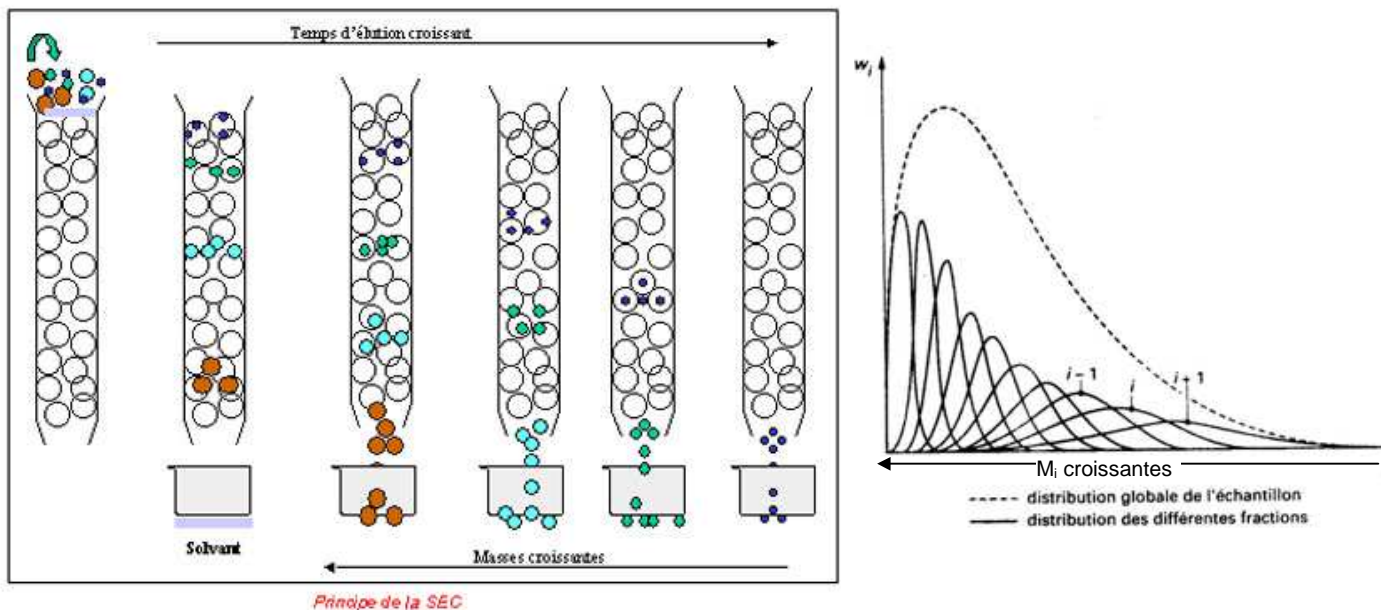


On remarque que la valeur du maximum ne représente ... rien. Les valeurs de M_n et M_w sont trouvées grâce aux expressions (1) et (2) et renvoyées automatiquement par l'appareil

On remarque que la différence entre M_w et M_n diminue lorsque la courbe de distribution est plus étroite, et donc que I est plus faible. I donne une idée de la LARGEUR de la distribution.

Remarque : dans la mesure où les plus grosses molécules sortent en premier, attention, ces courbes sont parfois fournies avec l'axe des abscisses inversé.

Cette méthode permet, non seulement l'analyse, mais aussi la séparation d'un échantillon de polymère en différentes fractions que l'on peut elles-mêmes soumettre à l'exclusion stérique. La courbe en pointillés donne la courbe de distribution globale, alors que chacune des courbes en trait plein est la courbe de distribution de chacune des fractions recueillies. Chaque fraction a une distribution beaucoup plus étroite que la distribution globale. Pour cette raison, on traite parfois ces fractions comme des fractions monodisperses. On remarque que c'est particulièrement faux pour les fractions les plus légères...



3- Détermination de M_n et M_w par analyse d'échantillons polymérisés

-1- Préparation de polymères fluorés par télomérisation (extrait X 2006)

La réaction de télomérisation est un mode particulier de polymérisation dans laquelle un télogène (X-Y) réagit avec quelques molécules d'un monomère $R_2C=CR_2$ pour donner un polymère du type $X-(CR_2-CR_2)_n-Y$.

1. Écrire l'équation bilan dans le cas où le télogène est le 1,1,1,2-tétrafluoro-2-iodoéthane et le monomère est le tétrafluoroéthène.

Données : Énergies de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: C-F : 546 ; C-H : 446 ; C-I : 213 ; C-C : 348.

2. Une étude expérimentale réalisée à 175°C fournit la répartition suivante en fraction molaire pour différents polymères de courte chaîne (oligomères) :

Pourcentages respectifs des polymères précédents : $X-(CF_2-CF_2)_n-Y$ suivant la valeur de n		
$n = 1$: 70%	$n = 2$: 20%	$n = 3$: 10%

2.a) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n du polymère obtenu.

2.b) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en masse \bar{M}_w du polymère obtenu.

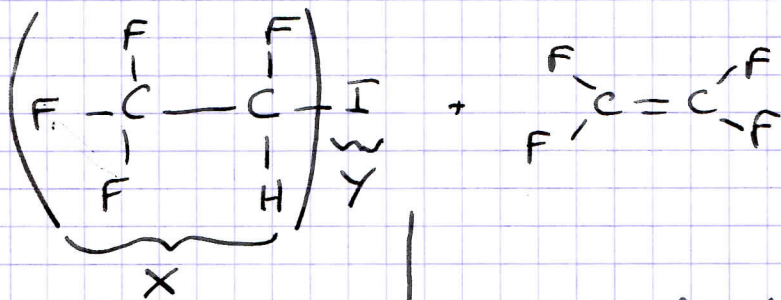
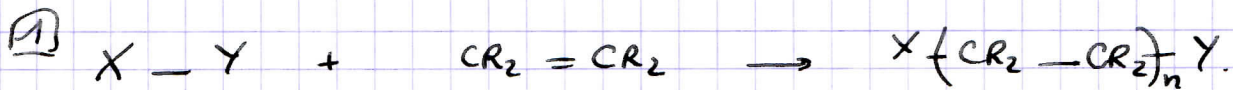
2.c) Déterminer la polymolécularité du polymère obtenu.

