

MA12

CM: 1

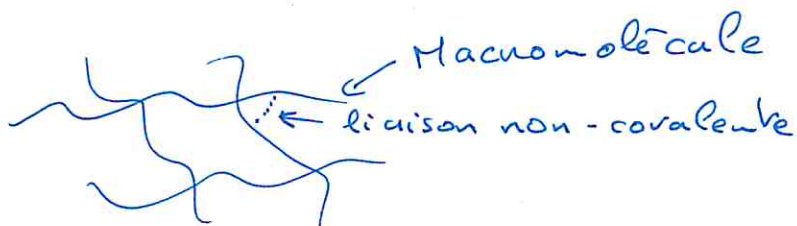
2013

"MA12, c'est comme une femme, elle est séduisante, on ne comprend pas tout, mais on finit par l'aimer".

Étudiant MTE, 2018.

Définition des polymères:

Ensemble de Macromolécules de grande dimension

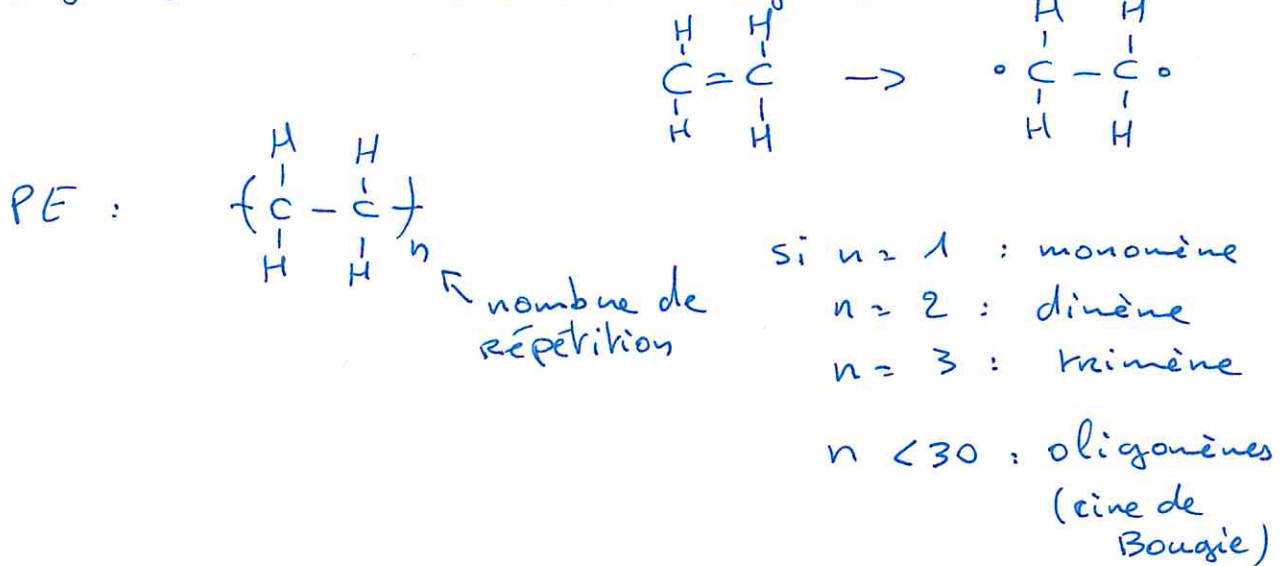


- liaisons covalentes entre les unités répétitives
- liaisons non-covalentes entre les macromolécules

Le nombre d'unité de répétition (monomère) est défini par le degré de polymérisation DP (nombre de monomères dans une macromolécule)

ou \overline{DP} (nombre de monomères moyen dans le polymère)

Ex: Polyéthylène PE issu de l'éthylène



$30 < n < 700$ PE

$700 < n < 1800$ PE-HD (haute densité)

$100\,000 < n < 250\,000$ UHMPE

ultra High Molar PE

• plus le n (ou \bar{x}_n) est élevé, plus il y a d'interactions entre les macromolécules et plus la matière sera solide.

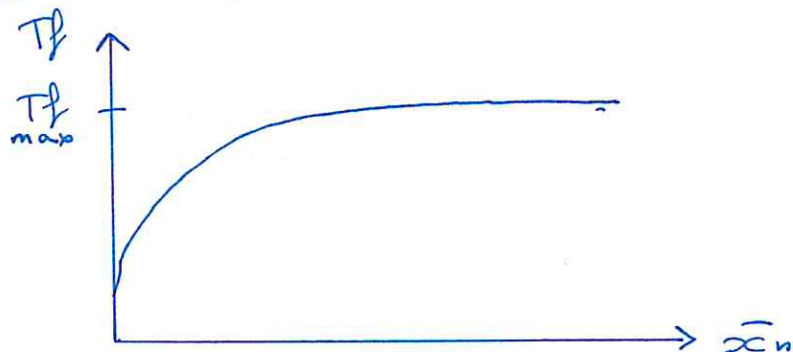
Le plus long n est $n \approx 10\,000\,000\,000$, c'est l'ADN.

