

Cours 14 : POLYMERES EN CHIMIE ORGANIQUE

Table des matières

1	Programme	3
2	Un peu d'histoire	3
3	Architecture moléculaire :	4
3.1	Description d'une macromolécule :	4
3.1.1	Motif de répétition :	4
	Homopolymères :	4
	Copolymères :	4
3.1.2	Degré de polymérisation :	4
	Degré moyen de polymérisation :	4
3.2	Masse molaire moyenne et en nombre et en masse d'un polymère non réticulé :	4
3.2.1	Fractions molaires et massiques :	4
3.2.2	Masses molaires moyennes d'un polymère :	5
3.3	Indice de polymolécularité :	5
3.4	Organisation entre macromolécules du polymère :	5
3.4.1	Polymères linéaires :	5
3.4.2	Polymères ramifiés (ou branchés) :	6
3.4.3	Polymères réticulés :	6
3.5	Fonctionnalité du monomère :	6
3.6	Architecture moléculaire du polymère :	7
3.6.1	Les isoméries de constitution :	7
	Isométrie de fonction :	7
	Isométrie de position (tête-queue) :	7
3.6.2	Stéreoisométrie de configuration : notion de tacticité :	7
4	Etats physiques d'un polymère :	8
4.1	Interactions entre macromolécules :	8
4.2	Etat d'un polymère :	8
4.2.1	Polymère amorphe :	8
	Pelote statistique :	8
	Structure schématique du polymère :	8
4.2.2	Polymère semi-cristallin :	9
	Structure schématique du polymère :	9
	Taux de cristallinité :	9
4.3	Transition vitreuse :	9
4.3.1	Définition :	9
4.3.2	Caractérisation :	9
	Cas des polymères amorphes :	9
	Cas des polymères semi-cristallins :	9

5 Propriétés mécaniques :	10
5.1 Module d'Young	10
5.1.1 Définition	10
5.1.2 Courbes de traction	10
5.2 Diagramme module d'Young - Température	11
5.2.1 Cas des polymères amorphes	11
5.2.2 Cas des polymères semi-cristallins	11
5.2.3 Bilan	12
5.3 Relation Structure propriété	12

1 Programme

4.3 Matériaux organiques polymères	
Architecture moléculaire Macromolécules linéaires et réseaux Masses molaires moyennes en nombre et en masse d'un polymère non réticulé Indice de polymolécularité	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.
Les différents états physiques Interactions entre macromolécules. Transition vitreuse. Polymère amorphe, semi-cristallin.	Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude.
Propriétés mécaniques Matériaux thermoplastiques Élastomères	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.

2 Un peu d'histoire

Le mot **polymère** a été introduit par Berzélius au XIX^e siècle (1832), dans le but de décrire une molécule multiple d'une unité plus petite.

Les polymères sont constitués de molécules « géantes » contenant plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes. Jusque dans les années cinquante, l'analyse chimique s'intéressait surtout aux molécules contenant au maximum quelques centaines d'atomes : les seules qu'on savait préparer et purifier de manière acceptable et les seules qu'on savait étudier par les méthodes classiques.

De multiples découvertes interviennent (et sont commercialisées) vers la fin du XIX^e et le début du XX^e siècle, sans que leurs structures soient correctement décrites, ni même véritablement élucidées : celluloïd (1869), plexiglass (1902), bakélite (1909), caoutchouc synthétique (1911), polystyrène (1930), polychlorure de vinyle (1931), nylon 6,6 (1938)...

C'est le chimiste Allemand Staudinger qui, le premier (1924), définit la notion de **macromolécule** comme un enchaînement atomique covalent considérablement plus étendu, dans une, deux ou les trois directions de l'espace, que les molécules étudiées jusqu'alors. Staudinger fut lauréat du prix Nobel de Chimie en 1953.

Les propriétés particulières de ces macromolécules sont une conséquence de leur gigantisme qui permet notamment des interactions intra ou intermoléculaires beaucoup plus importantes que dans le cas des molécules plus petites (interactions de Van der Waals par exemple).

