

Petite Classe 4 (CORRIGE)

Architecture et microstructure des polymères, structure cristalline

Exercice 1 : Architecture de chaînes

a) Ce monomère peut, au travers d'une polymérisation en chaîne en « ouvrant » une ou deux double-liaisons C-C donner lieu à trois configurations locales. Lesquelles ?

Les atomes de carbone du monomère peuvent être numérotés de 1 à 4 (Figure 1) :

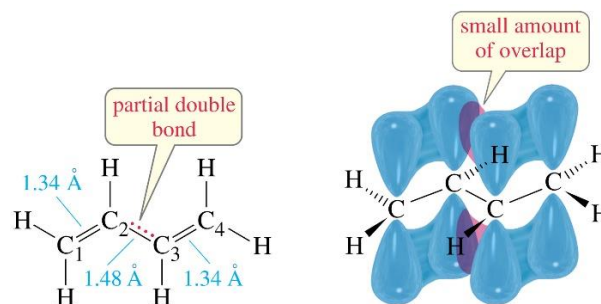


Figure 1 : 1,3-butadiène simplifié (à gauche) et vue « en perspective » avec liaisons π (celles des doubles-liaisons 1-2 et 3-4) perpendiculaires au plan contenant les atomes de carbone (à droite)

La polymérisation peut impliquer les deux doubles liaisons. La chaîne croît alors sur les carbones 1 et 4 et une double liaison apparaît entre les carbones 2 et 3 (Figure 2). Deux isomères existent (*cis* et *trans*). Si seul l'isomère *trans* (Figure 2) existe, la chaîne a un caractère linéaire.

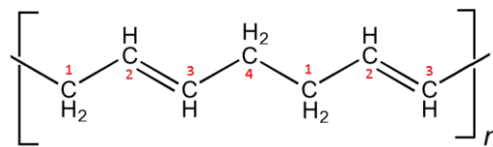


Figure 2 : Polybutadiène *trans* 1-4

Il peut arriver qu'un isomère *cis* se forme et réduise la qualité du polymère (Figure 3).

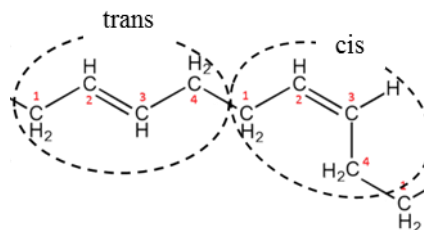


Figure 3 : Isomères *trans* et *cis* dans le polybutadiène 1-4

Ceci est vrai pour d'autres caoutchoucs. Ainsi l'isomère *cis* du polyisoprène 1-4 constitue le caoutchouc naturel réputé pour ses excellentes qualités élastomère quand il est réticulé grâce aux doubles liaisons résiduelles. Quant à l'isomère *trans*, il donne naissance à la gutta percha.

Enfin la réaction peut n'impliquer qu'une des doubles liaisons (1-2 ou 3-4 indifféremment). A cet endroit un groupement latéral portant une insaturation sera créé (Figure 4).

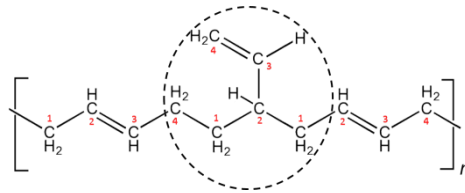


Figure 4 : Unité de répétition butadiène 1-2

Si on ne contrôle pas totalement la formation de polybutadiène *cis* 1-4 certaines chaînes perdront de leur régularité ce qui aura une répercussion sur leur extensibilité et sur la capacité à ordonner le milieu, i.e. « ranger les chaînes parallèlement », et donc à cristalliser.

b) Imaginez toutes les façons d'enchaîner ces monomères deux à deux en raisonnant sur une projection dans le plan.

La molécule étant dissymétrique les deux monomères peuvent se présenter tête à queue (Figure 5a), queue à queue (Figure 5b) ou tête à tête (Figure 5c).

