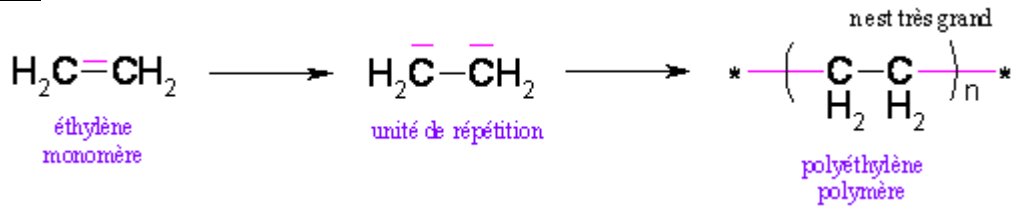


Définition du polymère.

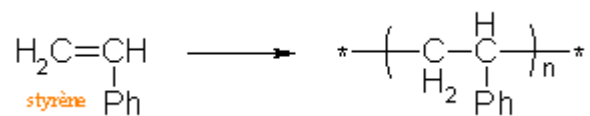
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

Exemple :

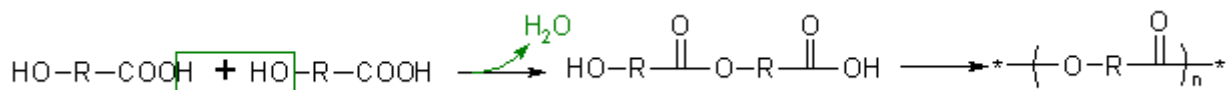


-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.

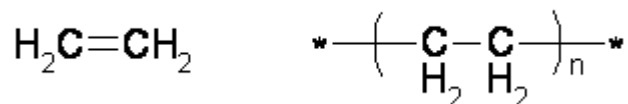


Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



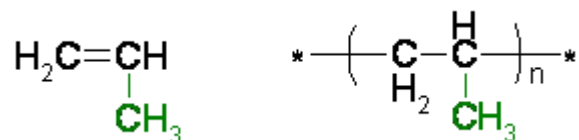
Exemple de polymères usuels.

-. Le polymère le plus utilisé est le polyéthylène (PE).



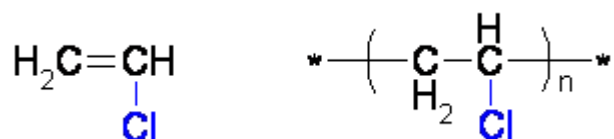
C'est le matériau d'emballage par excellence.

-. Le deuxième polymère fort utilisé est le polypropylène (PP).



C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.

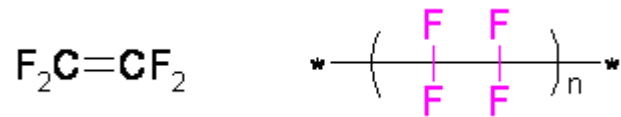
-. Le polychlorure de vinyle (PVC).



On l'utilise pour la fabrication des chaussures synthétiques et des disques.

- Le polytétrafluoroéthylène

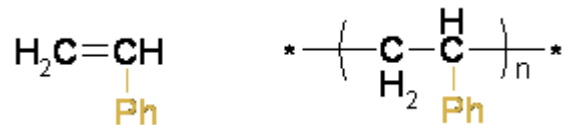
(PTFE).



Ce polymère est plus connu sous le nom de Téflon® (anti-adhésif).

- Le polystyrène

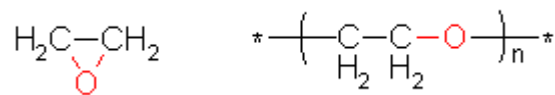
(PS).



On s'en sert pour les emballages.

- Le polyoxyde d'éthylène

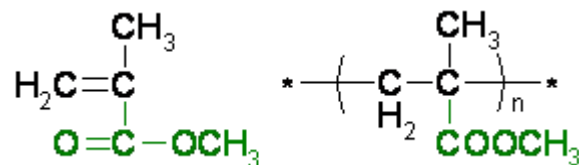
(POE).



On l'utilise en cosmétique.

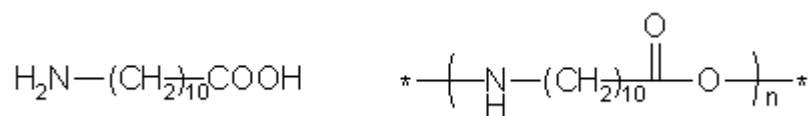
- Le polyméthacrylate de méthyle

(PMMA).