Il existe une grande variété de macromolécules naturelles : ADN, protéines fibreuse (kératines), protéines corpusculaires (insuline, hémoglobine, ovalbumine...); soie, cellulose, amidon, caoutchouc, diamant, graphite... Les macromolécules organiques naturelles sont présentes dans tous les organismes vivants (végétaux, animaux). Il existe une grande variété de macromolécules synthétisées par l'homme : polystyrène, polyéthylène, résines phénol-formol, polyméthacrylate de méthyle, polyisoprène... Ces macromolécules sont préparées en fonction d'un but précis, d'un besoin de matériau bien défini.

Ce cours présente les **polymères organiques**, c'est à dire les matériaux constitués de **macromolécules organiques** dont la structure résulte de la répétition dans une ou plusieurs directions de l'espace, d'un **motif** monomère (ou unité) de répétition constitué de plus d'un atome.

3 Architecture moléculaire :

3.1 Description d'une macromolécule :

3.1.1 Motif de répétition :

Exemples : Polystyrène, polyéthylène, nylon 6,6, protéine

Homopolymères : Les macromolécules formées d'un seul motif de répétition sont appelées **homopolymères**.

Copolymères : Lorsqu'au moins deux motifs de répétition (de structure moléculaire différente) constituent les chaînes polymères, on parle de **copolymères**.

3.1.2 Degré de polymérisation :

Toute **macromolécule** individuelle peut être caractérisée par le nombre d'unités monomère (de motifs) encore appelé **degré de polymérisation propre**, qui la constitue. Soit i ce nombre d'unités ; sa masse molaire M est donc égale à $i \cdot m_0$ si m_0 est la masse de l'unité monomère.

Puisque le nombre des unités monomères varie d'une chaîne à l'autre, nous devons considérer, non pas une masse molaire unique, mais une **distribution** de masses molaires, caractérisée par une **masse molaire moyenne** et une **largeur de distribution**.

Les propriétés physico-chimiques ou mécaniques d'un polymère sont fonction de sa structure interne, c'est à dire, en particulier, de la distribution des masses moléculaires autour d'une valeur moyenne, mais également de la distribution des longueurs de chaîne autour d'une valeur moyenne. Il faut donc être en mesure de décrire ces deux distributions ; la « molécule de polymère » ne peut être isolée, elle n'existe pas autrement qu'en termes statistiques.

Degré moyen de polymérisation : (aussi appelé degré « en nombre »)

Pour un échantillon contenant molécules de degré propre de polymérisation i , le degré moyen de polymérisation \bar{n} est défini équation 1. Soit N_i le nombre des chaînes de masse M_i (constituées de i monomères) dans l'échantillon. Le nombre de chaînes dans l'échantillon est égal à :

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$
$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i}{N} \quad (1)$$

En pratique, \bar{n} varie entre 10^2 à 10^7 .

3.2 Masse molaire moyenne et en nombre et en masse d'un polymère non réticulé :

3.2.1 Fractions molaires et massiques :

La fraction en nombre des chaînes de masse M_i vaut : $x_i = \frac{N_i}{N}$.

La masse W_i des chaînes de masse M_i dans l'échantillon vaut : $W_i = N_i \cdot M_i$. La masse totale des chaînes présentes dans l'échantillon vaut : $W = \sum_{i=1}^{\infty} W_i$

La fraction en masse des chaînes de masse M_i vaut : $w_i = \frac{W_i}{W}$.

3.3 Indice de polymolécularité :

3.2.2 Masses molaires moyennes d'un polymère :

Les chimistes utilisent principalement deux descripteurs de la longueur de chaîne d'un polymère :

— La masse moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \cdot M_i$$

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{x_i \cdot M_i}{N}$$

— La masse moyenne en masse :

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot M_i$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i \cdot M_i^2}{W}$$

Exemple de courbes de distribution : On représente le nombre de macromolécules en fonction de leur masse molaire.

3.3 Indice de polymolécularité :

Pour un échantillon donné, les deux grandeurs précédentes sont généralement différentes (\overline{M}_n est toujours inférieure à \overline{M}_w) ; leur rapport définit l'indice de polymolécularité IP (on rencontre parfois l'expression : indice de polydispersité ou largeur de distribution.).