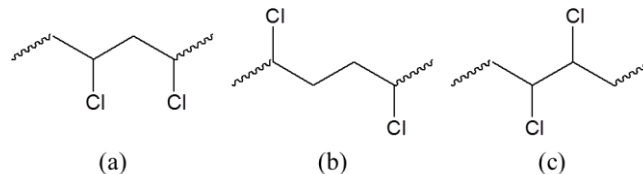


Figure 5 : Exemple d'enchaînements de deux monomères dans le cas du PVC

Les propriétés locales dépendront dans une certaine mesure de cet arrangement.

c) Une fois posé un enchaînement tête à queue on peut imaginer trois configurations différentes, on appellera cela la tacticité. Imaginez lesquelles.

Si on imagine le squelette carboné dans un plan on peut soit positionner tous les substituants de même nature (Figure 6) d'un côté du plan (la chaîne est dite isotactique) soit alternativement d'un côté puis de l'autre (la chaîne est dite syndiotactique) soit de manière aléatoire (la chaîne est dite atactique).

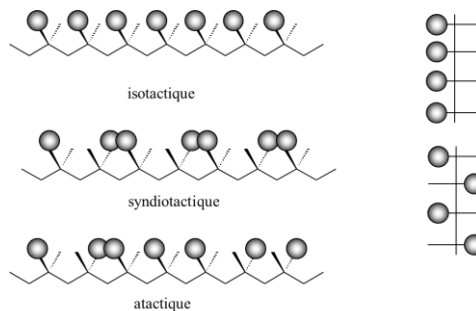


Figure 6 : Illustration de la tacticité

Ainsi le polypropylène (HC-CH-CH_3)_n est généralement isotactique et est un polymère semi cristallin de bonnes propriétés, le polypropylène syndiotactique est aussi semi cristallin mais de propriétés différentes. Quant au polypropylène atactique, c'est un amorphe d'assez mauvaise tenue mécanique.

d) Le polyéthylène ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$)_n a-t-il une tacticité ?

Le polyéthylène quant à lui ne présente pas de tacticité, les atomes d'hydrogène étant indiscernables.

Exercice 2 : Liaisons faibles, interactions

a) Pourquoi la conformation gauche est-elle moins adaptée pour le cristal ?

Les conformations *gauches* (un exemple est donné figure 7b) n'autorisent pas la création de toutes les interactions en même temps et conduiraient, de plus, à des distributions de tailles de liaisons entre chaînes adjacentes. Ainsi, la cohésion entre chaînes est moins forte ce qui rend l'édifice moins stable.

