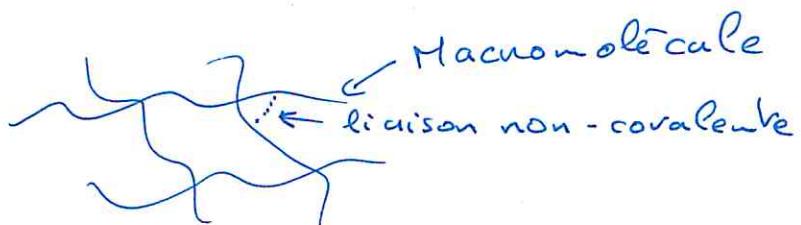


"MA12, c'est comme une femme, elle est séduisante, on ne comprend pas tout, mais on finit par l'aimer".

Etudiant MTE, 2018.

Définition des polymères:

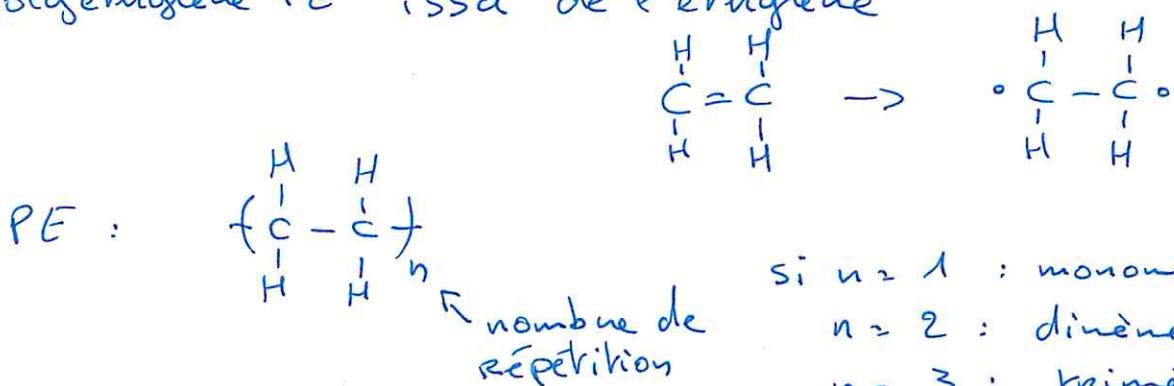
Ensemble de Macromolécules de grande dimension



- 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 \bar{n} (nombre de monomères moyen dans le polymère)

Ex: Polyéthylène PE issu de l'éthylène



si $n = 1$: monomère
 $n = 2$: dinène
 $n = 3$: trimène

$n < 30$: oligomères
 (cire de Bougie)

$30 < n < 700$ PE

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

$100000 < n < 250000$ UHMPE

ultra High Molar PE

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

Le plus long n est $n = 1000000000$, c'est l'ADN.

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

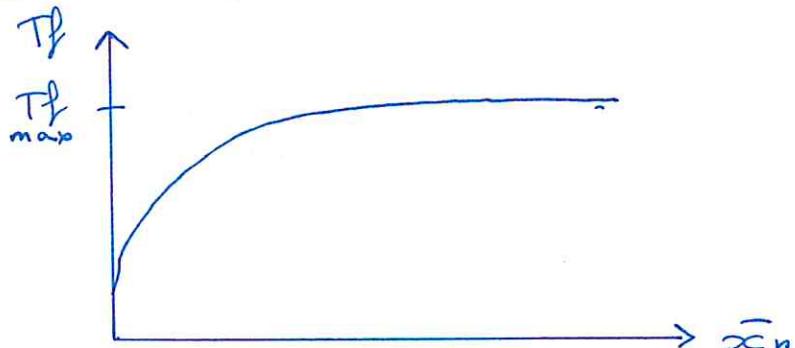
Ex: toujours avec le PE

$(CH_2)_n$

(on prendra $-CH_2-$ comme monomère, donc techniquement il s'agit de polyéthylène)

n	Etat	Nom
1-4	gazeux	Alcanes (butane, propane ...)
4-15	Liquide	Essence (gazoil)
16-20	liquide visqueux	huile de moteur / parafine
21-50	Solide mou	cire ou parafine
$n > 50$	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 polyène dépend directement du nombre \bar{x}_n



