08 : MATERIAUX POLYMERES

1. Qu'est-ce qu'un polymère ?
2. Structure moléculaire
3. Etat physique
4. Propriétés mécaniques

QU'EST-CE QU'UN POLYMERE ?

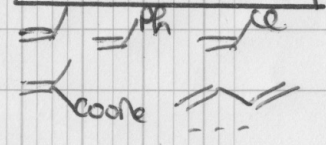
Assemblage de macromolécules

qui sont

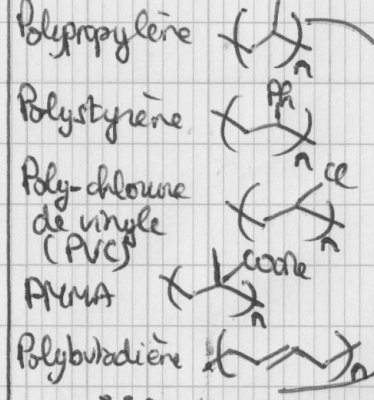
Succession d'UNITES DE REPETITION (MOTIFS)

Leur réaction donne

MONOMERES



Exemples



donnent leur nom au polymère

une seule unité de répétition → HOMOPOLYMERES

plusieurs unités de répétition (A, B...) → COPOLYMERES

- Copolymères statistiques : ...ABAAABAABBBABABB...
- Copolymères alternés : ...ABABABABABAB... ⇔ $(AB)_n$
- Copolymères à blocs : $-(A)_a-(B)_b-(A)_c-(B)_d-(A)_e-$ ...

Types de polymères

- soit **naturels** : ex : protéines, ADN, caoutchouc
- soit **artificiels** (modif. chimique) : ex : caoutchouc vulcanisé
- soit **synthétiques** : pétrochimie

POLYMOLECULARITE :

un polymère est un assemblage de différentes macromolécules de même nature mais de "tailles" différentes.

Caractéristiques d'une macromolécule

Masse molaire : M_i (i = nombre de motifs)

Degré de polymérisation

$DP_i = \frac{M_i}{M_{motif}}$ (nombre de motifs)

Caractéristiques d'un polymère

DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN

$\overline{DP_n}$ = moyenne des DP

$\overline{DP_n} = \sum x_i \times DP_i$ (chaines à i motifs)

MASSE MOLAIRE MOYENNE EN NOMBRE

$\overline{M_n} = \overline{DP_n} \times M_{motif}$

$\overline{M_n} = \sum x_i M_i$

MASSE MOLAIRE MOYENNE EN MASSE

$\overline{M_w} = \sum w_i M_i$

(sur-représentation des grosses macromolécules)

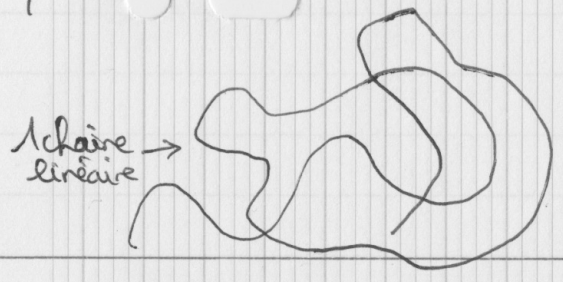
INDICE DE POLYMOLECULARITE

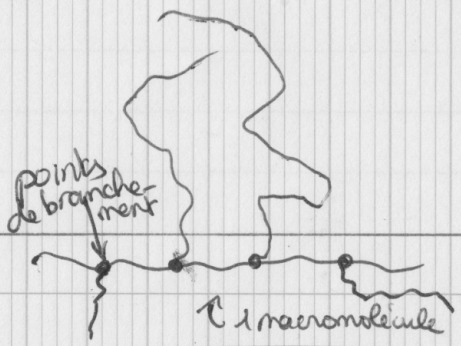
$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$

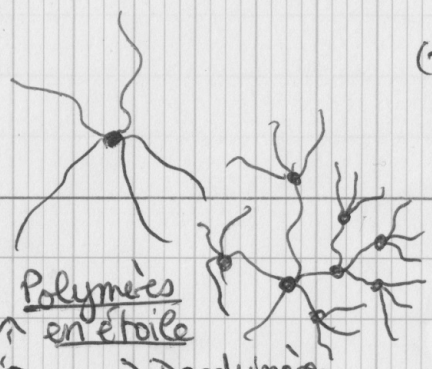
augmente avec la largeur de distribution des masses molaires