On l'utilise pour la fabrication de Plexiglas®.

- Les polyamides avec l'exemple du nylon.



On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

L'écriture de ces polymères est très réductrice et ne parle pas de la réalité sous-jacente.

Différents types de polymères.

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères
- Les copolymères

a) Les homopolymères.

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

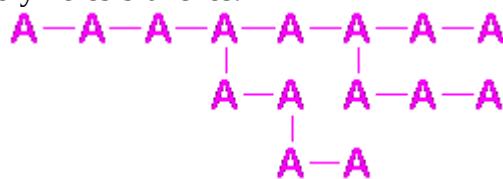
Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

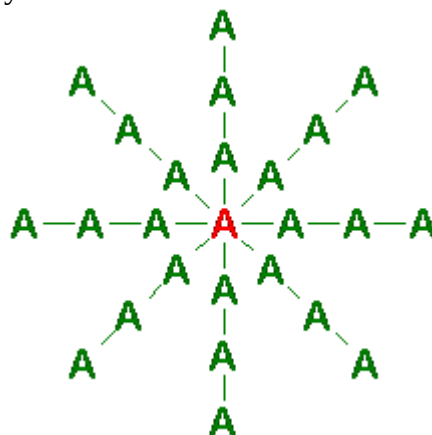
- les homopolymères linéaires.



- les homopolymères branchés.



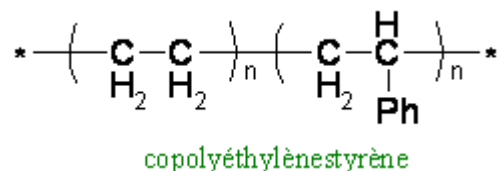
-. Les homopolymères étoilés.



Les copolymères.

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.

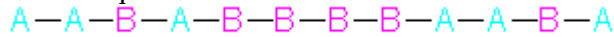
Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères



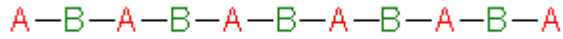
Pour la suite du paragraphe, A et B seront deux unités différentes du copolymère.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

- le mode statistique.



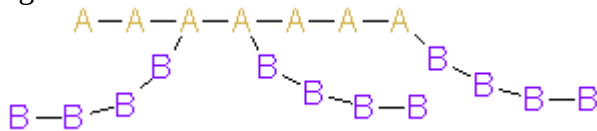
- le mode alterné.



- le mode séquencé.



- le mode greffé.



Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés.

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

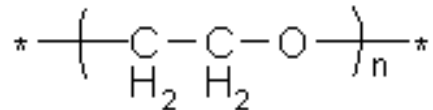
La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

Caractérisation d'un polymère et diagramme masse - température.

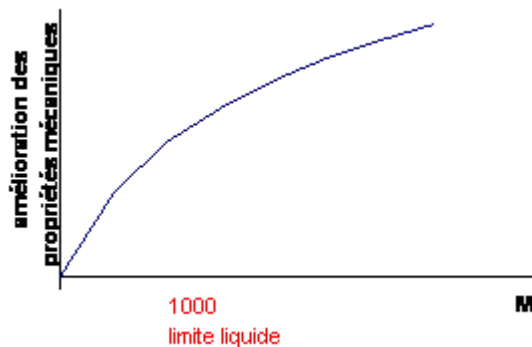
1) Comment définir la masse d'un polymère ?

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent très fortement de sa masse.

Example :



Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.



Comment définir la masse d'un polymère ?

Soit un échantillon de polymère qui est un mélange de N_i chaînes de masse M_i .

On ne va pouvoir traiter ce problème que de manière statistique. On parlera alors de masse statistique car leur distribution respecte à peu près une gaussienne.

La masse en nombre $\overline{M}_n$ d'un échantillon est :