B) Taille d'un polyguanine :

• 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 1m

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

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

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

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

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

→ 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

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

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

→ avec des répulsions électrostatiques :

$$R = n l = 10^5 \text{ km}$$

Terre
1/3
distance
Terre-Lune

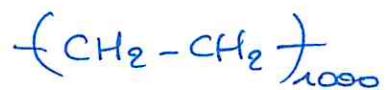
Lune

Masse molaine:

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

Ex: Polyéthylène DP = 1000

$$M = DP \times M_0$$



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

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

Remarque: Par ce calcul, nous ne prenons pas en compte les extrémités des macromolécules. celles-ci sont formées d'atomes. 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-A-B-AA-...

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

Bloc Dibloc : A-A-A-A-A-B-B-B-B-...

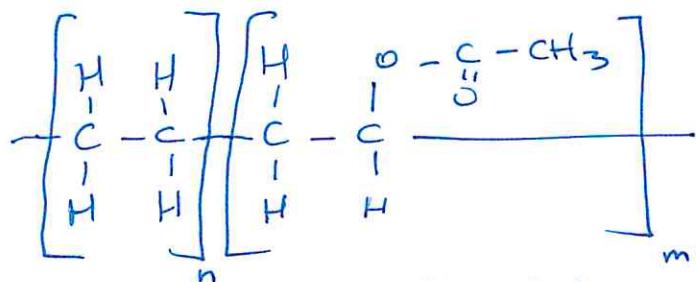
Bloc Tribloc : A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-...
ou A-A-A-B-B-B-B-C-C-C-C-...

Multibloc...

greffe

A-A-A-A-A-A-A-
|
B-B-B-B-B-B-...

Ex: EVA Ethyl vinyl acetate



Ethyl ⁿ Vinal Acetate

$\approx 20\%$ Acérate vinyle

Résine
venne feuille Vé

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 mononucléos (A, T, G, C)

Proteines \Rightarrow 20 monomères (acides aminés)

Fonctionnalité et Valence :

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

ex: acide COOH

alcool OH

amine NH_2

→ donc 1 alcool a 1 fonction (OH)
1 acide amine a 2 fonctions

- valence ("functionnality" 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.

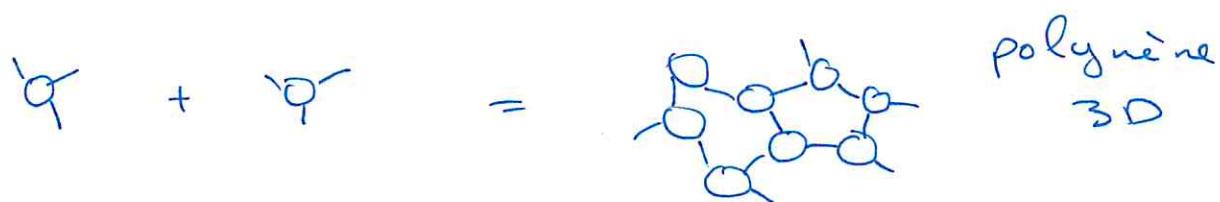


⇒ la réaction s'arrête.

Si valence = 2 \Rightarrow polyuracile (linéaire) (thermoplastique)



Si valence = 3 (trivalente)



Si valence = 4 (tetravalente)



Remarque: • Si on ajoute un peu de monovalent dans une réaction, ~~peut~~ on peut stopper les réactions.
• si on ajoute du trivalente dans du divalent, on réticule un peu le polyuracile.

ex: PET polyéthylène terephthalate

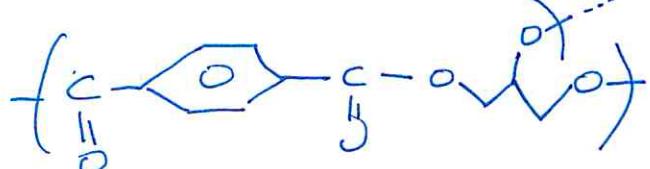
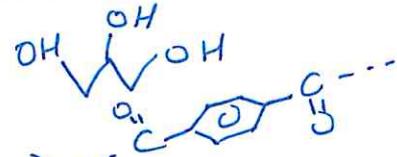
di acide

di alcool



valence = 2, linéaire.