THERMOPLASTIQUES (malléables à chaud)

- ELASTOMERES
- THERMODURCISSABLES (réticulation par chauffage, irréversible)







chaînes linéaires pour les macromolécules

POLYMERES LINEAIRES

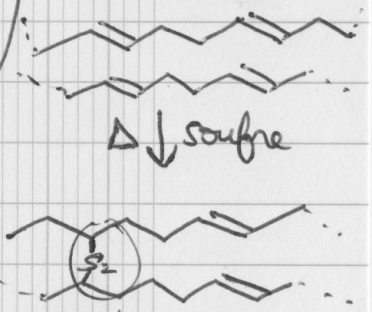
POLYMERES RAMIFIES / BRANCHES — dont → Polymères en étoile, Dendrimères

STRUCTURE DE L'ASSEMBLAGE POLYMERIQUE

POLYMERES RETICULES

différentes macromolécules reliées entre elles par des points de réticulation (liaisons chimiques)

Exemple : réticulation du polybutadiène

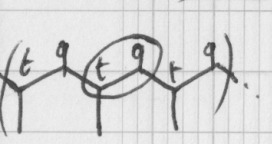


Structure moléculaire des macromolécules

CONNECTIVITÉ des unités de répétition d'un homopolymère

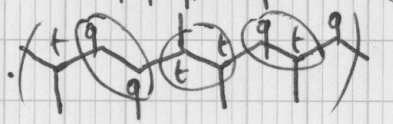
exemple : PP

Régulier "tête à queue"



Irrégulier

t-t / q-q / t-q

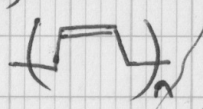


cas des polydiènes

ISOMERIE Z/E

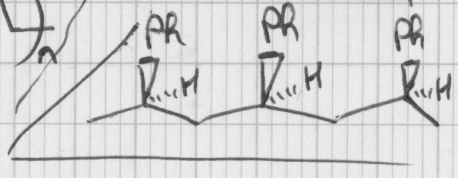
PB(E)

PB(Z)