L'ADN est composé de 4 monomères (A, T, G, C)

Ex: toujours avec le PE (on prendra $\{CH_2\}$ comme monomère, donc techniquement il s'agit de polyéthylène)

n	État	Nom
1-4	gazeux	Alcane (butane, propane...)
4-15	liquide	Essence (gazoil)
16-20	liquide visqueux	huile de moteur / paraffine
21-50	solide mou	cire ou paraffine
$n > 50$	solide	polyéthylène

On remarque que plus n est grand, plus la matière sera solide à une température donnée. Donc la température de fusion d'un polymère dépend directement du nombre \bar{x}_n



B) Taille d'un polymère :

prenons le cas de l'ADN. $n = 10^{10}$ liaisons

1 liaison $\approx 1 \text{ \AA}$, donc l'ADN $10^{10} \times 10^{-10} = 1 \text{ m}$

1 brin d'ADN déplié mesure 1 m

• pour comparaison, si la liaison mesurait 1 cm; pour 1 macromol

→ en cas d'attraction forte entre les monomères, le polymère devient un objet dense

$$V = n \times l^3 = 10^{10} \times 1 \text{ cm}^3 = 10^{10} \text{ cm}^3$$

$$V = 10^4 \text{ m}^3 \approx \text{volume Amphit}$$

$$R \approx 13 \text{ m}$$

→ pas d'interactions entre les monomères

Random walk

$$R \approx n^{1/2} \times l = 10^5 \times 1 \text{ cm} = 10^5 \text{ cm}$$

$$R \approx 1 \text{ km} \Rightarrow \text{Taille de l'UTT}$$

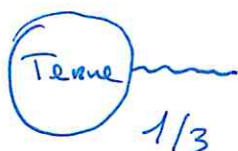
→ quelques répulsions

$$R = n^{3/5} l$$

$$R = 10 \text{ km} \Rightarrow \text{Taille de la ville de Troyes}$$

→ avec des répulsions électrostatiques :

$$R = nl = 10^5 \text{ km}$$



distance
Terre Lune

○
Lune

Masse molaire:

La masse molaire M d'un polymère se définit par le produit de la masse molaire d'un monomère M_0 par le degré de polymérisation DP

$$\boxed{M = DP \times M_0}$$

Ex: Polyéthylène DP = 1000



$$M_0 = 2 \times 12 + 4 = 28 \text{ g/mol} \quad (\text{Masse molaire du monomère})$$

$$M = 28 \times 1000 = 28000 \text{ g/mol}$$

Remarque: Par ce calcul, nous ne prenons pas en compte les extrémités des macromolécules. Celles-ci sont formées d'ancres. Si n est grand, ceux-ci sont négligeables dans la masse totale et ne sont donc jamais comptés.

Types de Polymères:

→ Homopolymères: les polymères dont tous les monomères sont identiques PE, PP, PS, PVC...

→ hétéropolymères: les monomères sont différents ou copolymères
ex: ADN

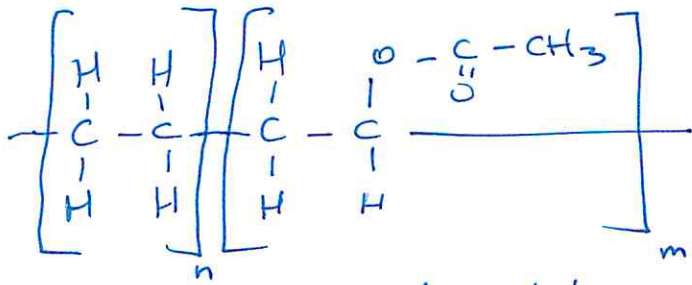
Copolymère aléatoire: A-B-B-B-A-B-AA...

alternatif: A-B-A-B-A-B-

Bloc { Dibloc: A-A-A-A-A-B-B-B-B-...
Tribloc: A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-...
ou A-A-A-B-B-B-B-C-C-C-C-...
Multibloc...

greffe
A-A-A-A-A-A-A-
|
B-B-B-B-B-B-

10) Ex: EVA Ethyl Vinyl Acetate



Ethyl

Vinyk Acetate

≈ 20% Acétate vinylique

Résine
venne feuilleté

Les propriétés dépendent du mélange et des quantités de A et B et de leur ordre

Biopolymères:

Les biopolymères sont généralement des hétéropolymères

Ex: ADN \Rightarrow 4 monomères (A, T, G, C)

Protéines \Rightarrow 20 monomères (acides aminés)

Fonctionnalité et Valence :

- Fonctionnalité: nombre de fonctions réactives des monomères sur 1 molécule

ex: acid COOH

alcohol OH

amine NH_2

→ donc 1 alcool a 1 fonction (OH)

1 acide aminé a 2 fonctions

$$(\text{COOH} \text{ e } \text{NH}_2)$$

- valence ("functionality" en anglais). En français, on utilise fonctionnalité pour parler d'une molécule, et de valence pour un groupe de molécule.

si valence = 1, une réaction possible. Maximum un dimère.