10) si on ajoute un peu de Vniol (glycerol), varance s, dans la réaction:



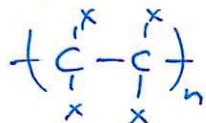
possibilité de ramifier
réticulée

L'intérêt de la réticulation (ou venua sa par la suite), est d'augmenter de la résistance à la température ainsi que ses propriétés mécaniques.

Représentation des polyénères:

vinyl $\left(\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{X} \end{array} \right)_n$ si $\text{X} = \text{Cl} \Rightarrow \text{PVC}$
 $\text{X} = \text{benzène} \Rightarrow \text{PS}$

PE devient PTFE si on substitue les H par des F



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

Désignation:

\rightarrow officielle "Union International Chimie Pure et Appliquée"
IUPAC

le Polyéthylène n'existe pas. On utilise le monomère le plus petit, soit le polyméthylène $-(\text{CH}_2)_n$

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...

Classification:

→ selon l'origine

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

ex: cellulose, amidon, laine, soie, caoutchouc ...
polysaccharides protéines

- Artificiels (naturels modifiés)

ex: esters cellulosaques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...)

↓
balles de ping pong
stabilisant du peroxyde
d'acétone (explosif)

- synthétiques (issus du "génie" humain)
polymérisation de monomères.

→ selon l'application

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

- Techniques, plus restreintes dans des applications spécifiques (renne en T°, Mécanique, chimique...)

ex: PA, PEEK

- spéciaux, conducteurs, photoactifs, adhésifs...

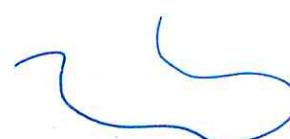
→ selon leurs structures

- linéaires (polyérisation 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:

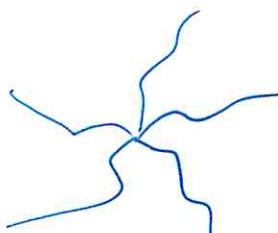


- polymère linéaire

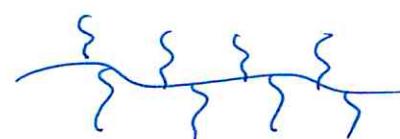
Masse molétaire finie $M = DP \times M_0$

- polymère ramifié

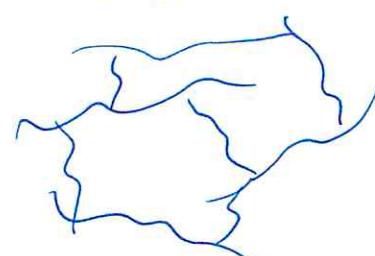
- en étoile



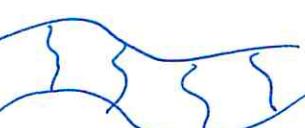
- en peigne (polymère Brush)



- aléatoire



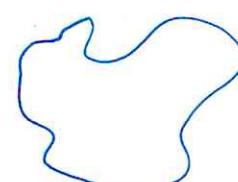
- en échelle



• 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, la valence moyenne dans le polymère est : \bar{V} (1D) valence max 2

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

avec

$$\varepsilon = \frac{2}{\bar{c}_n}$$

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

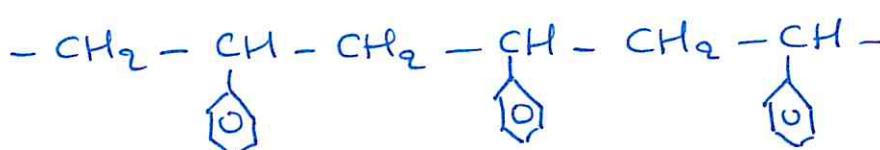
\bar{c}_n est petit, $\bar{V} < 2$, la réaction s'annule.