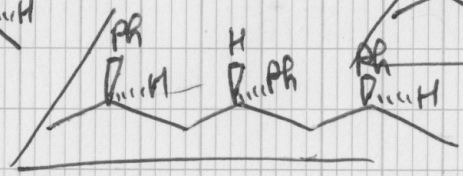


STEREOREGULARITE / TACTICITE

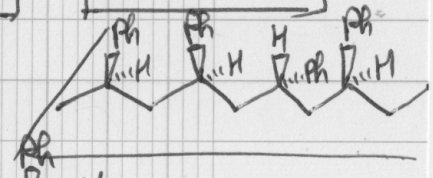
POLYMERE ISOTACTIQUE



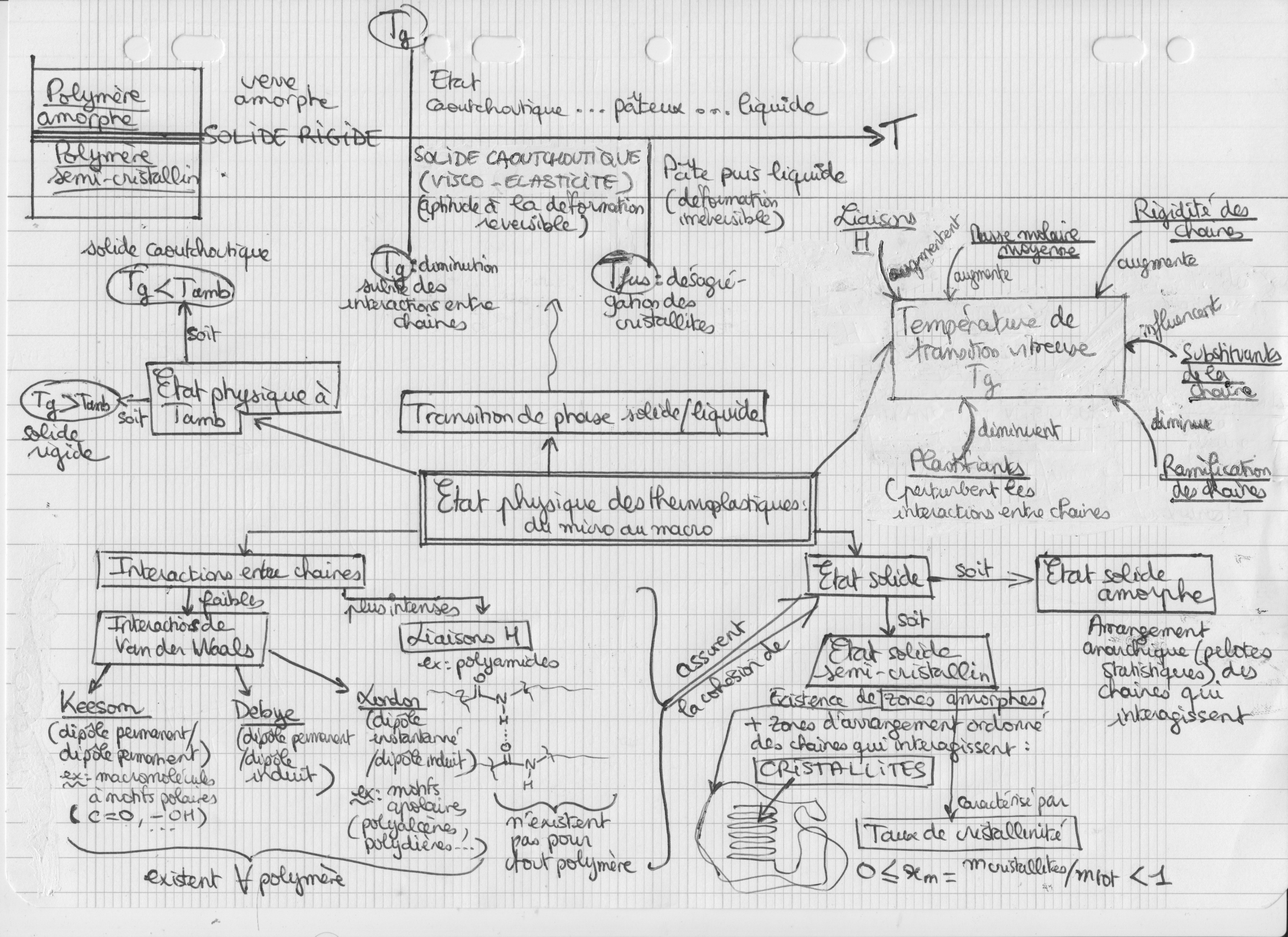
POLYMERE SYNDIOTACTIQUE



POLYMERE ATACTIQUE

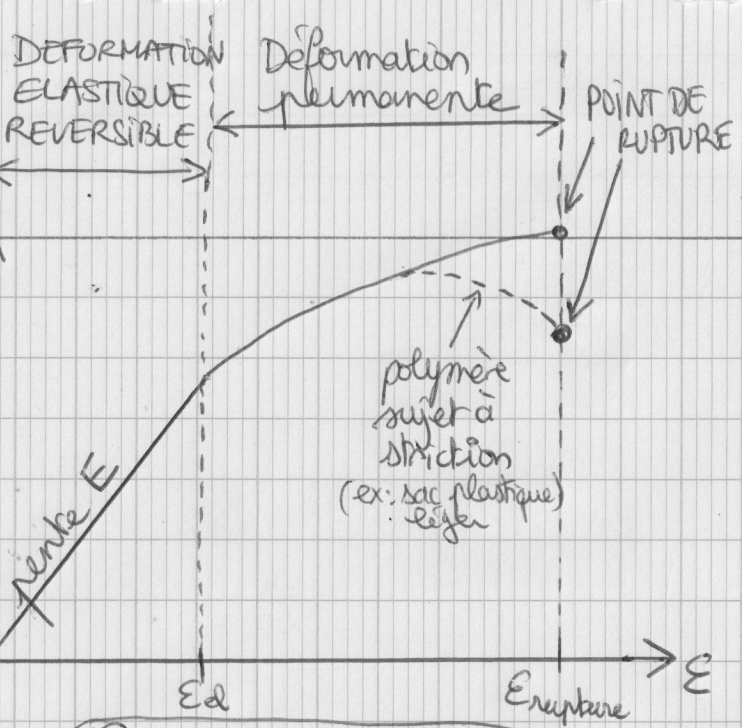


Modification des interactions entre chaînes de macromolécules — influence → Propriétés du polymère.