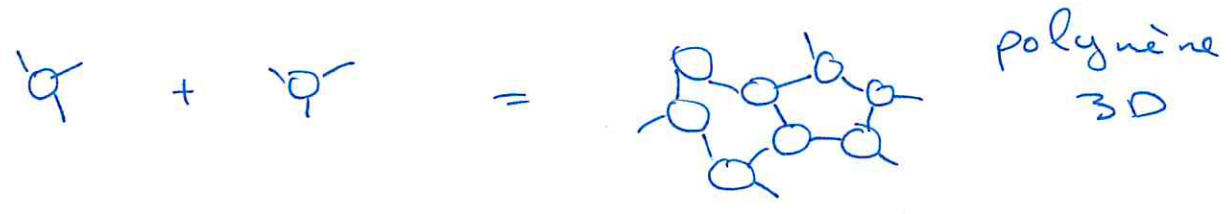


\Rightarrow la réaction s'annule.

Si valence = 2 \Rightarrow polymère linéaire (thermoplastique)



Si valence = 3 (trivalent)



Si valence = 4 (tetravalent)



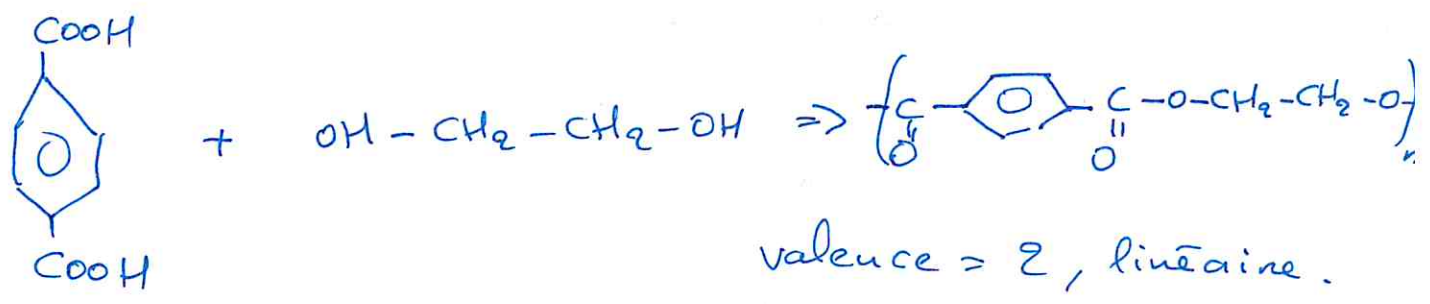
Remarque:

- Si on ajoute un peu de monovalent dans une réaction, ~~pour~~ stoper les réactions, on peut
- si on ajoute du trivalent dans du divalent, on réticule un peu le polymère.

ex: PET polyéthylène téréphthalate

diacide

di alcool



OCC(O)C(=O)c1ccc(cc1)C=O

Représentation des polymères:



X = benzène \Rightarrow PS

$$\left(\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}} - \underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}} \right)_n$$

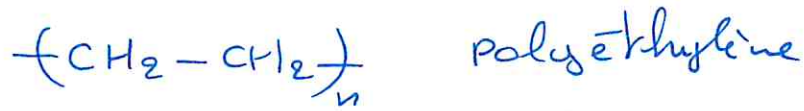
\Rightarrow les propriétés dépendent des fonctions x ou structures générales.

→ officielle "Union Internationale Chimie Pure et Appliquée"
IUPAC

le Polyéthylène n'existe pas. On utilise le monomère le plus petit, soit le polyméthylène $-(CH_2)_n$

Il n'est jamais utilisé sous cette forme.

→ on utilise plutôt la notation issue de la réaction



→ couramment on utilise les sigles :

PE, PP, PS, PVC, PTFE, PMMA...

classifications:

→ selon l'origine

- Naturels (issus de la nature, animal ou végétal)

ex: cellulose, amidon, laine, soie, caoutchouc ...
poly saccharides protéines

- Artificiels (naturels modifiés)

ex: esters cellulosiques (nitro cellulose, acetate de cellulose ...)

↓
balles de pingpong
stabilisant du peroxyde
d'acetone (explosif)

- synthétiques (issus du "génie" humain)
polymérisation de monomères.
ou de la nitroglycérine (dynamite)

→ selon l'application

- Grande diffusion, plusieurs millions de tonnes/an
ex: PE, PS, PVC

- Techniques, plus restreint et ont des applications spécifiques (venue en T^e, Mécanique, chimie...)

ex: PA, PEEK

- Spéciaux, conducteurs, photoactifs, adhésifs ...

E] → selon leurs structures

- linéaires (polymérisation des bivalents) 1D
- bidimensionnels 2D ex: kératine
- tridimensionnels 3D, valence > 2 . Dans ce cas, tout l'objet est 1 seule molécule. Donc il est insoluble et non fusible.