Données : Masses molaires respectives approchées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ des polymères selon la valeur de n :
 $n = 1$: $M_1 \approx 400$; $n = 2$: $M_2 \approx 500$; $n = 3$: $M_3 \approx 600$.

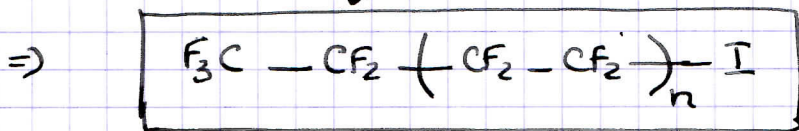
2- On additionne un polymère monodisperse 2 à un premier polymère monodisperse 1 de masse molaire $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la masse molaire du polymère 2 ajouté et sa fraction massique dans chaque mélange. Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse après mélange.

	Fraction massique	Masse molaire M_2
1	0.01	10^1
2	0.10	10^1
3	0.01	10^3
4	0.10	10^3

Exercice 6



car la liaison C-I est la plus fragile de toutes.



2) a) $\bar{M}_n = \sum_i x_i \cdot M_i = 0,70 M_1 + 0,20 M_2 + 0,10 M_3$

⇒ $\bar{M}_n = 280 + 100 + 60 = 440 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) b) $\bar{M}_w = \frac{1}{\bar{M}_n} \sum_i x_i \cdot M_i^2 = \frac{1}{440} \cdot (0,7 \times M_1^2 + 0,2 M_2^2 + 0,1 M_3^2)$

$= \frac{1}{440} (198000) = 450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

On aurait pu aussi utiliser la définition de $\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$

avec $w_i = \frac{W_i}{W} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$

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

$x_i = \frac{N_i}{N} \Rightarrow N_i = x_i N$

$= \frac{\sum x_i M_i^2}{\bar{M}_n}$

$\sum x_i M_i = \bar{M}_n \text{ (déf)}$

cad, redémontrer l'expression utilisée,

issue de l'exercice p13, selon une autre voie, ici.

2) c) $I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,02$ considéré comme monodisperse!

Exercice 7

Mélange 1 : $\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = 0,01 \times 10^7 + 0,99 \times 10^5 = 199000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\left(\overline{M}_n\right)^{-1} = \sum_i \frac{w_i}{M_i} \Rightarrow \overline{M}_n = \frac{1}{\frac{0,01}{10^7} + \frac{0,99}{10^5}} = 101000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mélange 2 : $\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = 0,1 \times 10^7 + 0,9 \times 10^5 = 1090000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\frac{0,1}{10^7} + \frac{0,9}{10^5}} = 110988 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

CC : \overline{M}_w est très fortement modifiée par l'ajout d'une fraction de masse molaire très élevée.

Mélange 3 : $\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = 0,01 \times 10^3 + 0,99 \times 10^5 = 99010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,01}{10^3} + \frac{0,99}{10^5}} = 50251 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mélange 4 : $\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = 0,1 \times 10^3 + 0,9 \times 10^5 = 90100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,1}{10^3} + \frac{0,9}{10^5}} = 9174 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

CC : \overline{M}_n est cette fois très fortement modifiée par l'ajout d'une fraction de masse molaire faible.

-3- On soumet un échantillon de PMMA à une précipitation fractionnée : la technique consiste à disperser une solution de polymère entièrement dissous dans un mélange de solvant diminuant la solubilité. La solubilité diminuant, les molécules les plus longues précipitent d'abord. En rajoutant toujours plus de solvant inefficace, on fait précipiter les fractions de moins en moins lourdes.

5 fractions de précipité sont ainsi obtenues, fractions supposées monodisperses. La masse molaire moyenne de chaque fraction est rapportée dans le tableau ci-dessous. Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en poids de l'échantillon global.

N° de la fraction	Fraction massique	Masse molaire en $g.mol^{-1}$
1	0.11	530 000
2	0.22	290 000
3	0.31	180 000
4	0.24	75 000
5	0.12	30 000

Proposer une méthode expérimentale pour déterminer la masse molaire de chaque famille monodisperse (discuter selon la nature chimique des chaînes de polymère)

En déduire les masses molaires moyennes en poids et en nombre de l'échantillon ainsi que sa polydispersité.

Rappeler le motif du PMMA et en déduire la longueur moyenne des chaînes dans l'échantillon global.

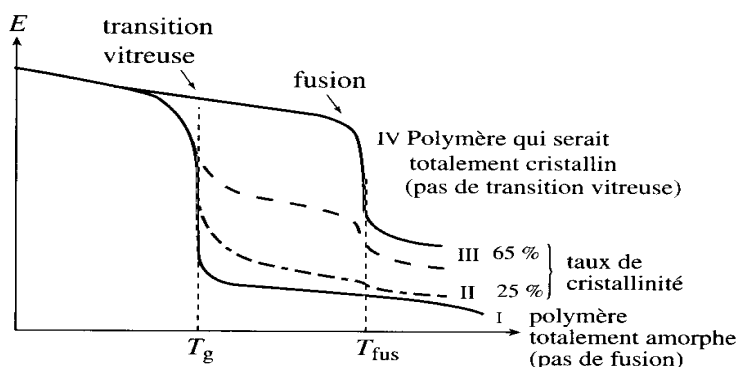
III- RELATIONS STRUCTURE MOLÉCULAIRE / PROPRIÉTÉ DES POLYMÈRES

Comment maîtriser les propriétés des polymères, en choisissant dès la synthèse et la mise en œuvre, la structure moléculaire ?

1-Contrôler l'état amorphe ou semi-cristallin

Pourquoi contrôler ?

●La variation du module d'Young lors de la transition vitreuse est d'autant plus faible que le polymère est plus cristallin:



●La "réticulation" par présence de zones cristallines améliore toujours les performances mécaniques mais diminue l'élasticité.

●Un matériau semi-cristallin a de fortes chances d'être opaque si les zones cristallines dépassent une taille limite.

●Un matériau semi-cristallin est plus dur mais plus fragile qu'un amorphe, et il a une densité plus élevée

Comment contrôler ?

Les polymères linéaires présentent le plus grand taux de cristallinité, taux qui diminue quand le taux de ramification augmente. **Les polymères fortement ramifiés sont amorphes**

La tacticité des polymères a une forte influence sur leur état amorphe ou semi cristallin. La tacticité est la propriété relative à la régularité stéréochimique des carbones asymétriques le long de la chaîne du polymère.