Enchainement, Régiosélectivité:

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

→ régulier

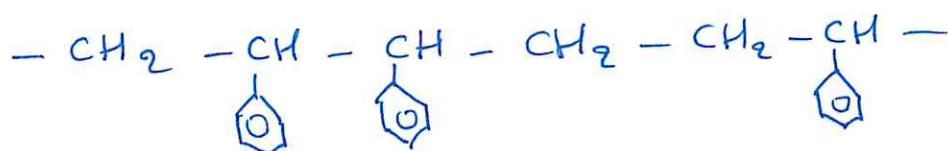
• tête à queue



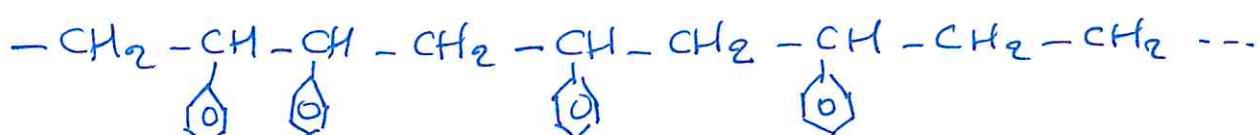
PS

• tête à tête

⇒ isométrie de position



→ irrégulier

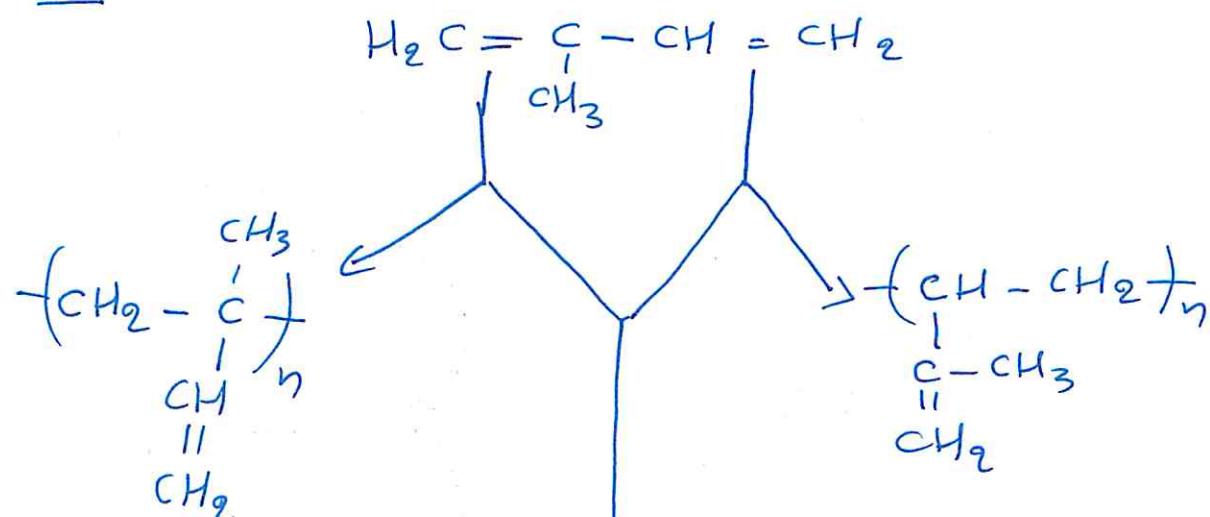


pas de motif

[E]

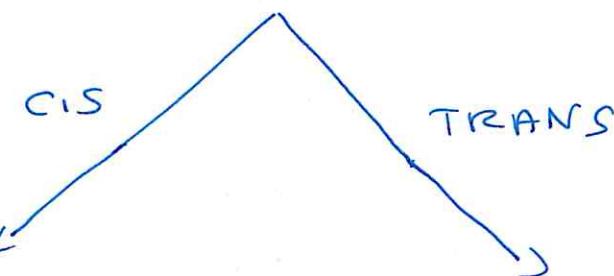
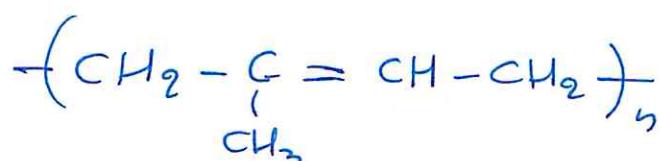
⇒ isométrie géométrique : isoprène