STRUCTURE MOLECULAIRE DES POLYMERES

Topologie et dimensionnalité

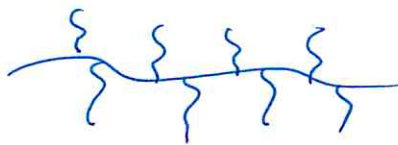
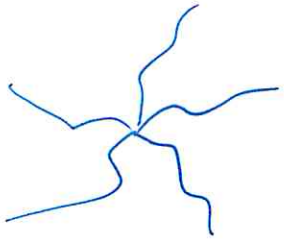
une chaîne polymère:

- polymère linéaire

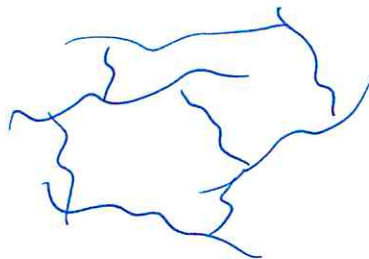
Masse molaire finie $M = DP \times M_0$

- polymère ramifié

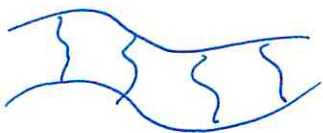
- en étoile - en peigne (polymère Brush)



- aléatoire



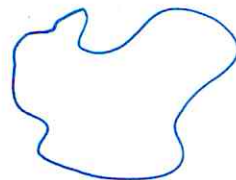
- en échelle



- en H



- En Macrocycle



La dimensionnalité du polymère est définie par la valence moyenne \bar{V} (déjà vu précédemment)

$$\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i v_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

valence d'une molécule (ou fonctionnalité)
 n_i étant le nombre d'unité monomère de valence v_i

Pour un polymère monodimensionnel ^(1D), la valence moyenne dans le polymère est : ^{valence max 2}

$$\bar{V} = 2 - \epsilon$$

avec

$$\epsilon = \frac{2}{\bar{X}_n}$$

Si \bar{X}_n est grand, $\bar{V} = 2$

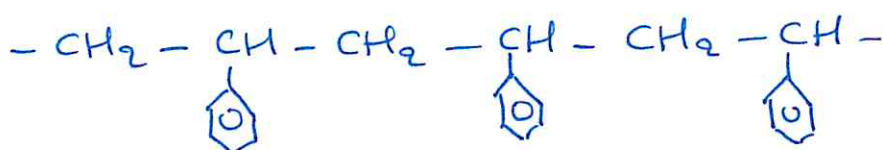
\bar{X}_n est petit, $\bar{V} < 2$, la réaction s'arrête.

Enchaînement, Régiosélectivité:

Pour un polymère 1D, l'enchaînement peut être :

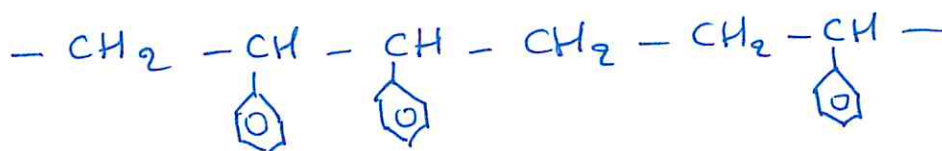
→ régulier

• tête à queue



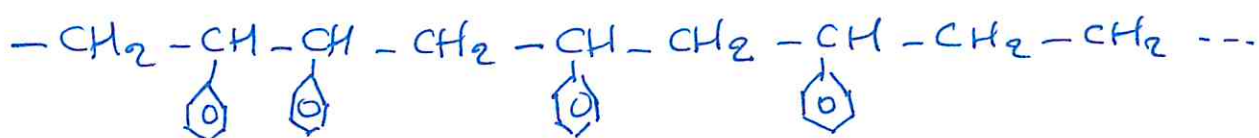
PS

• tête à tête



⇒ isomérisie de position

→ irrégulier



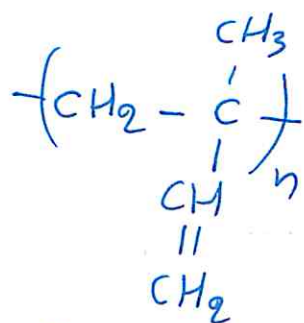
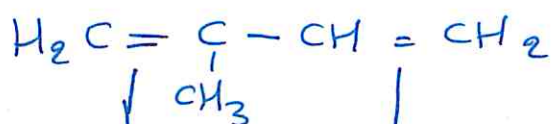
pas de motif

[F]

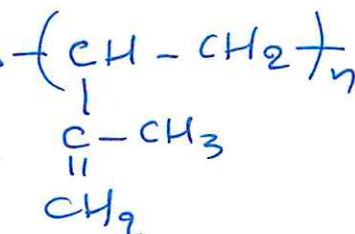
⇒ isomérisie géométrique:

Ex

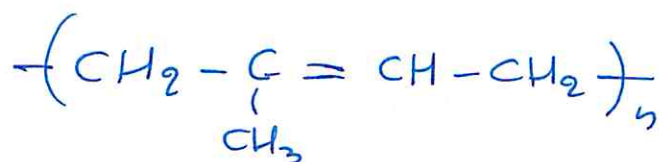
isoprène



polyisoprène IR
isoprène Rubber
⇒ pneu



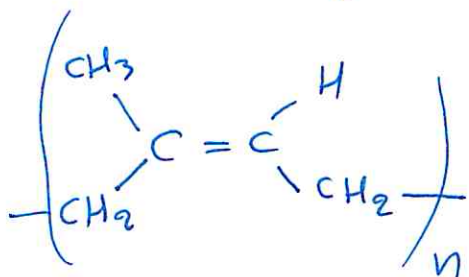
recombinaison des 2 double
liaisons
= nouveau monomère