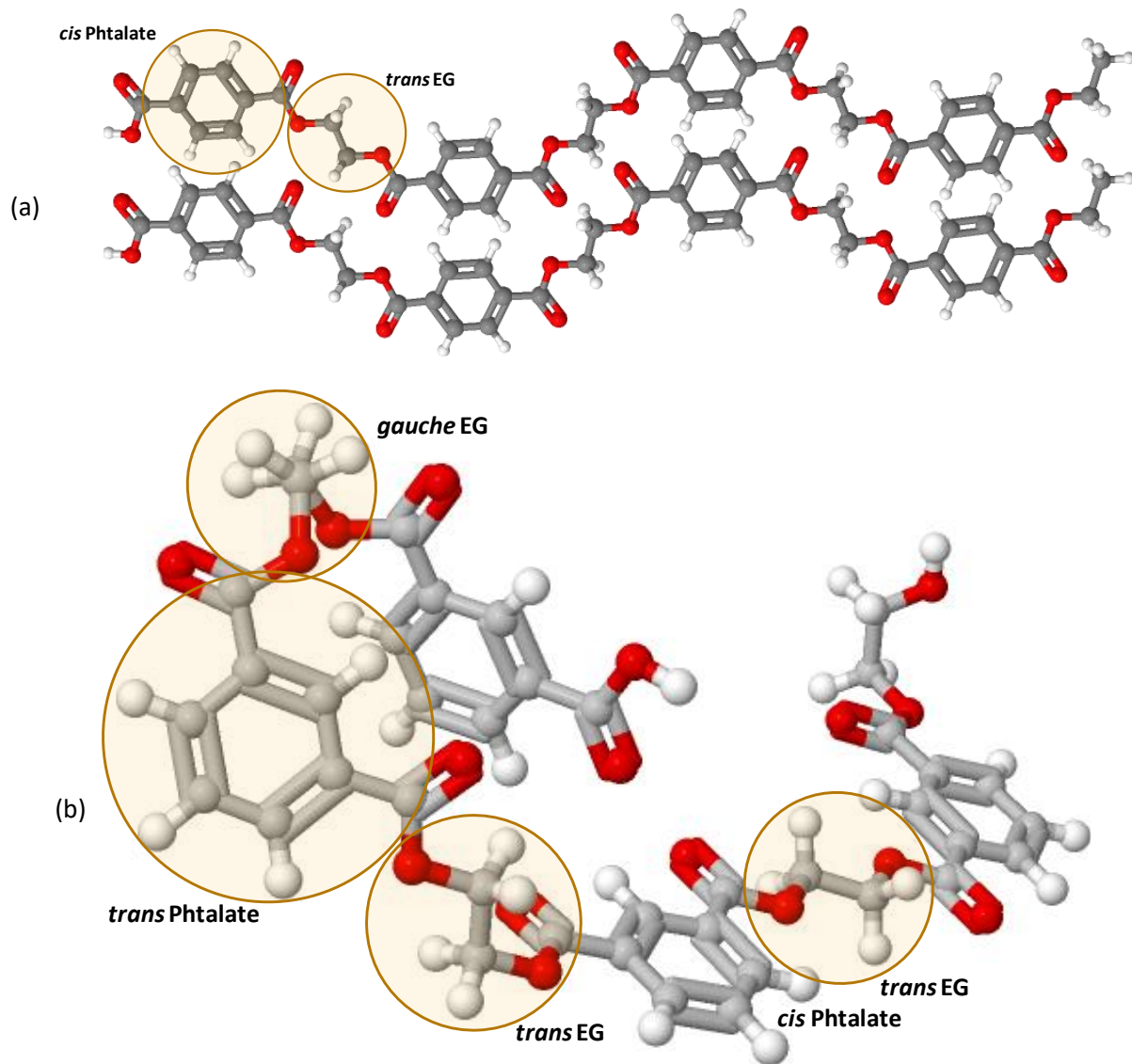


Figure 7 : (a) conformation *cis-trans* du PET (*trans* pour le groupement Ethylène-Glycol EG et *cis* pour le groupement phtalate) et (b) exemple de molécule *gauche* (molécule non plane du fait de multiples torsions)

La conformation *cis-trans* (figure 7a) met en évidence une régularité de chaîne suggérant ainsi un agencement possible entre chaînes.

La conformation *trans-trans* (figure 8a) est encore plus linéaire que la *cis-trans*. Les deux sont planes, facilitant la « construction » d'un cristal mais la liaison polaire (groupement EG) entre le carbone d'une

chaîne avec l'oxygène de la chaîne adjacente est facilitée pour la conformation *trans-trans*. De plus, cette liaison polaire rend difficile l'émergence d'une maille orthorhombique. Le PET cristallin est triclinique (figure 8b).