Exercice 8

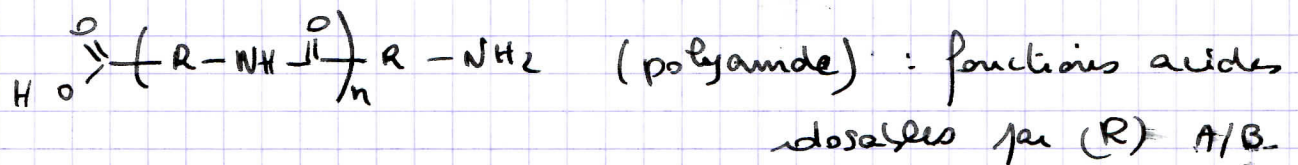
1) Méthode expérimentale

Si les chaînes de polymère possèdent des fonctions dosables. \Rightarrow on dose ces fonctions \Rightarrow on accède au nombre de chaînes dans l'échantillon.

On évapore le solvant. On sèche. On pèse \Rightarrow on accède à la masse de l'échantillon dans la fraction :

En divisant cette masse par le nb de chaînes précédemment dosé, \rightarrow on accède à la masse molaire moyenne de la fraction

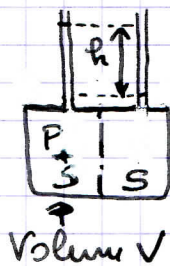
Exemple : $\left(\text{---} \text{---} \right)_n$ est dosable par I_2 qui se fixe sur les doubles liaisons.



Si les chaînes de polymère sont difficilement dosables, on peut procéder à des expériences d'osmose :

On évapore le solvant, on sèche, on pèse \Rightarrow on accède à la masse de l'échantillon.

On dissout cet échantillon dans un volume connu de solvant \rightarrow expérience d'osmose



et $h \propto \frac{N}{V}$ \leftarrow Nbe de chaînes

\Rightarrow après étalonnage, on peut déterminer N.

\Rightarrow En divisant la masse par N \Rightarrow masse molaire moyenne.

Commentaire : ce sont des méthodes pénibles et fastidieuses... et coûteuses, d'où la supériorité de la méthode SEC.

② Calcul de \bar{M}_n et \bar{M}_w

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i = 0,11 \times 530\,000 + 0,22 \times 290\,000 + 0,31 \times 180\,000 \\ + 0,24 \times 75\,000 + 0,12 \times 30\,000.$$

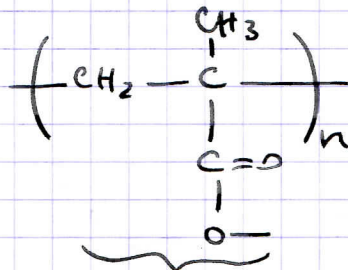
$$\Rightarrow \boxed{\bar{M}_w = 199\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,11}{530\,000} + \frac{0,22}{290\,000} + \frac{0,31}{180\,000} + \frac{0,24}{75\,000} + \frac{0,12}{30\,000}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{M}_n = 101\,129 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{I_p = 1,97}$$

③ formule pMMA et longueur :

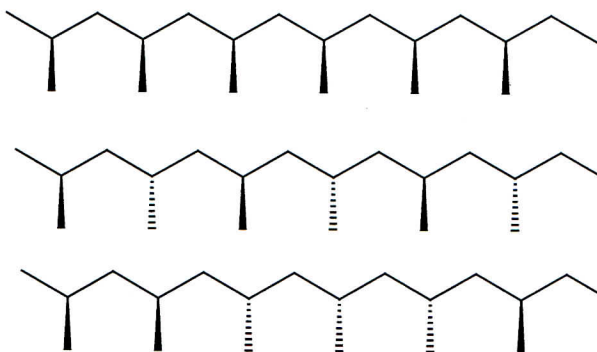


$$m_0 = 5 \times 12 + 2 \times 16 + 8$$

$$\Rightarrow m_0 = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{or } \Rightarrow \bar{M}_n = \bar{i} \times m_0 = 101\,129 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{i} \approx 1011} \text{ longueur moyenne des chaînes de ce polymère.}$$



est isotactique

est syndiotactique

est atactique

Les formes présentant une **régularité**, c'est-à-dire isotactiques ou syndiotactiques, présentent un **fort taux de cristallinité**, alors que les formes aléatoires sont amorphes:

Exemples:

Le polystyrène syndiotactique est un solide à fort taux de cristallinité ($T_{fus} = 270^{\circ}C$)

Le polystyrène atactique est un solide amorphe

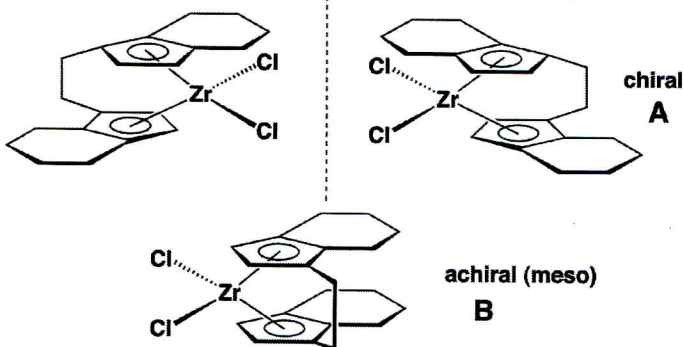
Le PMMA isotactique est un solide à fort taux de cristallinité ($T_{fus} = 200^{\circ}C$)

Le PMMA syndiotactique a un taux de cristallinité légèrement inférieur ($T_{fus} = 160^{\circ}C$)