2 isomères

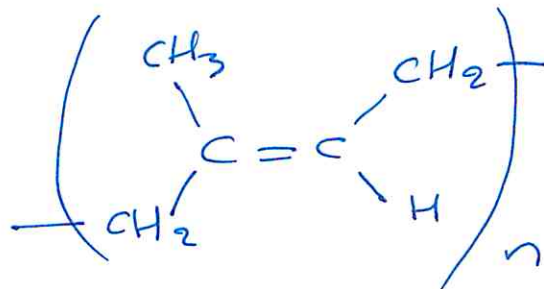
CIS

TRANS



T_f = 28°C

caoutchouc naturel



T_f = 74°C

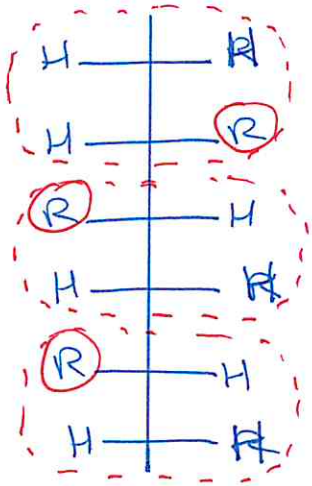
gutta-percha

⇒ 1 monomère initial, 4 polymères différents possibles.

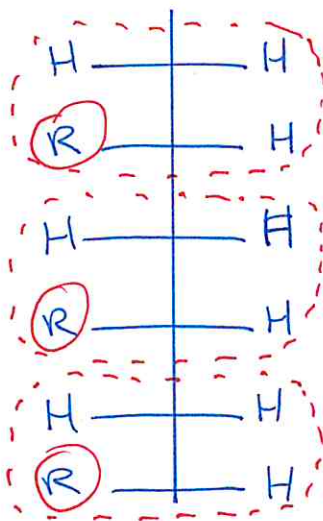
Tacticité

un enchainement peut avoir différentes géométries et symétries, entraînant des propriétés différentes.

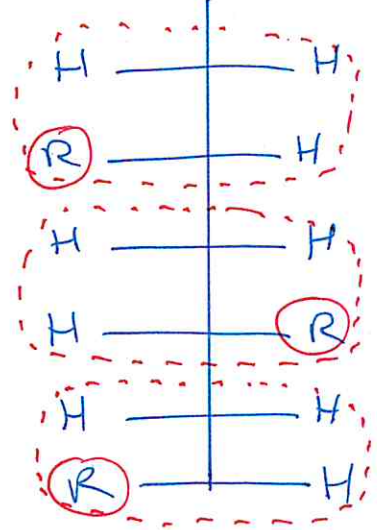
Atactique:
pas de pattern



isotactique
R du même côté



syndiotactique
R alternatif



Monomère



Radical vinylique

si la colonne vertébrale du polymère est -C-C- (comme ci-dessus), il y a rotation. La tacticité évolue entre iso et syndio. Généralement c'est par région. On n'a jamais un 100% iso par exemple.

Iso et syndio sont plus faciles à cristalliser car il y a des motifs qui se répètent.

G) Caractéristiques Moléculaires: M_n, M_w, \bar{x}_n, I

Un polymère est un ensemble de macromolécules. On utilise des valeurs moyennes pour les caractériser (utilisation du $-$)

Par exemple, le nombre de monomères dans une macromolécule est le degré de polymérisation DP. celui-ci est \bar{x}_n dans un polymère et représente le degré de polymérisation moyen dans le polymère.

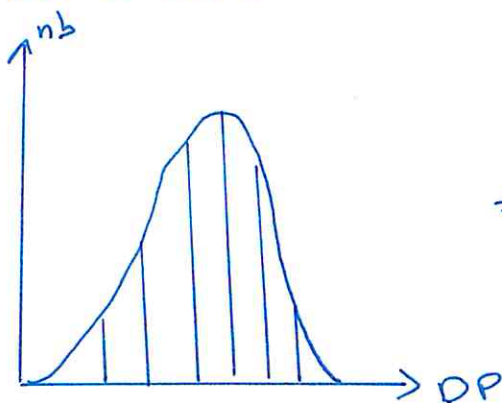
$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i DP_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i DP_i$$

↑
fraction

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

Par exemple: en chromatographie d'exclusion stérique,

on a obtenu:



\Rightarrow on décompose

x_i	DP
10%	1000
20%	2000
30%	3000
20%	4000
10%	5000
10%	6000

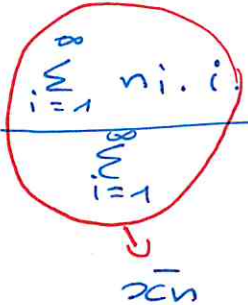
$$\bar{x}_n = 0,1 \times 1000 + 0,2 \times 2000 + \dots + 0,1 \times 6000$$

$$\bar{x}_n = 3300$$

A partir du \bar{x}_n , nous pouvons déterminer la masse molaire moyenne en Nombre : \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad \text{or} \quad M_i = i \times M_0$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot i \cdot M_0}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \bar{x}_n \cdot M_0$$