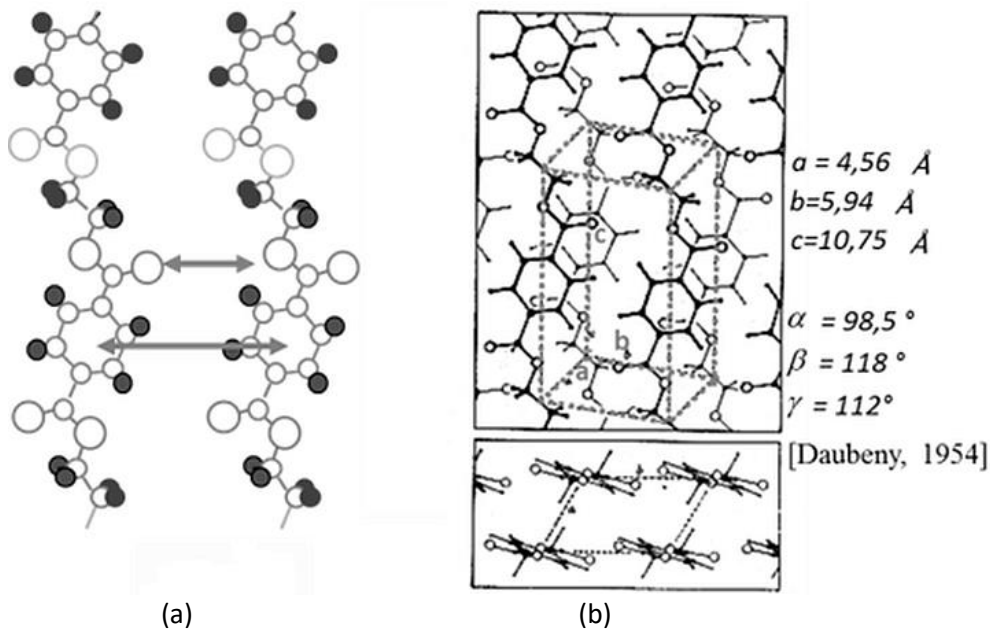


Figure 8 : (a) conformation *trans-trans* du PET et (b) maille cristalline orthorhombique associée

b) Quel effets auront une petite quantité de ces comonomères d'une part sur l'architecture de la chaîne et d'autre part sur l'aptitude à cristalliser du polymère ?

- Le DEG va rompre la périodicité de répartition des groupements ester le long de la chaîne. Dès lors certaines portions ne pourront plus être incluses dans le cristal. La cristallinité du matériau va décroître.

- Du fait de la position du groupement acide sur le cycle, l'AIP (Figure 9a) va rompre la « linéarité » de la chaîne qui va donc présenter des segments (Figure 9b) qui, eux non plus, ne pourront pas intégrer le cristal (faisant ainsi baisser l'aptitude à la cristallisation).

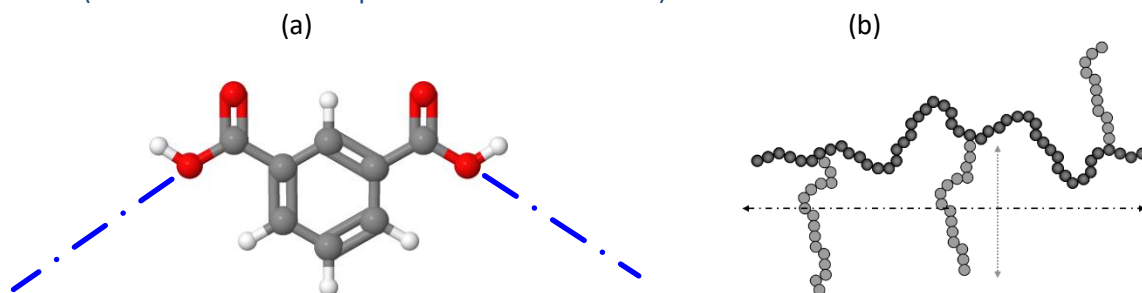


Figure 9 : (a) AIP et (b) polymère branché. Si les unités de répétitions grises et noires n'étaient pas de même nature, on parlerait de copolymère branché.

- Possédant trois groupements OH et non pas deux, le TMP autorise les branchements et le PET de linéaire deviendra branché (Figure 9b). Si les branchements sont longs ils pourront intégrer une zone cristalline. S'ils sont courts, ils réduiront la cristallinité car ils rompent la régularité de la chaîne principale.

Exercice 3 : Taux de cristallinité des polymères

a) Quel est le motif cristalllographique associé à cette maille ? En déduire la masse volumique ρ_c de la phase cristalline.