Par définition :

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

Un échantillon contient donc un certain nombre de molécules dont la masse est décrite par une distribution qui reflète la nature de l'échantillon et son histoire, c'est-à-dire la manière dont il a été synthétisé.

L'indice de polymolécularité caractérise la distribution de masse : plus celle-ci est étroite, plus l'indice IP est proche de 1.

3.4 Organisation entre macromolécules du polymère :

Les chaînes des polymères peuvent être **linéaires**, **ramifiées** ou **réticulées**.

3.4.1 Polymères linéaires

Les motifs s'enchaînent selon un axe local unique (la chaîne peut être souple, comme un fil qui se tortille, ou comme un spaghetti).

Exemples : ADN, polystyrène, polyéthylène.

3.4.2 Polymères ramifiés (ou branchés) :

Les motifs s'enchaînent selon un axe local plus ou moins défini, avec existence de ramifications relativement courtes. Les ramifications n'entraînent pas de liaisons entre chaînes.

3.4.3 Polymères réticulés :

Les ramifications se développent dans deux ou trois directions de l'espace, et lient les chaînes les unes aux autres (comme dans un filet de pêche).

3.5 Fonctionnalité du monomère

On appelle **fonctionnalité** d'un monomère (notée f), le nombre de sites réactifs qu'il contient, c'est-à-dire le nombre de liaisons de covalence qu'il peut créer. (Dans le cas d'un mélange de deux monomères, il faut définir une fonctionnalité moyenne).

- Si $f < 2$, alors on obtient des polymères de faible masse moléculaires (**oligomères**).
- Si $f = 2$, alors on obtient des polymères à **longue chaîne linéaire**.
- Si $f > 2$, alors l'un des monomères a obligatoirement une fonctionnalité supérieure à 2 (donc 3 ou 4...). Il est possible de créer plusieurs points de réticulation : on obtient des polymères **branchés** ou **réticulés**.

Remarque : Certains auteurs distinguent la fonctionnalité d'une molécule (au sens du nombre de fonctions qu'elle possède), de la valence d'une fonction (nombre de liaisons covalentes que peut établir une fonction). Cette dernière dépend des conditions réactionnelles et peut donc, selon cette définition, être différente de la fonctionnalité.

3.6 Architecture moléculaire du polymère :

3.6.1 Les isoméries de constitution

Isomérisie de fonction : Il s'agit de polymères formés à partir de monomères de même formule brute, mais décrivant des fonctions différentes :

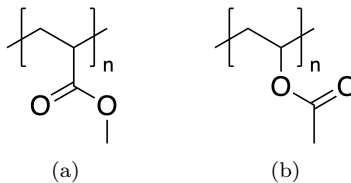


FIGURE 1: polyacrylate de méthyle (PMA) en (a) et polyacétate de vinyle (PVAC) en (b)

Isomérisie de position (tête-queue) : Si le monomère est dissymétrique on distingue sa tête de sa queue.

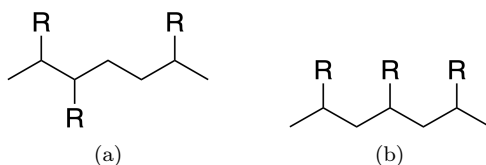
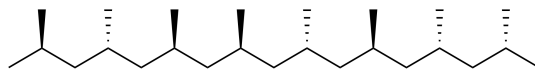


FIGURE 2: enchainement **tête-queue** (a) et enchainement **tête-tête** (b)

3.6.2 Stéréoisomérisie de configuration : notion de tacticité

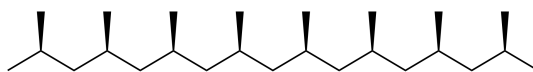
Dans le cas d'un enchainement de type vinylique, il est créé un carbone asymétrique par monomère, ce qui définit une **monotacticité**. La polymérisation peut alors s'effectuer de manière stéréorégulière, ou non. On distingue les cas suivants :

- Groupements latéraux placés au hasard : **absence de stéréosélectivité**. Le polymère est dit **atactique**.