Ex

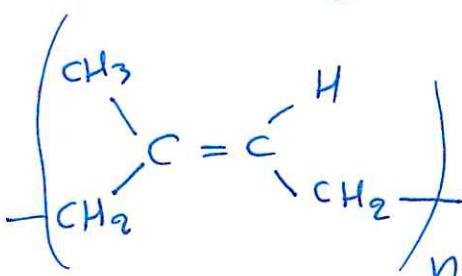


polyisoprène IR
isoprène Rubber
⇒ pneu

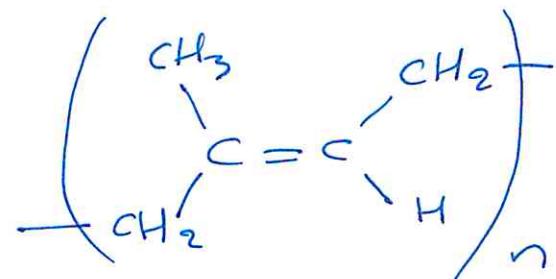
recombinaison des 2 doubles liaisons
= nouveau monomère



2 isoméries

 $T_f = 28^\circ\text{C}$

caoutchouc naturel

 $T_f = 74^\circ\text{C}$

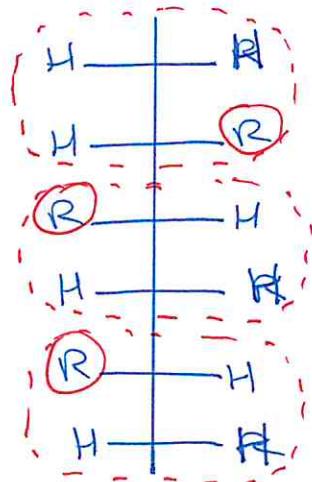
gutta-percha

⇒ 1 monomère initial, 4 polyuènes différents possibles.

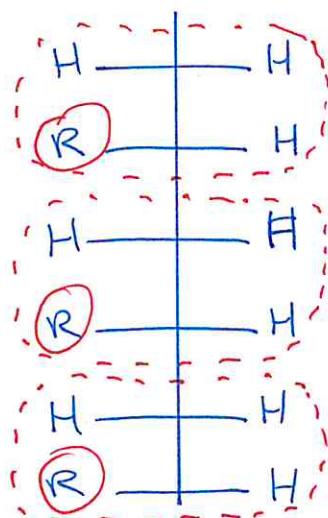
Tachicité

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

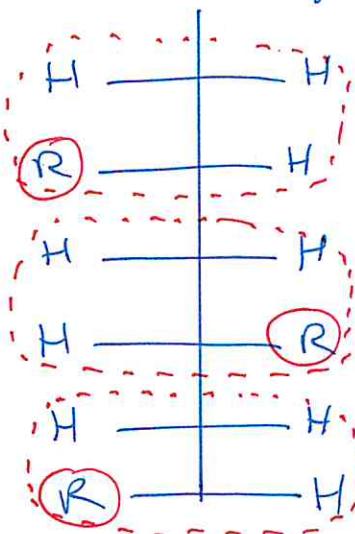
Atactique:
pas de pattern



isotactic
R du même côté



syndiotactic
R alternatif



Monomère



Radical vinylidique

si la colonne vertébrale du polygène est -c-c- (comme ci-dessus), il y a rotation. La tachicité évolue entre iso et syndio. Généralement c'est par négociation. 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.

[6] Caractéristiques Moléculaires: M_n , M_w , $\overline{M_n}$, I

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

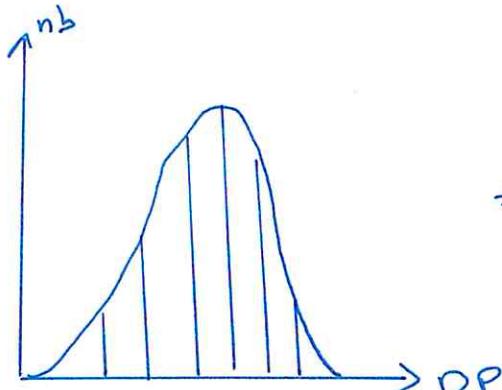
Par exemple, le nombre de monomères dans une macromolécule est le degré de polymérisation DP. Celui-ci est $\overline{M_n}$ dans un polymère et représente le degré de polymérisation moyen dans le polymère.

$$\boxed{\overline{M_n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \text{ DP}_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \text{ DP}_i$$

↑
fraction

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

Par exemple: en chromatographie d'exclusion stérique, on a obtenu:



⇒ on décompose

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

$$\overline{M_n} = 0,1 \times 1000 + 0,2 \times 2000 + \dots + 0,1 \times 6000$$

$$\overline{M_n} = 3300$$

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

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

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

\downarrow
 \bar{n}

Nous pouvons déterminer la masse molaire en Poid \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 dispersité des tailles

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

Remarques :

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

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

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

1 0 1 2 3

en g/mol

masse molaire moyenne de centrifugation

(très rarement utilisé)

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n \rightarrow \text{masse molaire mesurée en viscosimétrie}$$

H) Indice de polydispersité I

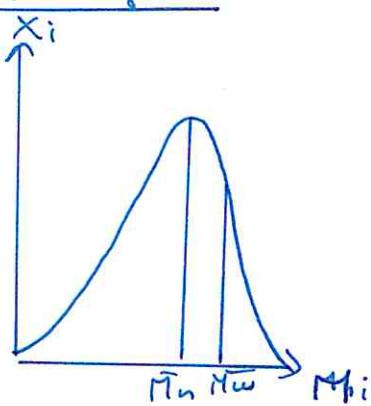
$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

comme $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, $I > 1$

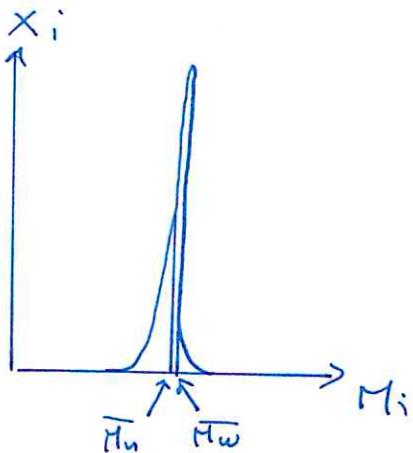
plus I est proche de 1, plus la taille des macromolécules est homogène.

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

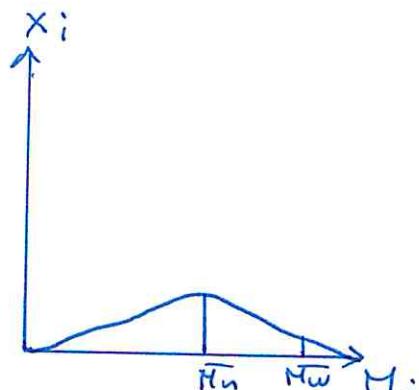
Exemple



$$I \approx 2$$



$$I \text{ proche de } 1$$

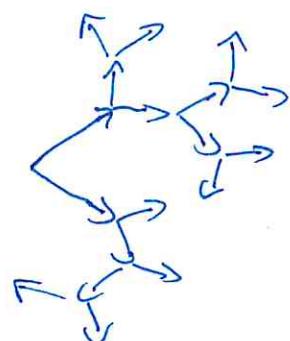


$$I \approx 3$$

Le prix d'un polymère dépend aussi de \bar{M}_n et I. Un même polymère avec un même \bar{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 ≥ 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 néculation et création 3D.
L'objet sera donc constitué d'une molécule unique.
Lors de la néculation, 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 rheomodulable.

I) Point de gèle.

à chaque instant,

$$\bar{x}_n = \frac{2}{2 - \rho^{\bar{v}}}$$

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

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

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

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

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

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

ρ	0,66	0,6666	0,6666666	0,7
\bar{x}_n	100	10000	10^7	X

dès que ρ atteint $\rho_{critique}$, la réaction est finie.

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

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

$\bar{v} = 3$, 34%

$\bar{v} = 4$, 50%

Cohésion des polymères :

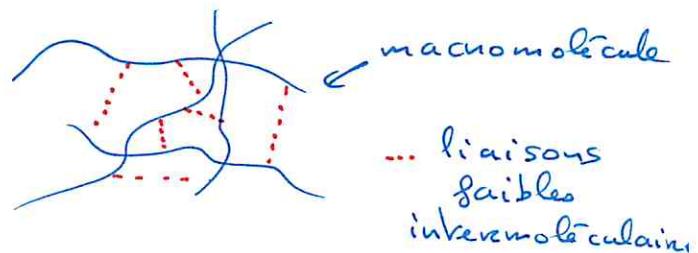
Les macromolécules sont tenues entre-elles par de nombreux interactions intermoléculaires. Un polymère 2D ne doit sa cohésion que par ces interactions faibles (1 à 10 kJ/mol) contre 300 à 350 kJ/mol pour des covalentes.