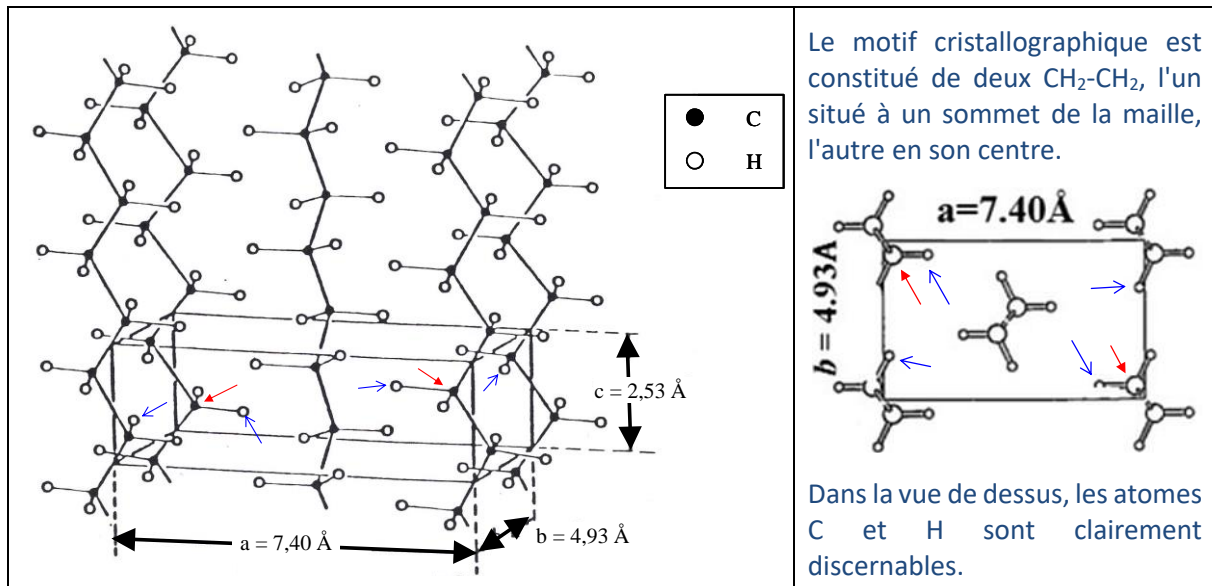


Figure 10 : (a) cristal de PE et (b) vue de dessus de la maille

$a \neq b \neq c$ mais les angles sont tous égaux à 90° , c'est donc une maille orthorhombique.

Pour les motifs $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ situés aux sommets de la maille, il faut comptabiliser dans la maille, simplement deux atomes de C, ceux signalés avec une flèche pleine dans les figures 10 ci-dessus. Pour le motif $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ au centre de la maille, il faut considérer dans la maille, les deux atomes de C du motif. Ce qui fait un total de 4 atomes de C dans la maille.

Les motifs $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ situés aux sommets de la maille contribuent tous pour un atome H, soit 4 atomes H (ceux signalés par une flèche), auxquels il faut ajouter les 4 atomes H du motif $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ du centre de la maille, ce qui fait au total, 8 atomes H.

La maille contient donc 4 atomes C et 8 atomes H, soit 4 fois CH_2 de masse molaire 14 g.

D'où l'expression de ρ_c :

$$\rho_c = \frac{4 \times 14}{N_A abc} = 1,008 \text{ g/cm}^3 \quad [8]$$

avec N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

b) Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité d'un polymère (en masse et en volume) à partir d'une mesure de sa masse volumique ρ (ou de son volume spécifique v), si l'on connaît les masses volumiques respectives (ρ_c et ρ_a) des phases cristalline et amorphe.

Soient M , M_a , M_c les masses, V , V_a , V_c les volumes, ρ , ρ_a , ρ_c les masses volumiques, v , v_a , v_c les volumes spécifiques de l'échantillon, de la phase amorphe et de la phase cristalline, respectivement. Le taux de cristallinité en masse x_c a pour expression :

$$x_c = M_c / M \quad [1]$$

Le taux de cristallinité en volume α_c a pour expression :

$$\alpha_c = V_c/V \quad [2]$$

On voit que :

$$x_c = \frac{\rho_c V_c}{\rho V} = \frac{\rho_c}{\rho} \alpha_c = \frac{v}{v_c} \alpha_c \quad [3]$$

On a :

$$V = V_c + V_a = \frac{M}{\rho} = \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{M_a}{\rho_a} = \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{(M-M_c)}{\rho_a} \quad [4]$$

D'où

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{(1-x_c)}{\rho_a} \quad [5]$$

$$x_c = \frac{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_a}}{\frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_a}} = \frac{v - v_a}{v_c - v_a} = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} \quad [6]$$

et

$$\alpha_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad [7]$$

c) Le volume spécifique d'un échantillon de polyéthylène a été mesuré au cours d'un refroidissement très lent de 200 à 0 °C. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure 2 sous forme d'une courbe volume spécifique-température. Déterminer le taux de cristallinité (en masse et en volume) de cet échantillon de polyéthylène à 25 °C.