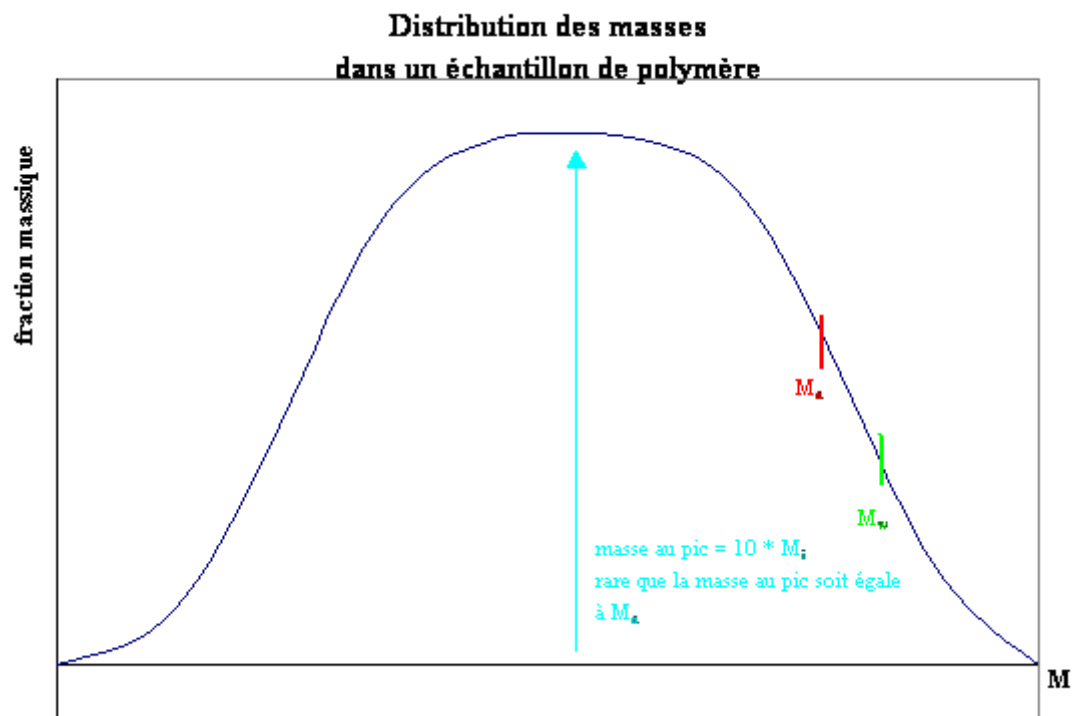
$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

La masse moyenne d'un polymère $\overline{M}_w$ en poids est :

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

où w_i est la fraction massique et $w_i = \frac{C_i}{C}$. Ainsi

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$



On appelle $\overline{DP}_n$ le degré de polymérisation. Il est égal à :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

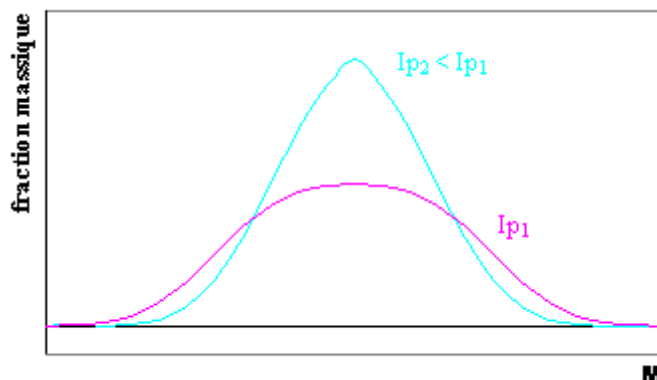
Le degré de polymérisation correspond au nombre de motifs moyens par chaîne.

I_p est l'indice de polymolécularité qui mesure la largeur de la dispersion des masses.

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

Il correspond au rapport $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Généralement on trouve un I_p compris entre 2 et 20 car

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n.$$



Quand $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ on a $I_p=1$; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon isomoléculaire. Suivant les propriétés que l'on veut donner le polymère, on va fabriquer un polymère de masse voulue. On considère que l'on a de bonnes propriétés pour un échantillon ayant un I_{pmax} de 1,1.

Structure du polymère : plusieurs niveaux de polymères.

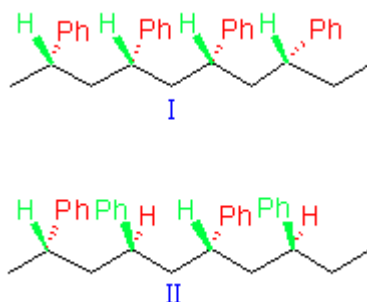
Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux :

- Structure primaire.
- Structure secondaire.
- Structure tertiaire.

a) Structure primaire.

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Ainsi du point de vue stéréoisomérique, le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ va avoir plusieurs formes :



Le cas I est un isomère isotactique et le cas II est le cas syndrotactique.

Quand il n'y a aucun ordre dans le polymère, on parle d'isomère atactique.