⇒ Van der Waals. (vdw)

3 forces de vdw :

⇒ liaisons hydrogènes
⇒ liaisons ioniques

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



Énergie d'interaction pour 1 mole :

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

↑ pour 1 mole

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

pour un homopolymère :

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

μ = moment dipolaire en Debye (D)

ex: C-F 1,39 D

CH₂ 0 D apolaire

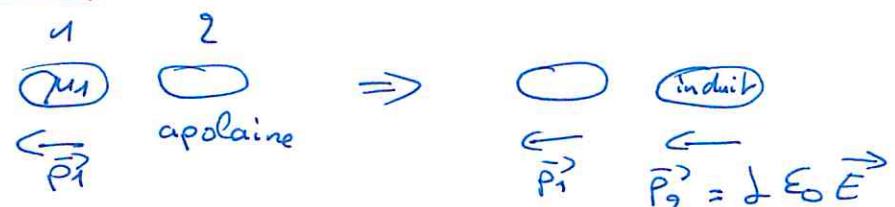
H₂O 1,84 D très polaire

[FJ]

- 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.

$$\bar{E} = \frac{d_2 \mu_1^2}{R^6} \quad \text{avec } \lambda \text{ la polarisabilité}$$



Si les 2 molécules sont polaires, chacune induit 1 dipôle

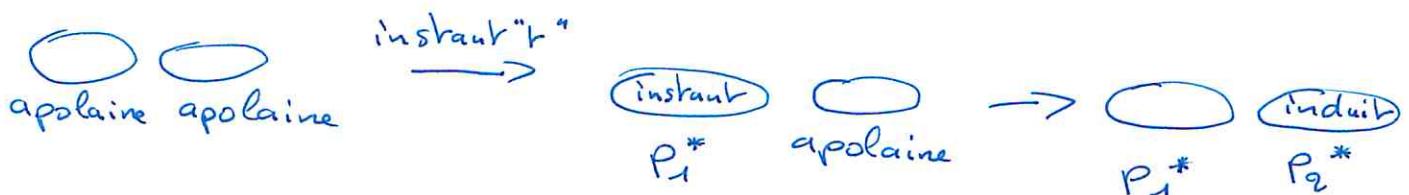
$$\bar{E} = \frac{d_2 \mu_1^2 + d_1 \mu_2^2}{R^6}$$

	$\frac{10^{-24} \text{ cm}^3}{\text{mol}}$
H_2	0,49
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.

$$\bar{E} = \frac{d_1 d_2}{R^6}$$



• Liaisons Hydrogènes :