Tg
Polymère amorphe
Polymère semi-cristallin
verre amorphe
SOLIDE RIGIDE
Etat caoutchoutique ... pâteux ... liquide
T
SOLIDE CAOUTCHOUTIQUE (VISCO-ELASTICITE) (aptitude à la déformation réversible)
Pâte puis liquide (déformation irréversible)
solide caoutchoutique
Tg < Tamb
soit
Tg : diminution subite des interactions entre chaines
Tfus : désagrégation des cristallites
Etat physique à Tamb
Tg > Tamb
soit
solide rigide
Transition de phase solide/liquide
Etat physique des thermoplastiques : du micro au macro
Température de transition vitreuse Tg
Liaisons H
augmentent
Masse molaire moyenne
augmente
Rigidité des chaines
augmente
influencent
Substituants de la chaine
diminuent
Plastifiants
(perturbent les interactions entre chaines
diminue
Ramification des chaines
Interactions entre chaines
faibles
plus intenses
Interactions de Van der Waals
Liaisons H
ex : polyamides
Keesom
(dipôle permanent/dipôle permanent)
ex : macromolécules à motifs polaires (C=O, -OH)
Debye
(dipôle permanent/dipôle induit)
Xerdon
(dipôle instantané/dipôle induit)
ex : motifs apolaires (polyalcènes, polydiènes...)
n'existent pas pour tout polymère
existent ∀ polymère
Etat solide
soit
Etat solide amorphe
Arrangement anarchique (pelotes statistiques) des chaines qui interagissent
soit
Etat solide semi-cristallin
assurent la cohésion de
Existence de zones amorphes + zones d'arrangement ordonné des chaines qui interagissent :
CRISTALLITES
caractérisé par
Taux de cristallinité
0 ≤ xm = mcristallites/mtot < 1

Propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques

Expérience de traction



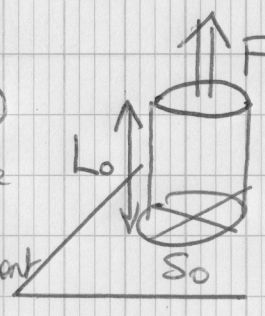
Caractéristiques générales

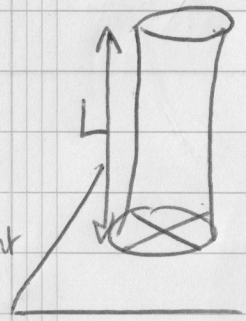
Déformation d'un polymère en traction

- Elasticité réversible → Loi de Hooke : $\sigma = E \times \varepsilon$ (Module de Young (Pa))
- Principe

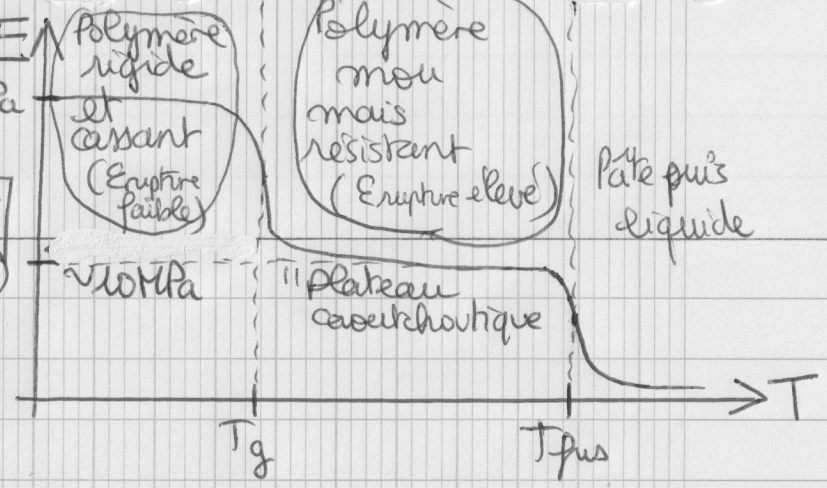
σ : contrainte appliquée (Pa)

$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$: allongement relatif





Influence de T (domaine élastique)



Influence de la cristallinité