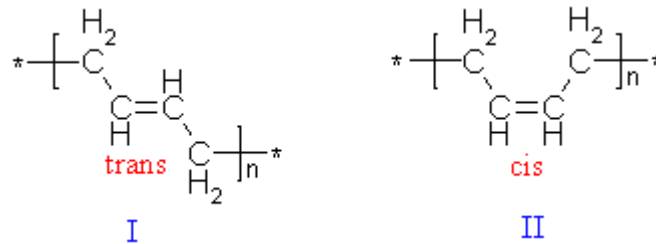
L'existence de plusieurs formes stéréoisomériques va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréoisomères.

Ainsi si on a un enchaînement covalent de monomères **St** et **Bu**, le polymère obtenu aura une structure primaire de type : *St-Bu-Bu-Bu-St-St-Bu-St*.

Exemple avec le butadiène :

Le butadiène de formule $C_1H_2=C_2H-C_3H=C_4H_2$.

Pour former le polybutadiène, on peut avoir deux types d'addition, l'addition 1,2 qui donne le PBu 1,2 et l'addition 1,4 qui donne le PBu 1,4. Ce dernier possède deux isomères géométriques I et II.



Ainsi cette différence géométrique va entraîner deux polymères de propriétés complètement différentes. Ainsi le polymère I trans est un élastomère (caoutchouc naturel) tandis que le polymère II cis est le gutta percha (utilisé pour les balle de golf).

b) Structure secondaire.

C'est la conformation d'une chaîne isolée.

Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique.



La pelote statistique est sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant, la distance entre les deux extrémités étant $\langle r^2 \rangle$.

Sous forme solide, on retrouve la chaîne sous deux formes.

- La chaîne garde son organisation en pelote et le solide obtenu est amorphe.

- La chaîne s'organise du fait d'interactions particulières (liaisons H, interactions polaires).

Ainsi, quand on a une chaîne d'hydrocarbures saturés du type polyéthylène, il y a peu d'interactions. Pour d'autres chaînes du type $HC=CH(C\equiv N)$ (acrylonitrile), le groupement $C\equiv N$ a un grand moment dipolaire, ce qui va organiser la molécule de polymère en forme d'hélice.



c) Structure tertiaire.

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau.

Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau **amorphe** est un verre et l'on dit alors que le polymère est à l'**état vitreux**.

Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur.



Les zones organisées baignent dans des zones amorphes.

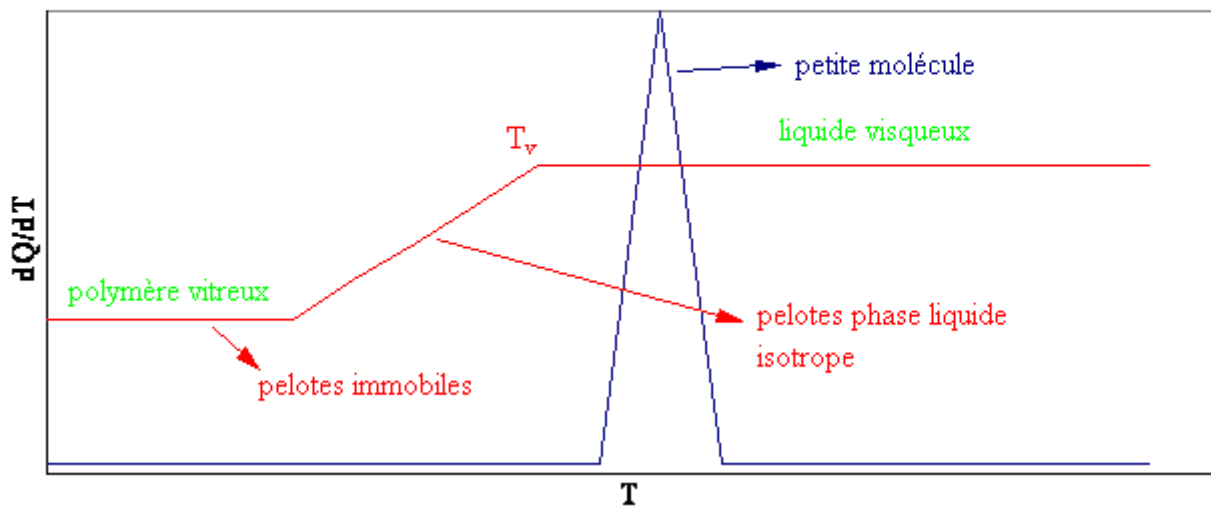
Ces structures sont parfaitement analysables par analyse thermique. Cette analyse va nous dire si le polymère a une structure amorphe ou s'il existe une certaine organisation de celle-ci.

Analyses thermiques.