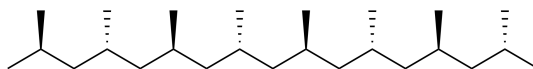


- Groupements latéraux placés régulièrement : **stéréosélectivité : tactique**, 2 cas possibles :

Polymères **isotactiques**, dans lesquels les substituants se situent d'un seul côté de la chaîne.



Polymères **syndiotactiques**, dans lesquels les substituants ont des positions alternées par rapport à la chaîne.



Une absence de stéréorégularité se traduit généralement par un caractère amorphe : c'est le cas de la polymérisation radicalaire.

Une stéréorégularité permet un rapprochement des chaînes, et augmente donc les forces d'interaction, c'est-à-dire le caractère d'organisation locale du polymère. Le taux de cristallinité s'en trouve renforcé : c'est le cas de la polymérisation anionique aux basses températures (polymères semi- cristallins).

4 Etats physiques d'un polymère :

4.1 Interactions entre macromolécules :

La force globale des interactions intermoléculaires varie selon le type de polymère (polymère linéaire, branché ou réticulé) : dans le cas d'un polymère linéaire, par exemple, la proximité relative des différentes chaînes macromoléculaires favorise l'apparition de liaisons de **Van der Waals**, ou de **liaisons hydrogène** (ou encore d'interactions ion-dipôle) entre le maximum de sites possibles.

Exemple du polyéthylène : L'énergie de Van der Waals est d'environ 10 kJ.mol^{-1} par unité de monomère en interaction, ce qui, pour une chaîne de 100 unités, représente 10^3 kJ.mol^{-1} .

Remarque : Les interactions intramoléculaires sont en partie responsables de la conformation des macromolécules. On explique de cette manière l'apparition des structures secondaire et tertiaire des protéines. Dans le cas des polymères branchés, les chaînes macromoléculaires sont plus distantes que précédemment, à cause des excroissances qui se situent le long de la chaîne principale. Les liaisons de **Van der Waals** (ou les **liaisons hydrogène**) n'exerçant d'effet significatif qu'à courte distance, les interactions intermoléculaires de ce type s'en trouvent diminuées. Enfin, dans le cas des polymères **réticulés**, les différentes chaînes sont liées par des **liaisons covalentes**. Chaque point de jonction entre chaînes est appelé point de réticulation. La densité de points de réticulation ou encore la masse molaire entre points de réticulation gouverne un certain nombre de propriétés physico-chimiques de ces polymères. On voit donc que la stabilité d'une structure interne d'un polymère, donc son comportement physico-chimique, est fonction du **type** et de la **force des liaisons intermoléculaires**. On distingue les polymères **amorphes**, **semi-cristallins** et **cristallins**.

4.2 Etat d'un polymère :

4.2.1 Polymère amorphe :

Un polymère amorphe n'est pas caractérisé par un ordre à longue distance : il n'a pas de structure définie « à longue portée ». Il est désordonné : on l'appelle parfois un liquide figé. Le modèle descriptif le plus adapté est la **pelote statistique**. Les diverses chaînes sont enchevêtrées, d'autant plus que les chaînes sont longues.

Pelote statistique :

Structure schématique du polymère :

4.2.2 Polymère semi-cristallin :

On observe, dans ce cas des **microdomaines** dans lesquels apparaît un ordre local, qu'on peut comparer avec une structure cristalline : ces domaines s'appellent des **cristallites**. Elles sont séparées par des zones amorphes.

Il est possible d'améliorer le **taux de cristallinité** en cristallisant lentement le liquide. On obtient un polymère essentiellement cristallin, les zones amorphes représentant des défauts.

Structure schématique du polymère :

Taux de cristallinité : Il est généralement défini en masse :

$$\tau = \frac{M_C}{M_{TOT}}$$

C'est le rapport de la masse des cristallites sur le masse totale du polymère.

4.3 Transition vitreuse :

Le critère fondamental de classification des polymères est la température de transition vitreuse. On la détermine en suivant quelques propriétés lors d'un refroidissement conduisant de l'état liquide en surfusion à l'état vitreux (liquide figé).

4.3.1 Définition

Les polymères sont caractérisés par une transition complexe entre l'état solide et l'état liquide (comme les cristaux liquides). On ne met généralement pas en évidence une température de fusion d'un polymère, comme cela se passe pour les corps purs solides classiques, mais plutôt un domaine de température dans lequel la transformation solide-liquide a lieu.