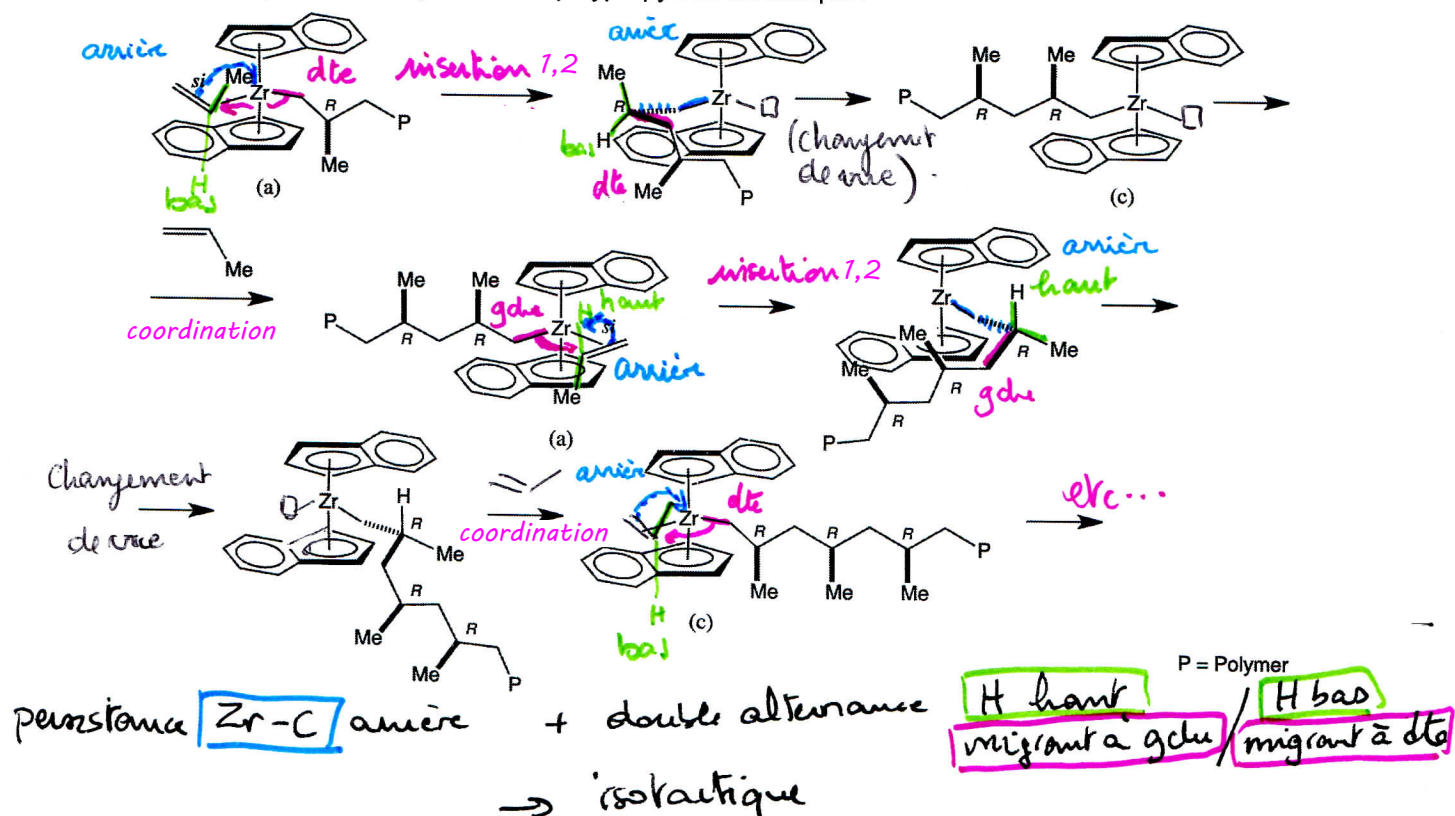
Le PMMA atactique est un "verre" amorphe.

Exercice :

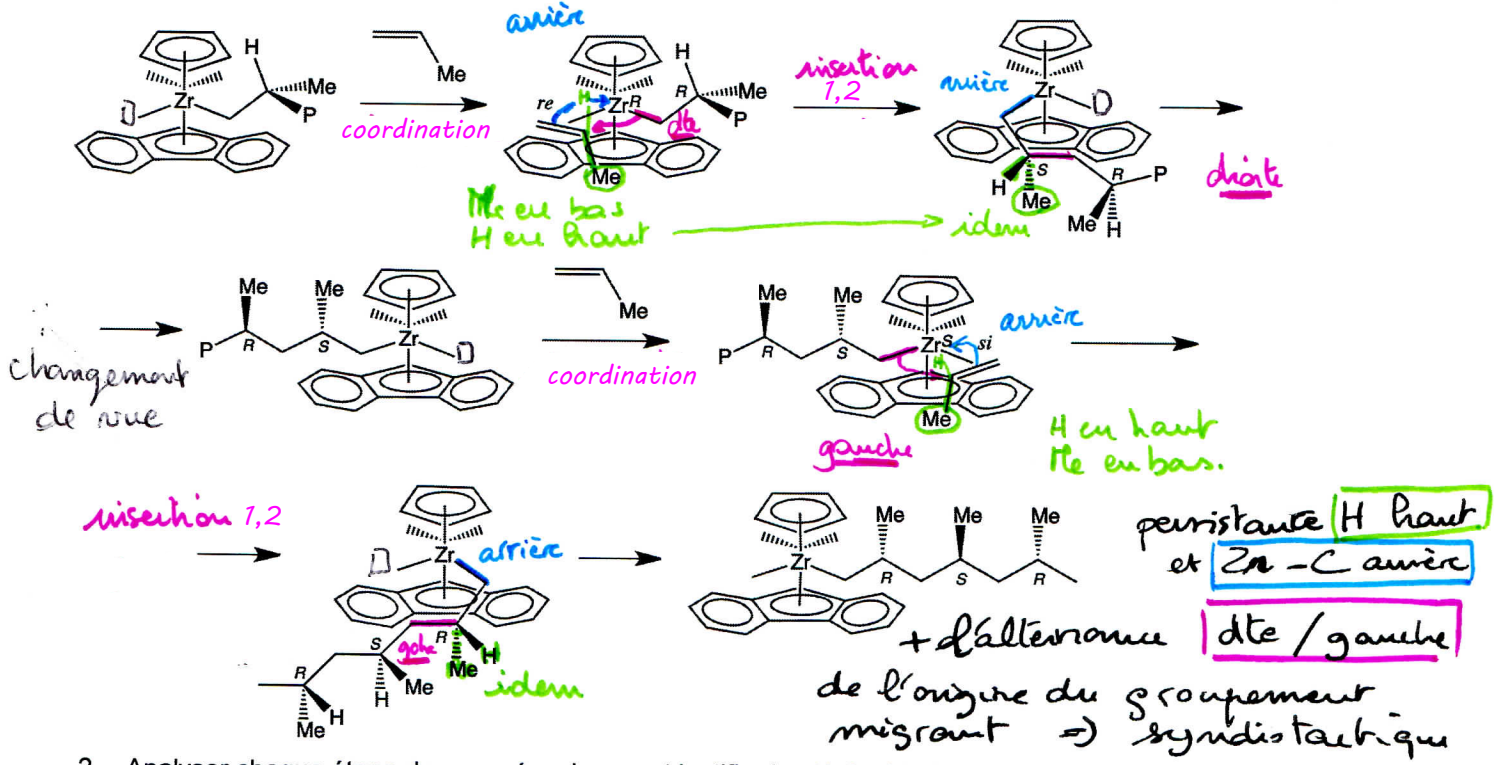
Lors de la polymérisation du propène, par catalyse organometallique, au delà des catalyseurs de Ziegler Natta au titane et au vanadium, on peut aussi utiliser les catalyseurs metallocènes au zirconium :