La fusion d'un petit polymère se fait sur un ΔT d'environ 1°C .

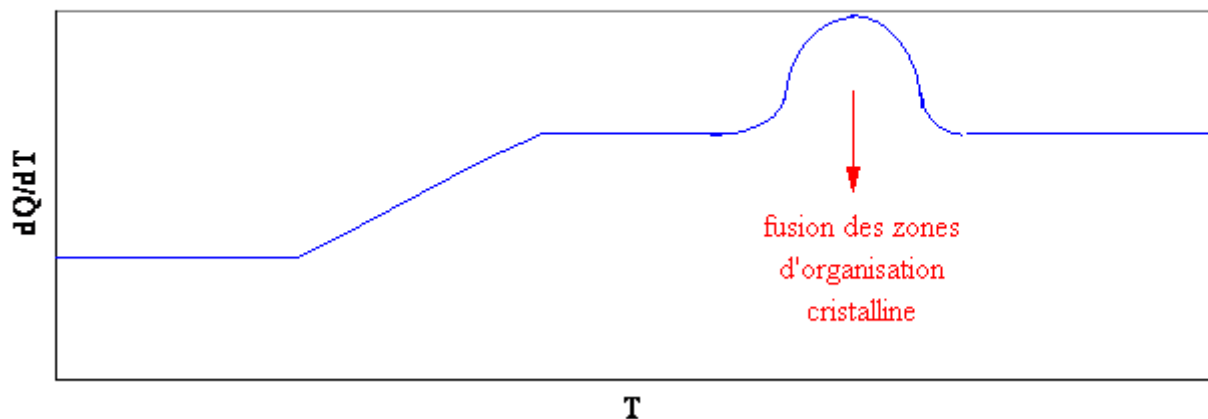
Le diagramme d'analyse d'un polymère amorphe est le suivant :

ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE AMORPHE



Le diagramme d'analyse d'un polymère organisé est le suivant :

ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE ORGANISE



Ce pic de fusion est très large et n'a pas une amplitude importante. Ce pic de fusion représente la fusion des zones organisées en zigzag et qui sont appelées **zones cristallines**.

Les polymères dont la structure est basée sur un mélange de comportement vitreux et cristallin sont appelés des polymères semi-cristallins.

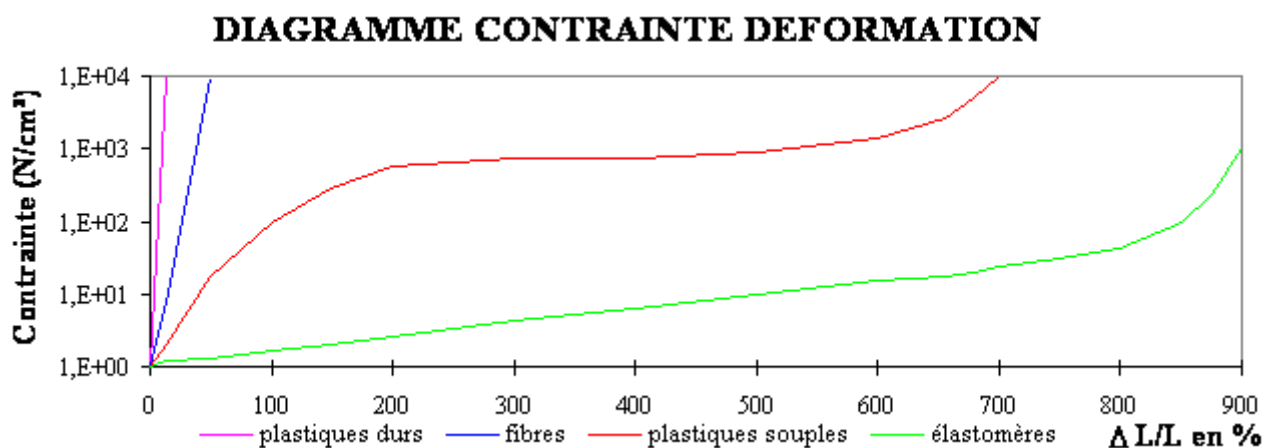
Suivant l'aire du pic de fusion, on peut donner un pourcentage de cristallinité.

Il existe dans tous les polymères que l'on a synthétisé ou que l'on a trouvé dans la nature des zones vitreuses et des zones cristallines.

Seuls douze polymères sont strictement cristallins dont le Téflon® et la cellulose.

Il existe cependant, un autre type de diagramme important : le diagramme masse - température.

Diagrammes Contraintes / Déformations.