Nous pouvons déterminer la masse molaire en poids \bar{M}_w qui va nous servir à regarder la polydispersité du polymère. Le calcul est proche du \bar{M}_n , à la puissance supérieure.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

En augmentant la puissance, on pondère la dissémination des tailles

$$\bar{M}_w > \bar{M}_n$$

Remarques:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i^{(1)}}{\sum n_i M_i^{(0)}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^{(2)}}{\sum n_i M_i^{(1)}}$$


$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^{(3)}}{\sum n_i M_i^{(2)}}$$

} en g/mol

↑

masse molaire moyenne de centrifugation
(très rarement utilisé)

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$


 Masse molaire mesurée en viscosimétrie

H) Indice de polydispensité 1

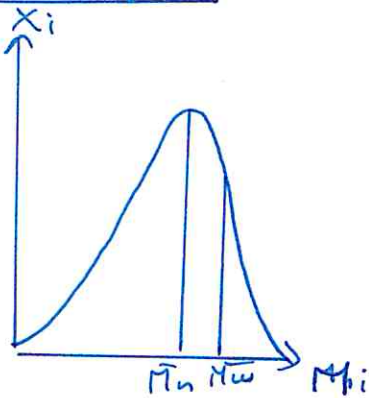
$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Comme $\overline{M}_w > \overline{M}_n$, $I > 1$

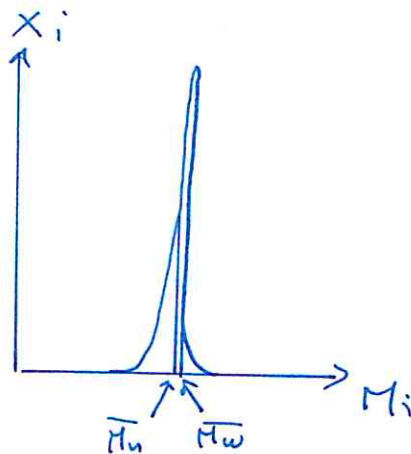
plus I est proche de 1, plus la taille des macromolécules est homogène.

Le cas parfait, $I = 1$ signifie que $\overline{M}_w = \overline{M}_n$. Ce cas est hypothétique. Mais des puretés inférieures à 1,1 sont accessibles.

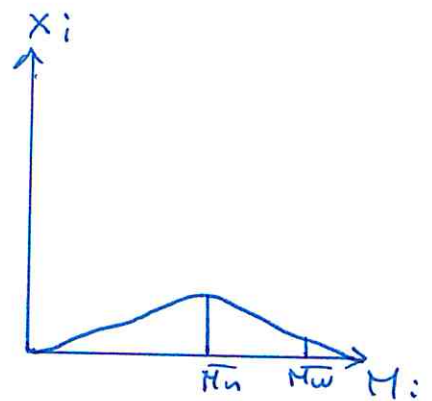
Exemple



$I \approx 2$



I proche de 1



$I \approx 3$

Le prix d'un polymère dépend aussi de \overline{M}_n et I .
un même polymère avec un même \overline{M}_n double son prix
si I passe de 1,2 à 1,1 par exemple.

Retour sur les structures 3D :

• Réseau 3D si valence $\gg 3$ pour quelques molécules minimales dans la solution de polymérisation.

• on définit la valence moyenne de la solution par \bar{v} .

• Donc si $\bar{v} > 2$, il y a réticulation et création 3D.

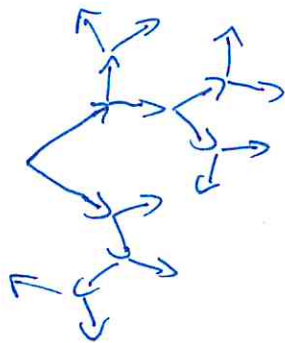
L'objet sera donc constitué d'une molécule unique.

• Lors de la réticulation, transition brutale entre l'état de solution et celui de gel-élastique.

on parle de transition sol-gel
ou point de gel

à ce point, $M_w \rightarrow \infty$ et la viscosité $\eta \rightarrow \infty$

• croissance dans toutes les directions en un temps. Chaque branche possède un nombre croissant de groupes fonctionnels \Rightarrow Formation rapide d'un réseau 3D



L'objet contient une molécule unique. Le polymère est donc isolable et infusible.

c'est un thermodurcissable.

I Point de gel.

à chaque instant,

$$\overline{x}_n = \frac{2}{2 - p\bar{v}}$$

où p est le taux d'avancement de la réaction entre 0 et 1. Il est lié au pourcentage de liaisons (fonctions) disponibles lors de la polymérisation.

à $p = \frac{2}{\bar{v}}$, $\overline{x}_n \rightarrow \infty$. c'est la gélification, la réaction s'arrête.
point critique

Ex: si $\bar{v} = 2$ (polymère linéaire),

$$\overline{x}_n = \frac{2}{2 - p \times 2} = \frac{1}{1 - p} \quad \text{si } p = 0,999, \text{ alors } \overline{x}_n = 1000$$

• si $\bar{v} = 2,1$, $p_{\text{critique}} = \frac{2}{2,1} = 0,952381$

p	0,95	0,9523	0,95238	0,952381
\overline{x}_n	400	12000	10^6	∞

• si $\bar{v} = 3$, $p_{\text{critique}} = 0,666666 \rightarrow$ impossible

p	0,66	0,6666	0,6666666	0,77
\overline{x}_n	100	10000	10^7	X

dès que p atteint p_{critique} , la réaction est finie.