1. Donner le nombre d'électrons de ces complexes et le nombre d'oxydation du zirconium.
Le catalyseur chiral A permet une synthèse du polypropylène isotactique :



Un catalyseur différent, toujours métallocène au zirconium, permet une synthèse du polypropylène syndiotactique :



2. Analyser chaque étape de ces mécanismes et justifier la stéréochimie différents des processus.

2-Contrôler les valeurs de Tg et Tfus

Pourquoi contrôler ?

Le comportement d'un polymère à température ambiante est fortement influencé par la place de T_{amb} / T_g ou T_{fus} .

• Le module d'Young chute d'un facteur 1000 autour de T_g par élévation de température

Donc :

• Si l'on souhaite un polymère prioritairement dur, il faudra qu'il soit à l'état vitreux (exemple verre de lunette, corps d'un stylo bic)
 $\Rightarrow T_{amb} < T_g$

• Si l'on souhaite un polymère souple, ou rebondissant => il faudra qu'il soit dans un état caoutchoutique (exemple : vaisselle plastique, balle rebondissante, bouteilles, sachets)
 $\Rightarrow T_g < T_{amb} < T_{fus}$

• Si l'on souhaite un polymère qui reste totalement déformable et modelable à température ambiante (exemples joints de silicone , dont la réticulation se produit ensuite grâce à l'humidité de l'air)
 $\Rightarrow T_{amb} > T_{fus}$

Comme $T_{amb} \approx 20^\circ C$, on doit agir sur T_g et T_{fus} lors de la conception du polymère.

Comment contrôler ?

Toute structure susceptible de gêner la reptation des chaînes les unes par rapport aux autres augmente T_g . La nature des liaisons entre les chaînes a une influence sur T_g comme sur T_{fus} . La longueur des chaîne a bien sûr aussi un effet sur T_g .

La masse molaire moyenne M_n du polymère influence le module d'Young ET T_g .

1) Le module d'Young augmente avec la Masse molaire moyenne en nombre

2) Quand M_n augmente , alors T_g augmente, quand M_n diminue , alors T_g diminue.

En 1950, Fox et Flory ont observé que pour des séries homologues de PS linéaire fractionné, T_g varie linéairement avec l'inverse de la masse molaire moyenne en nombre, M_n^{-1} , c'est-à-dire la concentration en bouts de chaîne du polymère. Ils ont proposé la relation empirique

$$T_g(M) = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (2.32)$$

Cette linéarité est observée pour des masses molaires moyennes et élevées ($M_n > 2000$ dans le cas du PS), comme le montre la figure 2.12.

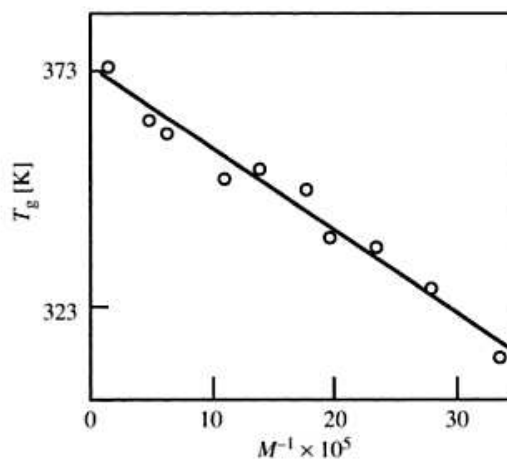


Fig. 2.12 Dépendance de la température de transition vitreuse avec la masse molaire du PS.

Mais pour de très fortes valeurs de M_n le phénomène devient indécélable.

Plus M_n est grand et plus faible est le volume libre dont disposent les bouts de chaînes pour amorcer les reptations. Seule une forte élévation de température permettra d'augmenter suffisamment le volume libre entre les chaînes pour assurer les reptations.

La structure moléculaire du polymère a bien sûr une influence. Tout groupe \neq de H, porté sur les chaînes gêne le mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres, et augmente T_g . Plus le groupe est volumineux et rigide, plus l'effet est important. Toutefois la souplesse des groupes diminue cet effet. La tacticité peut aussi avoir une influence sur T_g .

Polymères de type $(CH_2 - CHR)_n$	T_g [K]	Substituant R	
Polyéthylène (PE)	~193	-H	Effet encombrant d'un substituant rigide
Polypropylène (PP)	253	-CH ₃	
Polystyrène (PS)	373	-C ₆ H ₅	
Polybutène	249	-C ₂ H ₅	Plastification interne: T_g décroît avec la souplesse du substituant
Polypentène	233	-C ₃ H ₇	
Polyhexène	223	-C ₄ H ₉	
Polyacrylate de méthyle (PMA)	279	-COOCH ₃	Plastification interne
Polyacrylate d'éthyle (PEA)	249	-COOC ₂ H ₅	
Polyacrylate de propyle (PPA)	225	-COOC ₃ H ₇	
Polyacrylate de butyle (PBA)	218	-COOC ₄ H ₉	
Polyalcool de vinyle (PVAI)	358	-OH	Groupes polaires
Polychlorure de vinyle (PVC)	354	-Cl	
Polyacrylonitrile (PAN)	378	-CN	
Polyacétate de vinyle (PVAc)	301	-OC-CH ₃	
Polymères de type $(CH_2 - C(CH_3)R)_n$			
Polyméthacrylate de méthyle		-COOCH ₃	Effet de la tacticité dans un polymère bisubstitué
- isotactique	318		
- atactique	378		
- syndiotactique	388		

Les interactions liantes entre les chaînes ont un effet sur T_g , et le module d'Young