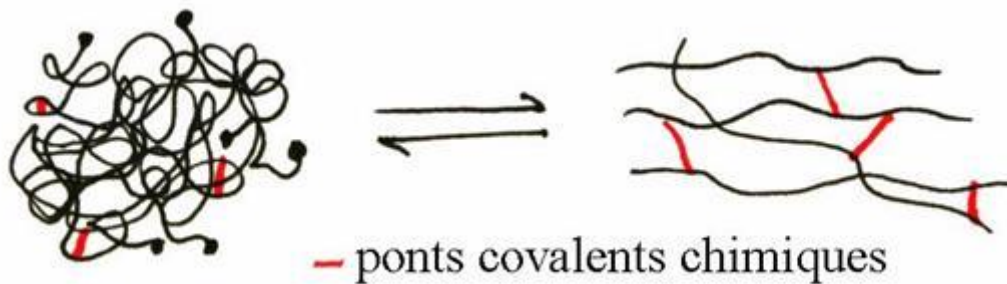
Ainsi, un élastomère va s'allonger de 800 à 900% de sa longueur initiale pour une contrainte faible puis va se rompre. L'élongation est réversible, c'est à dire qu'il reprend sa forme initiale.

Pour un plastique souple, il y a un allongement important pour une contrainte importante. Cependant, ce n'est pas un phénomène réversible.

Les fibres ne supportent qu'un allongement à la rupture d'environ 10%. La contrainte de rupture est très élevée.

Les plastiques durs supportent un allongement de 0,5%.

Pour que le phénomène soit réversible, il faut qu'il y est des pontages.



Quel est la différence entre un thermoplastique et un thermodurcissable ?

Un thermoplastique est un plastique qui a été moulé à chaud (au dessus du point de fusion) et il est utilisé à froid.

Un thermodurcissable est un plastique qui a été moulé à chaud et a été réticulé à cette température. Il ne pourra plus jamais changer d'état. Il devient résistant à la température.

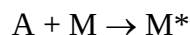
Caractéristiques générales des polymérisations en chaîne.

Ce type de polymérisation est assez différente de la polycondensation.

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

La première phase est la phase d'amorçage.

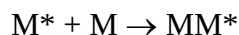
Elle correspond à l'activation d'un molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



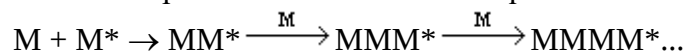
M* est le monomère activé ou centre actif.

La deuxième phase est la phase de propagation.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

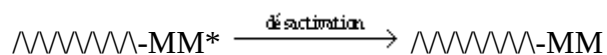


Pour symboliser $M_n M^*$, on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* ($M_n M^*$).

On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification les calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



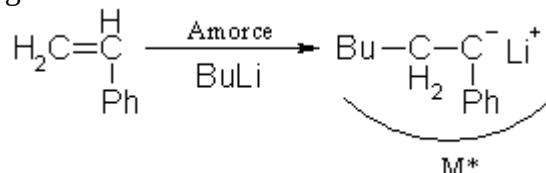
Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.

$CH_2=CH_2$ et $-(CH_2-CH_2)_n-$

Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

En vérité, la proportion de M^* dans le milieu de la réaction est très faible.

Si on met autant de A que de M, tous les monomères sont actifs dès le départ et il ne se passe plus rien car deux centres actifs ne réagissent pas entre eux. En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé.



Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de 10^{-5} M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5 M.

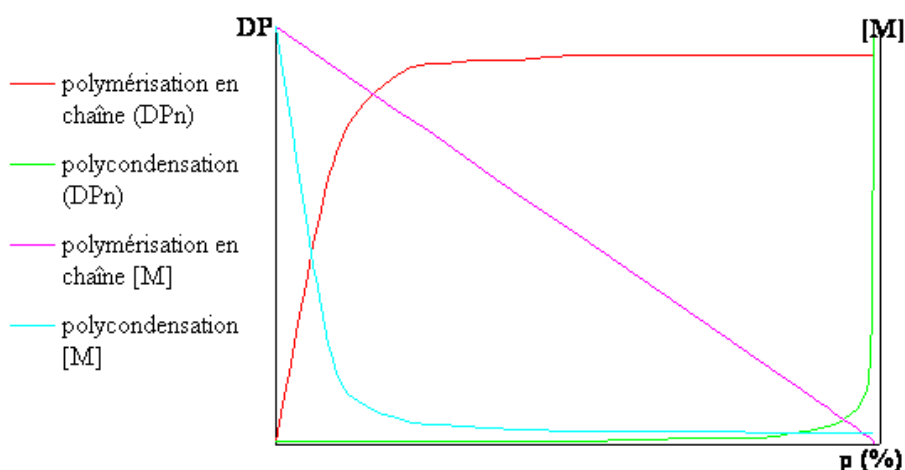
2) Différence entre polycondensation et polymérisation en chaîne.