Définition : La température de transition entre un état figé (solide vitreux) et un état plus désordonné (dans lequel le polymère peut s'écouler) s'appelle la **température de transition vitreuse** (notée T_g). C'est une caractéristique importante du polymère.

Le polymère est qualifié de **thermoplastique** si T_g est supérieure à la température ambiante ; il est dit **élastomère** si T_g est inférieure à l'ambiante : c'est un thermoplastique ayant un comportement caoutchoutique.

Le polymère devient liquide lorsqu'il atteint son point de fusion, T_f . Naturellement $T_g < T_f$.

4.3.2 Caractérisation

Cas des polymères amorphes : Les polymères dont les liaisons intermoléculaires sont faibles, contiennent des molécules susceptibles de glisser les unes par rapport aux autres ; l'ordonnement de la matière y est relativement faible : on n'y distingue qu'un ordre à courte distance, comme dans les verres. Une élévation de température modérée rend ces matériaux visqueux : ils peuvent couler ; ils offrent une résistance faible à la traction

Cas des polymères semi-cristallins : Dans ce cas, l'organisation des chaînes à l'état moléculaire est telle que l'on peut mettre en évidence, simultanément, dans le matériau, des zones cristallisées (cristallites) et des zones amorphes. Les premières sont caractérisées par une T_f , les secondes par une T_g .

5 Propriétés mécaniques :

5.1 Module d'Young

5.1.1 Définition

Les polymères sont soumis à une batterie de tests susceptibles de mettre en évidence leurs propriétés thermo-mécaniques. Parmi ceux-ci, le test de traction revêt une importance particulière.

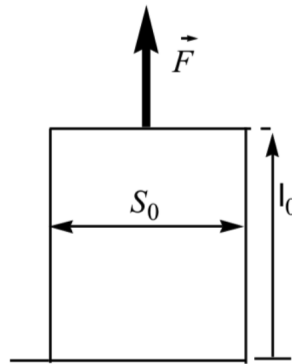
Lorsqu'on soumet une éprouvette de polymère à une contrainte $\sigma = \frac{F}{S_0}$, celle-ci se déforme. La réponse de l'éprouvette à la déformation est notée ϵ , telle que :

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \text{ où } l \text{ est la longueur de l'échantillon et } l_0 \text{ sa longueur au repos.}$$

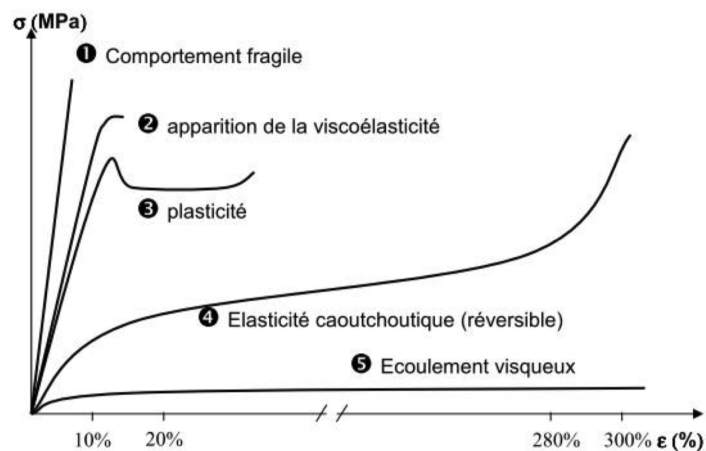
Si la force exercée sur l'échantillon n'est pas trop élevée, alors la réponse est proportionnelle à la contrainte ; c'est la **loi de Hooke** :

$$\sigma = \epsilon \cdot E$$

E s'appelle le module d'Young du matériau étudié. Il en constitue une caractéristique importante.