La force croissante des liaisons entre les chaînes font augmenter T_g : Un polymère portant des groupes polaires, comme Cl ou CN a une T_g supérieure de 100K à celle du polyéthylène, en raison des interactions dipôle / dipôle. La présence de liaisons H est aussi très influente sur l'augmentation de T_g . L'étude du taux de présence de la fonction amide / nombre de carbone donne le résultat suivant :

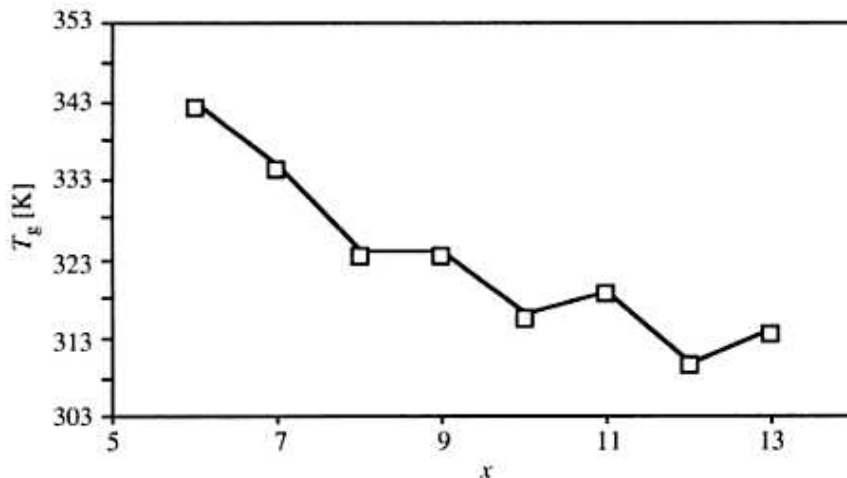


Fig. 2.13 Evolution de T_g dans des polyamides monadiques de formule générique $((CH_2)_{x-1}NHCO)_n$, en fonction de x .

En effet le nombre de liaison H entre les chaînes diminue lorsque x augmente $\Rightarrow T_g$ diminue

La réticulation permet bien sur de changer considérablement les propriétés mécaniques du matériau. E augmente et l'élasticité diminue lorsque le taux de réticulation augmente.

On peut évaluer les énergies de cohésion par études comparatives des solubilités des polymères dans des solvants connus.

Polymère	Formule	E_{co} ($J \cdot mol^{-1}$)
Polyéthylène		9000
Polyisobutène		17800
Polystyrène		32000
Poly(chlorure de vinyle)		19300
1,4-cis-polybutadiène		17500
Poly(téréphtalate d'éthylène)		62000
Poly(hexaméthylène adipamide)		161000

On remarque l'énergie de cohésion très supérieure pour les polyamides qui permettent des liaisons H, ou les PET et le polystyrène, ne raison de la forte polarisabilité et rigidité apportée par la présence des groupes phényles.

Attention, l'étude seule des énergies de cohésion ne suffit pas pour évaluer le module d'Young d'un matériau.

La copolymérisation est largement utilisée pour contrôler la température de transition vitreuse d'un matériau.

Rappel :

La **copolymérisation** est une synthèse à l'aide de plusieurs espèces de monomères (en l'absence de précision, 2 monomères de nature différentes). Le polymère obtenu est appelé un **copolymère** par opposition à un **homopolymère** obtenu à partir d'un seul type de monomères.

Par exemple pour Tg, propos de ce § : On obtient une moyenne pondérée des Tg des homopolymères associés :
Un modèle pour prévoir Tg serait le suivant:

$$1/T_{g\ 1,2} \approx (w_1 / T_{g1}) + (w_2 / T_{g2})$$

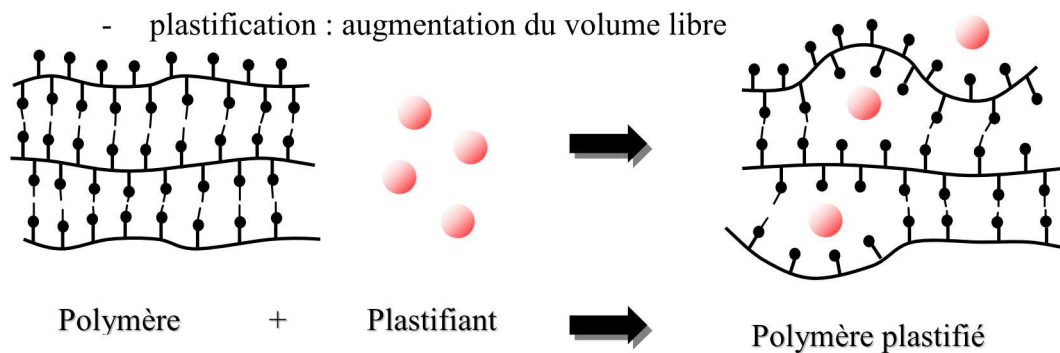
où w_1 et w_2 sont les fractions massiques des unités monomères 1 et 2

T_{g1} , T_{g2} , $T_{g\ 1,2}$ sont les Tg des homopolymères 1 et 2 et du copolymère 1,2

Formule valable à condition que les Tg1 et Tg2 ne soient pas trop éloignés. Il existe un autre modèle dans le cas de Tg trop différents.

L'ajout d'adjuvants plastifiants permet encore de modifier quasiment à volonté le Tg.

C'est une petite molécule qui se loge entre les chaînes pour augmenter le volume libre <=> diminuer Tg. On peut utiliser par exemple du nitro benzène, du disulfure de carbone (solvant par ailleurs) ou du salicylate de β -naphthyle (l'acide salicylique est l'acide 2 hydroxy benzoïque)