La polymérisation en chaîne se déroule donc de manière différente que la polycondensation.

Dans notre cas, la disparition du monomère est progressive et assez régulière car la proportion de molécules activées est très faible. De plus, le polymère dans ce cas a la même structure que le monomère car il n'y a pas de pertes de petites molécules.

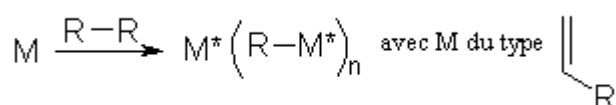
En polycondensation, à l'inverse, pratiquement tous les monomères ont disparu dès le départ. De plus, le polymère a une structure différente de monomère du fait de pertes de petites molécules (H_2O , CO_2 ...).

Ainsi on va voir, suivant le type de polymérisation, une évolution différente du $\overline{\text{DP}}_n$ et de $[\text{M}]$:



3) Nature des centres actifs.

On va étudier les centres actifs dans le cas des doubles liaisons.



La nature du centre actif va dépendre de la nature de R.

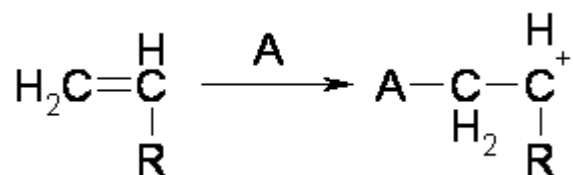
Il existe trois espèces de centres actifs.

a) Le centre actif est un carbocation :

Dans ce cas, on parle de polymérisation cationique.

Le groupement R a tendance à être donneur d'électrons (exemple : CH₂-CH₂-O-...).

Exemple :

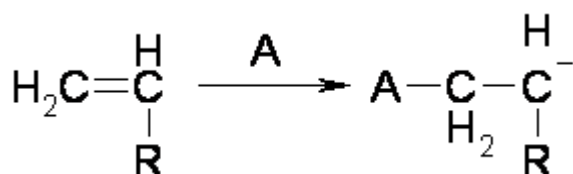


b) Le centre actif est un carbanion :

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique.

Le groupement R a tendance à être accepteur d'électrons (exemple : CN, COOR,...).

Exemple :

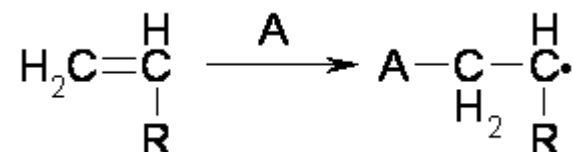


c) Le centre actif est un radical :

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire.

Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH₃...).

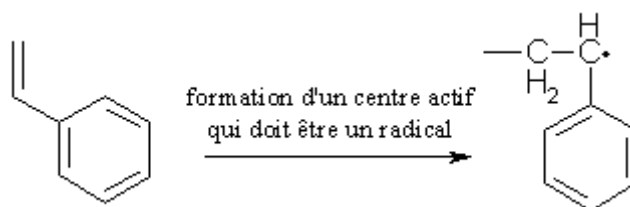
Exemple :



Polymérisation radicalaire.

1) Formation du centre actif.

Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.

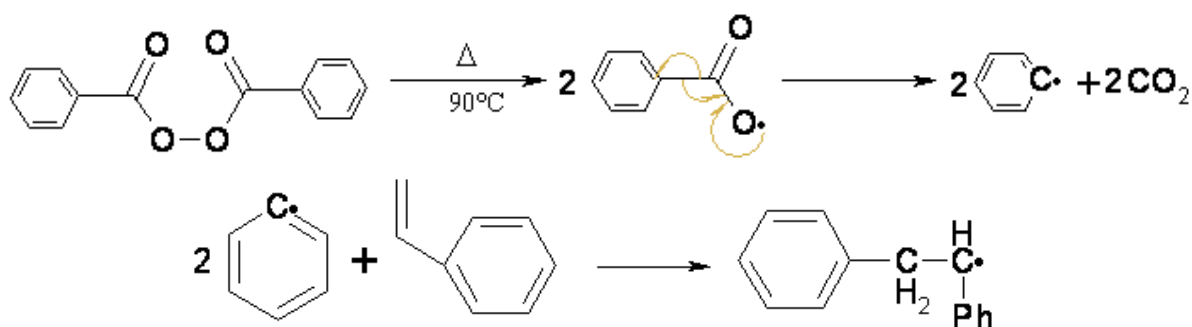


Il existe plusieurs types d'amorceur.