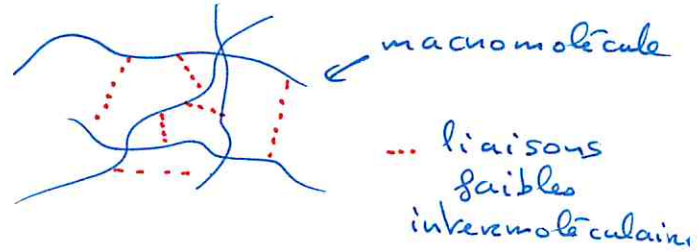
De nombreuses liaisons ne sont pas faites si \bar{v} est grand:

à $\bar{v} = 2,1$, 5% des liaisons sont restantes
 $\bar{v} = 3$, 34%
 $\bar{v} = 4$, 50%

Cohésion des polymères :

Les macromolécules sont tenues entre-elles par de nombreuses interactions intermoléculaires. Un polymère 2D ne doit sa cohésion que par ces interactions faibles (1 à 10 kJ/mol) contre 300 à 350 kJ/mol pour des covalentes

⇒ Van der Waals. (vdw)



3 forces de vdw :

⇒ liaisons hydrogènes

⇒ liaisons ioniques

• Force de Keesom : Dipôle permanent / dipôle permanent
8 à 12 kJ/mol

Energie d'interaction pour 1 mole :

$$\bar{E} = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3RT r^6}$$

↑ pour 1 mole

← paire de molécule

→ variation en $\frac{1}{r^6}$, diminue très vite avec la distance

pour un homopolymère :

$$\bar{E} = \frac{2\mu^4}{3RT r^6}$$

μ : moment dipolaire en Debye (D)

ex: C-F 1,39 D

CH₂ 0 D apolaire

H₂O 1,84 D très polaire

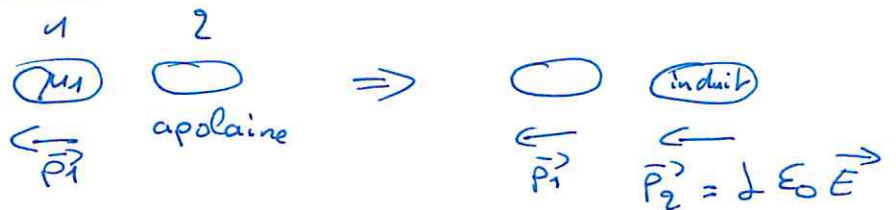
[5]

• Force de Debye : dipôle permanent / dipôle induit
4 à 6 kJ/mol

Force exercée entre une molécule polaire et une molécule apolaire ou 2 molécules polaires.

Le dipôle permanent de la molécule ① induit un dipôle sur la molécule ②.

$$\bar{E} = \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{R^6} \quad \text{avec } \alpha \text{ la polarisabilité}$$



Si les 2 molécules sont polaires, chacune induit 1 dipôle

$$\bar{E} = \frac{\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2}{R^6}$$

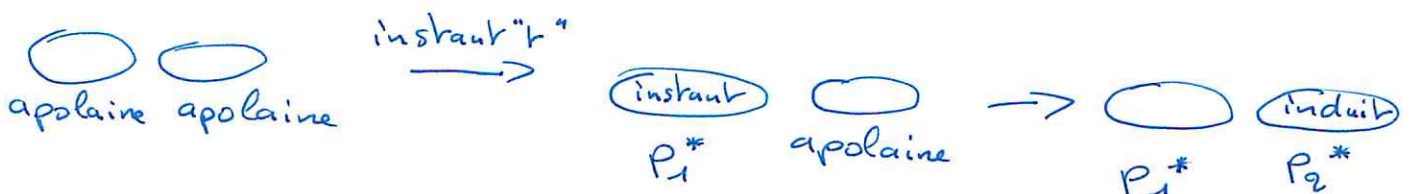
E_x	$\alpha (10^{-24} \text{ cm}^3)$
H ₂	0,79
Cl ₂	4,61

• Force de LONDON : Dipôle induit / dipôle induit
1 à 2 kJ/mol

Entre 2 molécules apolaires

La délocalisation des électrons crée un dipôle à un instant "t" mais est en moyenne nul.

$$\bar{E} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}$$



• Liaisons Hydrogènes :

10 à 40 kJ/mol

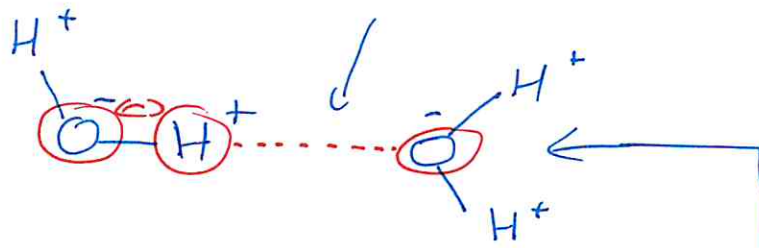
• Entre un atome H lié à O, F ou N (électro négatif)
et un autre groupe contenant un atome O, F, N ou Cl.