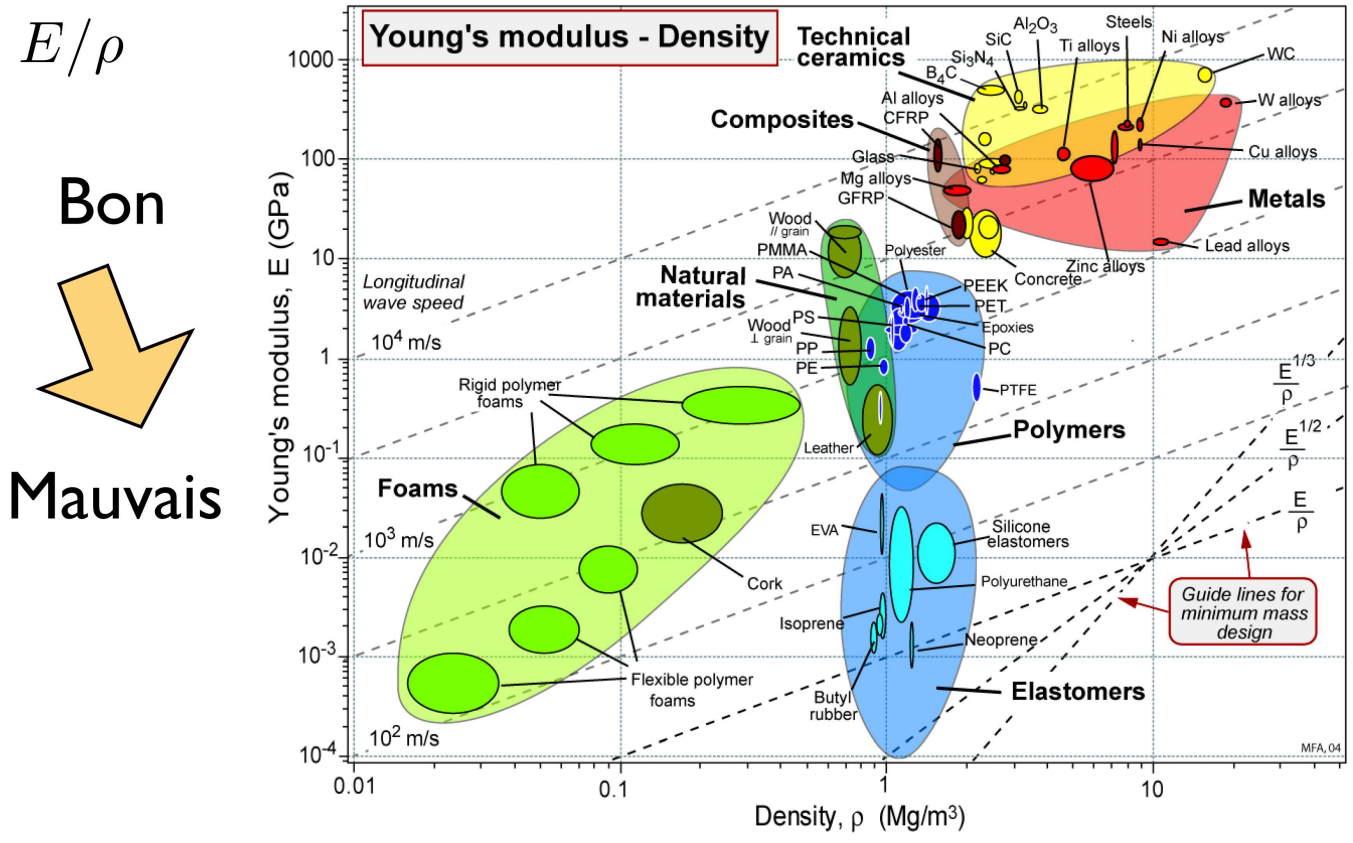
Par exemple, certaines odeurs de plastiques neufs proviennent de ces molécules de plastifiant qui peuvent s'échapper. Au fil du temps, si ces plastiques sont trop échauffés, ces plastifiants s'évaporent trop, Tg augmente. Si Tg dépasse la température ambiante, les plastiques deviennent moins souples (état vitreux, cassant) et fissurent : c'est la dégradation de la matière plastique.

Certains adjuvants sont toxiques : les normes de sécurité pour les jouets pour enfants sont draconiennes sur le sujet...gare aux contre façons non contrôlées...

3- Contrôler la densité

Pourquoi contrôler ?

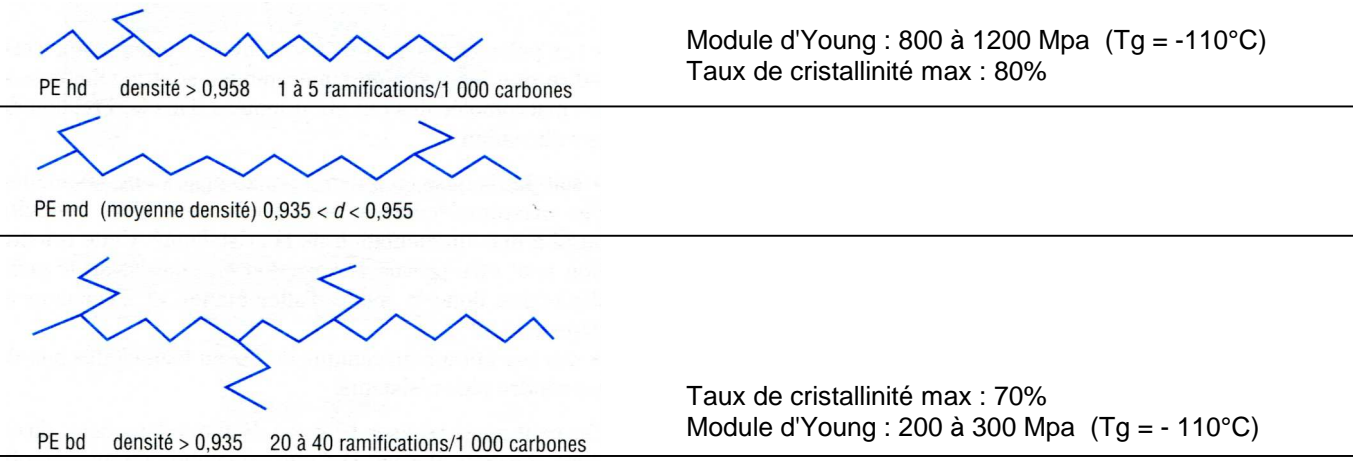
La densité peut être directement corrélée au module d'Young, **sauf pour les élastomères** pour lesquels les énergies de cohésion très faibles permettent de conserver une grande souplesse malgré une densité élevée. Pour ces matériaux, ce n'est pas la résistance mécanique qui sera la propriété recherchée, mais la capacité de déformation réversible.



Comment contrôler?

Structurellement, une densité élevée s'obtient en diminuant les ramifications et favorisant la cristallisation, donc par refroidissement lent lors de la mise en forme, ou par étirement. Donc les arguments développés pour contrôler la cristallisation sont les mêmes pour contrôler une forte densité.