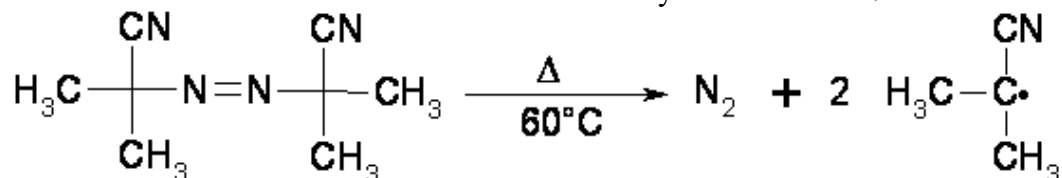
a) Amorceur thermique.

C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec la peroxyde de benzoyle :



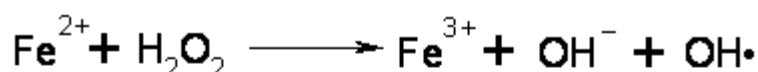
Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile AIBN :



b) Amorceur redox.

Ces catalyseurs sont utilisés dans le cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.

Les amorceurs couramment utilisés sont $\text{OH}^\cdot$ Et $\text{RC}^\cdot\text{HOH}$.

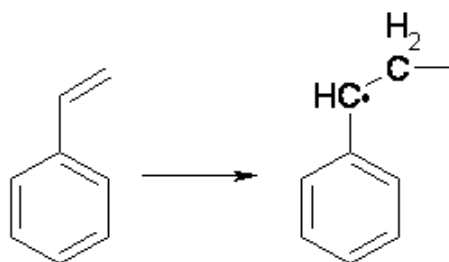


Cette catégorie d'amorceur est très importante.

c) Amorceurs de type radiations ionisantes.

Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X, γ et α .

Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage.



L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

d) Conditions d'utilisation de l'amorceur.

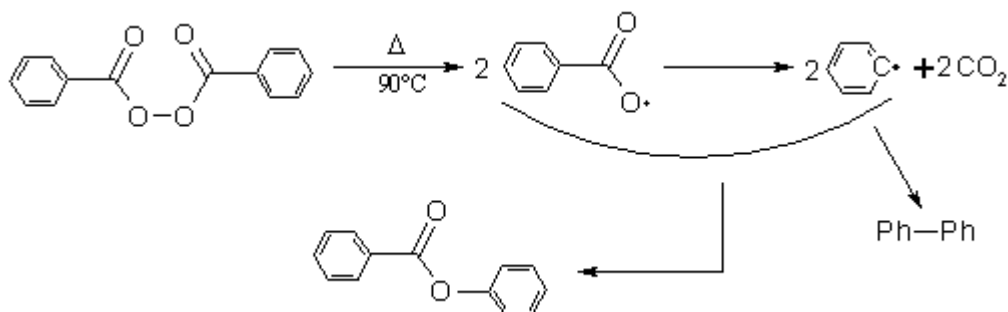
Dans une réaction, la concentration en amorceur est de 10^{-6} à 10^{-8} mol L⁻¹ de radical pour 0,5 à 10 mol L⁻¹ de monomère.

Quand on polymérise en masse, on utilise une convention propre au calcul de polymérisation. On parle alors de concentration d'un monomère même si celui-ci est en masse. Ainsi, si on part de 0,5 L de styrène, on va pouvoir calculer sa masse grâce à sa densité ($m = d \times V$). De

cette masse, on va pouvoir en tirer le nombre de moles grâce à la masse molaire ($n = \frac{m}{M}$). On

obtient alors la concentration du styrène ($C = \frac{n}{V}$).

Un amorceur n'est jamais efficace à 100%. En effet, la recombinaison des radicaux diminue l'efficacité réelle de l'amorceur.



Ainsi, seule une fraction de l'amorceur est efficace. Appelons cette fraction f .

Si la réaction est efficace à 100%, $f=1$. Dans la réalité, 30 à 80% de l'amorceur est efficace donc f appartient à $[0,3 ; 0,8]$. Ce facteur tient compte des pertes par désactivation.

Dans le cas, d'un rayonnement γ , il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

Pour compenser les pertes, on rajoute donc en cours de manipulation de l'amorceur.