$v_c = 1/\rho_c = 1/1,008 = 0,992 \text{ cm}^3/\text{g}$ (cf. b)). De la courbe de variation du volume spécifique, on tire (cf. Figure 1 ci-après) :

- le volume spécifique de l'échantillon à 25 °C : $v = 1,087 \text{ cm}^3/\text{g}$
- le volume spécifique de la phase amorphe à 25 °C, obtenu par extrapolation de la courbe de variation du volume spécifique à l'état fondu : $v_a = 1,158 \text{ cm}^3/\text{g}$.

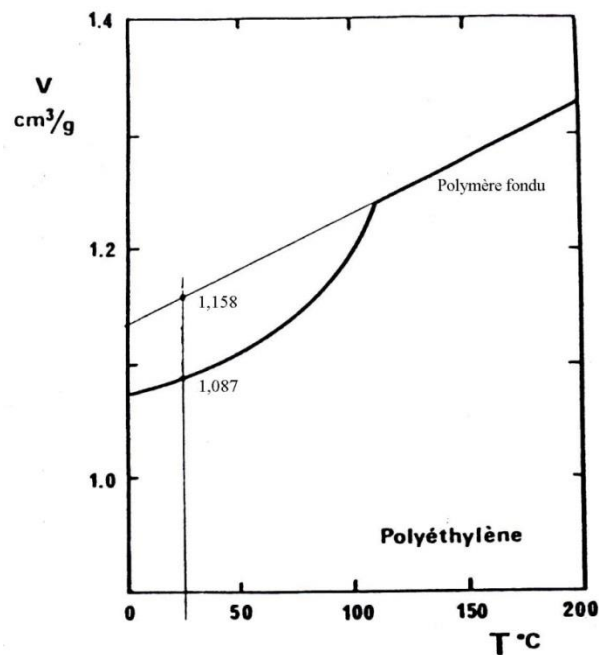


Figure 11 : Calcul du volume spécifique de la phase amorphe

Il en résulte :

$$x_c = \frac{1,158 - 1,087}{1,158 - 0,992} = 0,428 \quad [9]$$

$$\alpha_c = 0,428 \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{0,428}{1,008 \times 1,087} = 0,390 \quad [10]$$

d) Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité en masse à partir de l'enregistrement d'un thermogramme de fusion, connaissant la masse de l'échantillon.

Le taux de cristallinité peut être déterminé par calorimétrie (DSC : Differential Scanning Calorimetry). Au cours d'une montée en température à vitesse programmée T_p , l'appareil enregistre la puissance $\Delta P = dQ/dt$ fournie pour chauffer et fondre l'échantillon, en fonction du temps (ou de la température). Ainsi, la Figure 12 montre les thermogrammes de fusion d'échantillons de polypropylène de diverses densités lors d'une montée en température à $T_p = 10$ K/min depuis la température ambiante. L'aire sous la courbe $dQ/dt = f(T)$, après soustraction de la ligne de base, est l'enthalpie ou chaleur latente de fusion Q de l'échantillon multipliée par T_p . Si on note M la masse de l'échantillon et M_c la masse de la phase cristalline, on a :

$$Q = M \Delta H = M_c \Delta H_c \text{ d'où } x_c = M_c/M = \Delta H/\Delta H_c \quad [11]$$

où ΔH et ΔH_c sont les enthalpies de fusion par gramme d'échantillon et par gramme de cristal, respectivement.