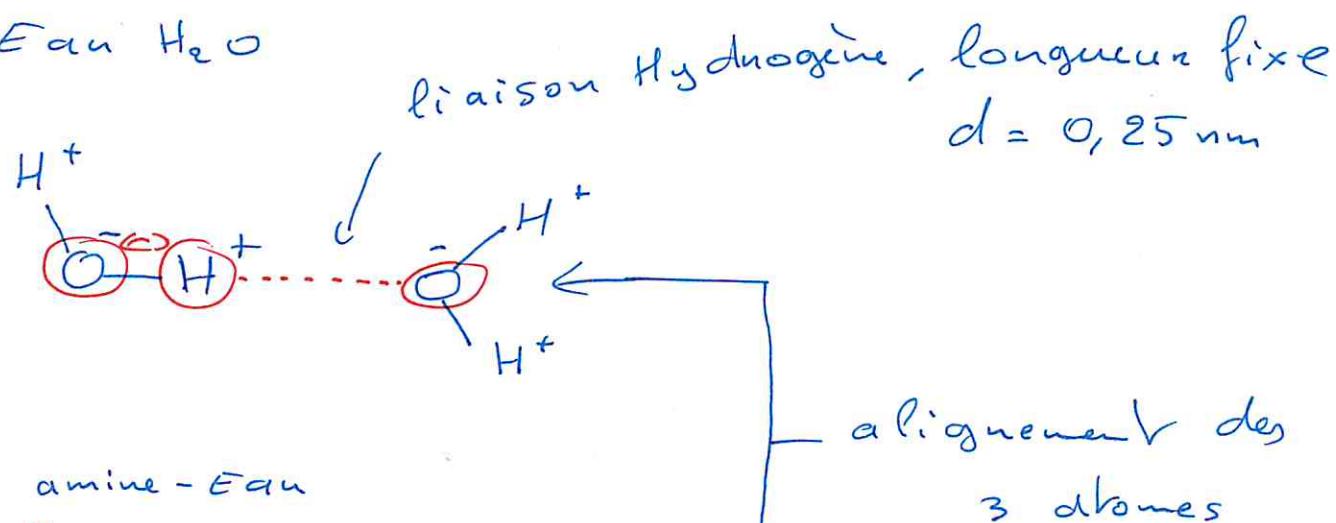
10 à 40 kJ/mol

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

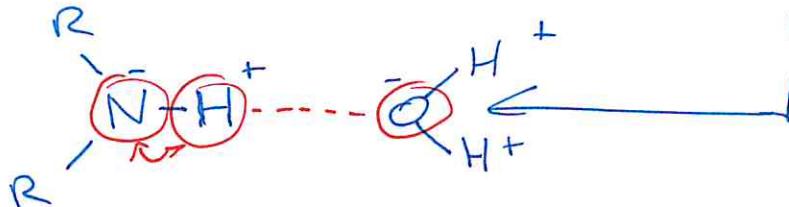
• liaison assez forte car grosse polarité des liaisons et petit encombrement des H qui optimise les distances

• Les 3 atomes en jeu s'alignent

Ex : Eau H_2O



Ex 2 : amine - Eau



• Ce sont les liaisons qui maintiennent les 2 brins d'ADN ensemble. 2 liaisons H entre la Tymine 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

$$\bar{E} = \frac{P^2 q^2}{Tr^3}$$



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

accroître la cohésion des polymères (ionomères)

↓
thermoplastiques réticulés
par des liaisons ioniques

Énergie cohésive: somme de toutes ces interactions

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

$$E_C = \Delta H_{vap} - RT = \Delta U_{vap}$$

Énergie 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).

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

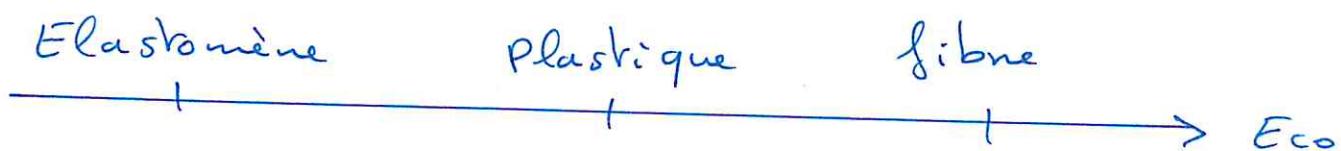
densité d'énergie de cohésion

V_0 = volume molaire d'équilibre

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

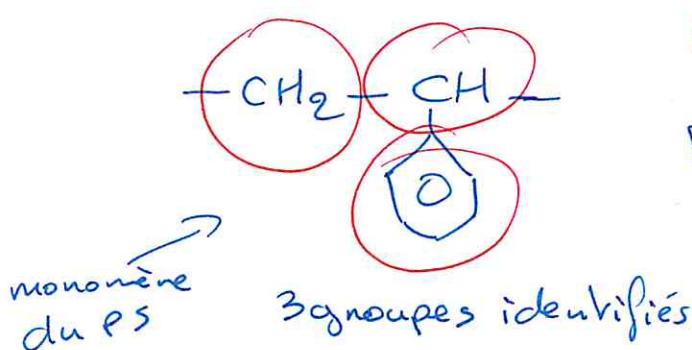
$$F = \sqrt{E_{\text{co}} V}$$

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 polystryène (exercice de TD1)



$$F = F_{\text{CH}_2} + F_{\text{CH}} + F_{\text{phenyl}}$$

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

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

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

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

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

donc dans cet exemple $\delta = \frac{1828 \times 1,05}{106} = 18,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

[L]

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

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

Le Toluène avec $\delta = 18,2 \text{ } \delta^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ et le benzène avec $\delta = 18,8 \text{ } \delta^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ sont des bons solvants du polystyrène.