• liaison assez forte car grosse polarité des liaisons
et petit encombrement des H qui diminue les distances

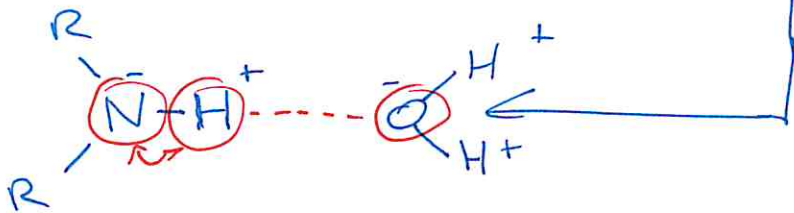
• Les 3 atomes en jeu s'alignent

Ex : Eau H_2O

liaison Hydrogène, longueur fixe
 $d = 0,25 \text{ nm}$



Ex 2 : amine - Eau



• Ce sont les liaisons qui maintiennent les 2 brins d'ADN
ensembles. 2 liaisons H entre la Thymine et l'Adénine, et
3 liaisons H entre la Guanine et la Cytosine.

[K]

- Liaison ionique: dipole / charge q
entre une molécule neutre et un ion

$$\bar{E} = \frac{p^2 q^2}{4\pi\epsilon^3}$$



variation en $\frac{1}{r^3}$, moins sensible à la distance que vdw.

accroît la cohésion des polymères (ionomères)

↓
thermoplastiques réticulés
par des liaisons ioniques

Energie cohésive: somme de toutes ces interactions

pour un liquide par exemple, l'énergie cohésive molaire E_{co} est l'énergie nécessaire à la rupture de toutes les interactions moléculaires

$$E_{co} = \Delta H_{vap} - RT = \Delta U_{vap}$$

Energie de vaporisation

Pour les polymères, il existe un paramètre noté δ :
Le paramètre de solubilité de Hildebrand.

Il permet de calculer l'énergie de cohésion du polymère à rompre afin de le solubiliser (les macromolécules deviennent alors libres).

$$\delta^2 = e_{coh} = \frac{E_{co}}{V_0}$$

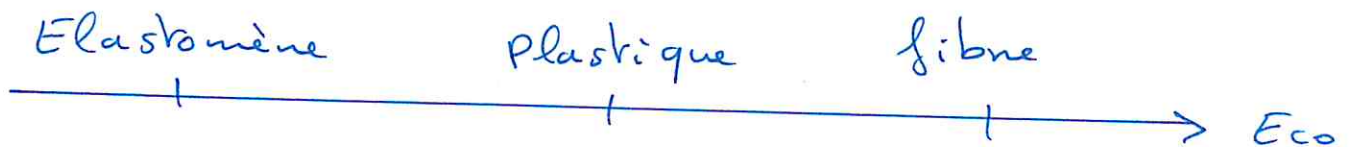
↑
densité d'énergie de cohésion

V_0 = volume molaire d'équilibre

La constante d'attraction molaire F est la somme de toutes les contributions du monomère

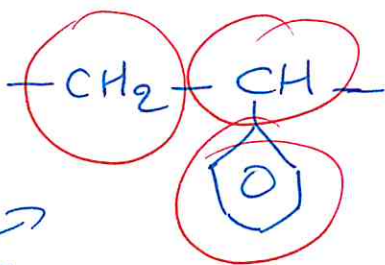
$$F = \sqrt{E_{co} V}$$

on peut ainsi définir E_{co} pour un polymère selon son type.



Pour calculer le paramètre d'Hildebrand, il faut dans un premier temps calculer la constante F .

Ex: PS polystyrène (exercice de TD1)



monomère
du PS

3 groupes identifiés

$$F = F_{CH_2} + F_{CH} + F_{phenyl}$$

$$F = 271 + 57 + 1500 = 1828 \text{ J}^{1/2} \frac{\text{mol}^{-1}}{\text{cm}^{3/2}}$$

$$F = \sqrt{E_{co} V} \quad \text{donc} \quad E_{co} = \frac{F^2}{V}$$

$$\text{Hildebrand } \delta = \frac{F}{V} \Rightarrow \delta = \sqrt{\frac{E_{co}}{V}}$$

$$\rho = \frac{M}{V}$$

$$\delta = \frac{F}{V} = \frac{F \rho}{M}$$

donc dans cet exemple $\delta = \frac{1828 \times 1,05}{104} = 18,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

[4]

cette valeur est alors à comparer avec celles des solvants. Plus les valeurs de δ seront proches, plus les molécules seront miscibles (compatibles), que ce soit 2 solvants, 1 polymère et 1 solvant, ou 2 polymères (théorie de Flory-Huggins).

ici, $\delta_{PS} = 18,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.

Le Toluène avec $\delta = 18,2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ et

le benzène avec $\delta = 18,8 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ sont des

bons solvants du polystyrène.