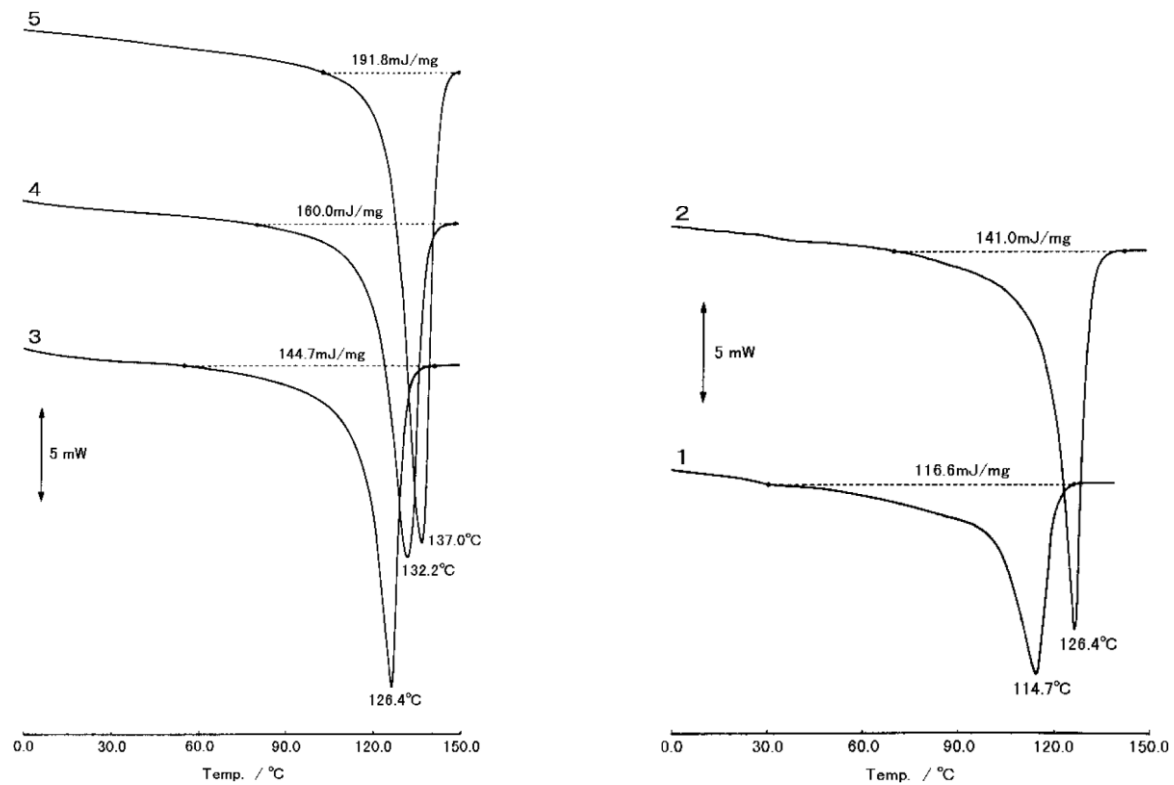


Figure 12 : Thermogrammes de Low Density LDPE pour 1 et 2 (a) et High Density HDPE pour 3 à 5 (b)

En considérant $\Delta H_c = 286,7 \text{ J/g}$ pour un échantillon totalement cristallin cristal de PE, le relevé de ΔH pour chacun des cinq PE analysés permet donc de déduire les taux de cristallinité :

Table 1 Degree of Crystallization of Polyethylene

Density (g/cm ³)	Peak Temperature (°C)	Melting Heat (J/g)	Degree of Crystallization (%)
0.922	114.7	116.6	40.7
0.934	126.4	141.0	49.2
0.935	126.4	144.7	50.5
0.944	132.2	160.0	55.8
0.958	137.0	191.8	66.9

On note que la densité suit le degré de cristallisation.

e) On considère un modèle à deux phases (arrangement de périodicité L de lamelles cristallines d'épaisseur e et de zones interlamellaires amorphes). Calculer le taux de cristallinité, en volume et en masse.

$$\alpha_c = \frac{V_c}{V} = \frac{e}{L} \quad [12]$$

$$x_c = \frac{M_c}{M} = \frac{M_c}{M_c + M_a} = \frac{\rho_c V_c}{\rho_c V_c + \rho_a V_a} = \frac{e \rho_c}{e \rho_c + (L - e) \rho_a} \quad [13]$$

$$x_c = \frac{e}{L \frac{e}{\rho_c} + (1 - \frac{e}{L}) \rho_a} = \frac{e}{L \rho_a + \frac{e}{L} (\rho_c - \rho_a)} \quad [14]$$