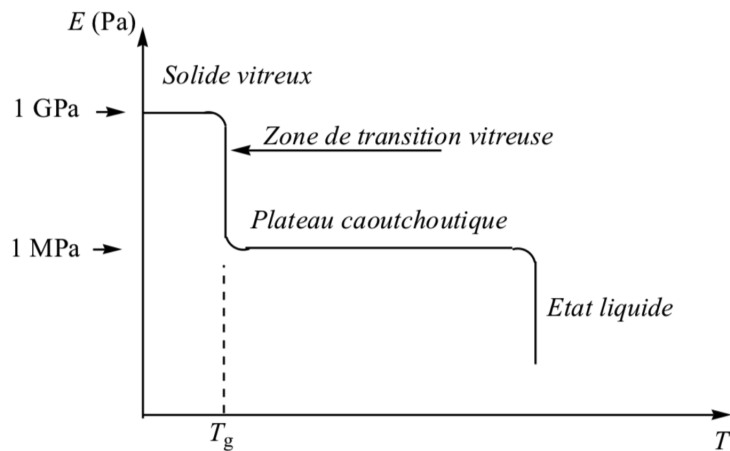
5.1.2 Courbes de traction



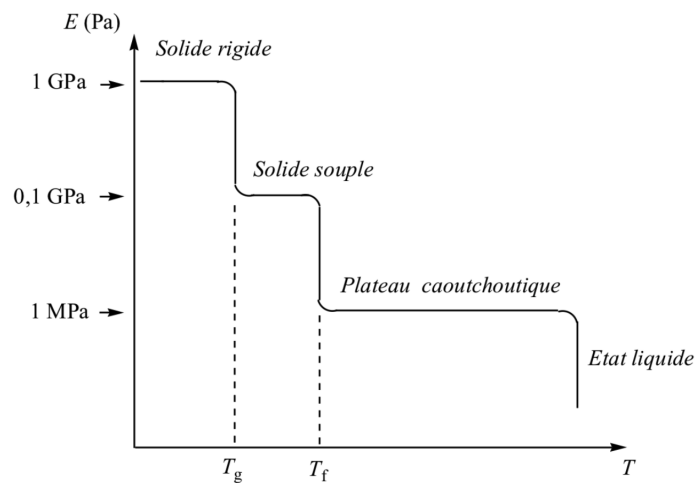
Matériaux	Module d'Young (MPa)
Kevlar	34 500
Nylon	2 000 à 4 000
Plexiglass	2380
Polyamide	3 000 à 5 000
Polyester	1 000 à 5 000
Polyéthylène	200 à 700
Polystyrène	3 000 à 3 400
Soie d'araignée	60 000
Tibia	18 100
Caoutchouc	1 à 10

5.2 Diagramme module d'Young - Température

5.2.1 Cas des polymères amorphes



5.2.2 Cas des polymères semi-cristallins



Le passage à l'état liquide visqueux ne peut se faire qu'à température supérieure à la température de fusion des domaines cristallins. Le matériau se présente sous un « état souple » entre T_g et T_f : les cristallites existent, tandis

que les zones amorphes glissent librement entre elles.

5.2.3 Bilan

5.3 Relation Structure propriété

	Thermoplastique	Elastomère	Thermodurcissable
Chaines principales (liaisons primaires)	linaires ou branchées (covalentes)	linéaires peu réticulées (covalentes)	réticulées (nombre élevé de liaisons primaires covalentes)
Cohésion à l'état solide (liaisons secondaires)	amorphe ou semi-cristallin (liaisons de VdW)	caoutchoutique (liaisons de VdW et parfois réticulation)	réseau 3D (liaisons covalentes de réticulation)
Souplesse	moyenne	élevée	faible (réticulation limitant le mouvement des chaînes)
Densité	forte, si linéaire et stéréorégulier	moyenne	variable
Effet thermique et mise en forme	ramollissement ou fusion par chauffage (forme réversible par thermoformage)	forme peu stable : nécessité de réticulation	durcissement par chauffage (forme irréversible)

On retiendra les grandes tendances suivantes :

- L'état cristallin est d'autant plus prononcé que les chaînes sont linéaires, et stéréorégulières.
- La densité est d'autant plus forte que le taux de cristallinité est élevé.
- La transparence est liée à un état amorphe, alors que l'opacité est le signe d'un fort taux de cristallinité.
- La plage de ramollissement est d'autant plus grande que le taux de cristallinité est faible.