Le polyéthylène PE est très caractéristique des ces différentes propriétés selon le mode d'obtention : On distingue le PEbd (basse densité) du PEhd (haute densité) ou de PEmd (moyenne densité)



On sait aussi fabriquer des PE à très hautes masses molaires (de 3 à 8 .10⁶ g.mol⁻¹) appelés PE UHMW. Une faible polymolécularité l réduit la tendance à la déformation des pièces, alors que qu'une polymolécularité plus élevé offre une meilleure tendance à la cristallisation et donc à la rigidité.

IV LES FORMULATIONS

Les polymères sont rarement purs : on distingue les adjuvants qui sont ajoutés, "solubles" qui vont modifier leurs propriétés physiques ou plus souvent chimiques des renforts qui permettent d'obtenir entre autres ce que l'on appelle des matériaux composites

1- Les adjuvants :

On distingue :

- Plastifiants, pour augmenter le volume libre, diminuer les énergies de cohésion et améliorer la souplesse du matériau (phtalates, etc...) . Voir § III-2
- Stabilisants, pour éviter des dégradations chimiques :
 - antioxydants qui réagiront avec O_2 de l'air et protéger ainsi les fonctions des chaînes organiques (phénols, noir de carbone, amines)
 - les stabilisants thermiques du PVC par exemple, retardant le dégagement de HCl (souvent des organométalliques, comme SnL_4
 - les stabilisants lumière, qui évitent aux UV de casser des liaisons du polymère (pigments, dont noir de carbone, multiusage, molécules organiques conjuguées)
- Colorants (solubles => transparence) pigments (grains en suspension => opacité) comme TiO_2 blanc, CdS jaune, Fe_2O_3 rouge, aluminates de cobalt bleu-verts, ou toujours le noir de carbone.
- Ignifugeants pour ralentir l'amorçage ou la propagation de la combustion
- Des adjuvants à relargage contrôlé : patchs et prothèses osseuses , qui relargue des principes actifs médicamenteux au cours du temps.
... et bien d'autres !

2- Les renforts

On désigne par renfort tout produit, **ni soluble ni miscible** qui mélangé à un polymère, permet d'améliorer une ou plusieurs caractéristiques (électriques, chimiques, mécaniques, coût de production) du mélange final.

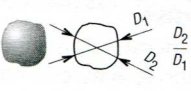
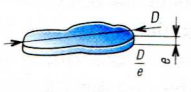
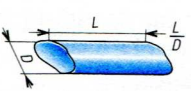
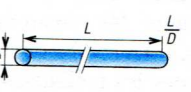
nature	géométrie	rapport de forme	exemples	
granulaire ou sphérique		1	billes de verre, $CaCO_3$ noir de carbone	Le verre bille ou poudre améliore la coulabilité des résines et leur résistance à la compression $CaCO_3$ réduit les coûts en réduisant la quantité de polymères. Les mobiliers de jardin en contiennent beaucoup. Augmente la sensibilité aux rayures. Le noir de carbone est multiusage (voir adjuvant) . En renfort, il peut donner des propriétés conductrices au matériau.
lamellaire		10 30-40	talc mica	La structure lamellaire améliore le renforcement bidirectionnel Le talc est un silicate de magnésium $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Il est très employé, il augmente la résistance thermique, la rigidité... et colore en blanc. Le mica (muscovite français = $K^+Al^{3+}_2[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]^{7-}$) a les mêmes propriétés que le talc, et améliore l'inertie chimique et l'isolation électrique
aciculaire (aiguilles)		10-20 10-100	wollastonite fibres courtes (L<2mm)	La wollastonite ou silicate de calcium $CaSiO_3$ est utilisé avec les polyamides, PET et résines époxy, et améliore la résistance thermique et mécanique, comme une fibre.
fibrillaires		100-infini	fibres longues (L ≥ 2mm) verre, carbone, Kevlar	Les fibres diverses sont utilisées pour une amélioration énorme des propriétés mécaniques : Fibres de carbone et de verre : pales d'hélicoptère, voilure d'avion, bateau de compétition, cannes à pêche, réservoirs sous pression Le Kevlar est lui même un polymère : fibre de polyamide qui peut être utilisée seule (gilets pare balle) ou en renfort : pneus, garnitures de freins, embrayage, aéronautique –planchers et portes-, blindage .

Tableau 1. Classification des renforts.

On donne ci-dessous les exigences du programme, finalement relativement modestes au regard de la longueur de ce cours dont l'objectif est pour beaucoup d'acquérir une culture à propos du monde des polymères, et de sa magique capacité à obéir à la demande d'un cahier des charges quelconque.

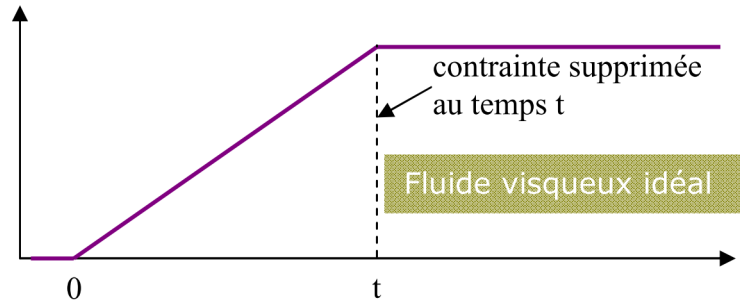
4.3 Matériaux organiques polymères	Capacités exigibles
<p>Architecture moléculaire Macromolécules linéaires et réseaux Masses molaires moyennes en nombre et en masse d'un polymère non réticulé Indice de polymolécularité</p> <p>Les différents états physiques Interactions entre macromolécules. Transition vitreuse. Polymère amorphe, semi-cristallin.</p> <p>Propriétés mécaniques Matériaux thermoplastiques Élastomères</p>	<p>Repérer l'unité de répétition au sein d'une macromolécule naturelle ou artificielle. Relier l'allure de la courbe de distribution de masses molaires à l'indice de polymolécularité. Distinguer interactions faibles et réticulation chimique. Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude.</p> <p>Associer un diagramme de traction à un type de matériau à température fixée. Analyser une courbe d'évolution du module d'Young avec la température.</p>

ANNEXE

DÉFINITION DES COMPORTEMENTS VISQUEUX, ÉLASTIQUE ET VISCOÉLASTIQUE

Un échelon de contrainte est appliqué pendant un temps t

Déformation



Contrainte

