

Introduction à la physique des polymères

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Serge Etienne
Laurent David

Introduction à la physique des polymères

Cours et exercices

2^e édition

DUNOD

Illustration de couverture :
Sphérolites de polysulfure de phénylène (PPS) obser-
vés en microscopie optique (lumière polarisée) (D'après
Thèse L. Gonon IMP/UCB Lyon 1).

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2002, 2012
ISBN 978-2-10-058167-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface à la première édition

Il n'est pas original de dire que les trois mots clés de ce livre sont contenus dans son titre : Introduction, Physique et Polymère.

Après deux chapitres présentant la notion de macromolécule, il se divise en six chapitres d'égale importance. Les premiers de ces chapitres traitent des sujets incontournables que sont l'élasticité caoutchoutique, la transition vitreuse, la viscoélasticité, la cristallisation et la fusion. Plus inhabituels sont les deux derniers chapitres sur les propriétés électriques et optiques et surtout sur les interactions polymères-rayonnement.

Enseignants et chercheurs en Physique des Polymères, les deux auteurs, Laurent David et Serge Etienne, maîtrisent aussi bien les notions de physique de base que les techniques expérimentales. Ceci peut expliquer qu'une large part soit faite à ces dernières. Chaque chapitre est abondamment illustré de figures et tableaux. L'approche des relations structures-propriétés est toujours un exercice périlleux, et avec raison les auteurs se contentent de donner aux lecteurs quelques repères des relations possibles entre les structures moléculaires et les caractéristiques physiques des polymères. À la fin de chaque chapitre, les étudiants peuvent tester leurs connaissances à l'aide de quelques exercices.

À une époque où les Polymères s'imposent de plus en plus dans le « grand match » des Matériaux, voilà un livre utile. Il s'adresse aussi bien à des étudiants de physique sortis des premiers cycles et qui souhaitent s'initier aux comportements des macromolécules, qu'à des étudiants chimistes éprouvant le besoin d'approfondir les comportements et propriétés physiques des polymères.

J-P. PASCAULT

Professeur

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Préface à la deuxième édition

La deuxième édition a été mise à jour et augmentée d'un 9^e chapitre traitant des propriétés mécaniques ultimes. Ce chapitre vient en complément des chapitres 2 et 3 qui décrivent le comportement élastique et viscoélastique aux faibles contraintes.

Le style de la première édition est conservé, en particulier :

- les notions générales utiles à la compréhension des phénomènes sont présentées dans chaque chapitre avant de considérer le cas spécifique des matériaux polymères ;
- une série d'exercices revue et augmentée est proposée à la fin de chaque chapitre couvrant l'ensemble des notions essentielles.

Avril 2012
S. ETIENNE et L. DAVID

Table des matières

CHAPITRE 1 • INTRODUCTION AUX MATÉRIAUX POLYMÈRES.	
NOTION DE MACROMOLÉCULE	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure chimique et cohésion des macromolécules	3
1.3 Isomérisation : configurations et conformations	13
1.4 Masse molaire et dimensions caractéristiques des macromolécules	18
1.5 Les domaines de température spécifiques	26
1.6 Classifications des matériaux polymères	26
1.7 Des matériaux naturels qui peuvent être considérés comme des polymères particuliers	30
1.8 Résumé et conclusion	31
EXERCICES	31
BIBLIOGRAPHIE	32
CHAPITRE 2 • COHÉSION À L'ÉTAT SOLIDE ET MODULES ÉLASTIQUES DES POLYMÈRES À L'ÉTAT VITREUX ET À L'ÉTAT CRISTALLIN	35
2.1 Introduction	35
2.2 Nature des forces et potentiel d'interaction	36
2.3 Systèmes isotropes : application aux polymères vitreux	38
2.4 Système anisotrope : application au cas d'un monocristal parfait de polymère	42
2.5 Rôle des paramètres structuraux	48

2.6	Effet de la température	48
2.7	Résumé et conclusions	50
	EXERCICES	50
	BIBLIOGRAPHIE	52
	ANNEXES	53
	CHAPITRE 3 • MODULES D'ÉLASTICITÉ À L'ÉTAT ÉLASTOMÈRE : THÉORIES STATISTIQUE ET MOLÉCULAIRE DE L'ÉLASTICITÉ ENTROPIQUE	57
3.1	Introduction	57
3.2	Aspect thermodynamique et équations d'état	57
3.3	Aspect moléculaire ou théorie statistique élémentaire pour un réseau idéal	61
3.4	Discussion	68
3.5	Comportement non idéal et approche phénoménologique : équation de Mooney-Rivlin	76
3.6	Cristallisation induite par déformation	76
3.7	Matériaux caoutchoucs : aspect historique du développement des élastomères	77
3.8	Résumé et conclusion	78
	EXERCICES	78
	BIBLIOGRAPHIE	84
	ANNEXES	85
	CHAPITRE 4 • LA TRANSITION VITREUSE	87
4.1	Introduction	87
4.2	Considérations générales sur l'état vitreux et la transition vitreuse	87
4.3	Nature de la transition vitreuse et aspects expérimentaux essentiels	92
4.4	Description thermodynamique : paradoxe de Kauzmann et l'entropie excédentaire du verre	97
4.5	Approches théoriques classiques de la transition vitreuse	99
4.6	Rôle des paramètres structuraux	108
4.7	Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse	119
4.8	Résumé et conclusion	122
	EXERCICES	123
	BIBLIOGRAPHIE	124

CHAPITRE 5 • VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE	127
5.1 Introduction	127
5.2 Considérations générales	128
5.3 Interprétation microscopique de la viscoélasticité	129
5.4 Description phénoménologique et schémas équivalents	138
5.5 Fluage et relaxation de contrainte : fonctions complaisance et module	142
5.6 Principe de superposition de Boltzmann : réponse à une excitation quelconque	142
5.7 Spectres des temps caractéristiques	145
5.8 Régime sinusoïdal : modules et complaisances dynamiques dans le domaine fréquentiel	147
5.9 Fonctions et distributions particulières	151
5.10 Relations entre les fonctions de viscoélasticité	153
5.11 Techniques expérimentales	155
5.12 Un cas particulier de phénomène viscoélastique	162
5.13 Résumé et conclusion	163
EXERCICES	164
BIBLIOGRAPHIE	170
CHAPITRE 6 • PHYSIQUE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	173
6.1 Introduction	173
6.2 Morphologie et dimensions caractéristiques	175
6.3 Rappels sur la cristallisation à partir de l'état liquide	180
6.4 Cristallisation des matériaux macromoléculaires	189
6.5 Fusion des polymères semi-cristallins	198
6.6 Détermination du taux de cristallinité. Techniques d'étude de la morphologie	200
6.7 Quelques propriétés observées par mesures dynamiques	205
6.8 Transcristallinité	208
6.9 Effet des fortes déformations et textures de déformation	209
6.10 Paramètres structuraux et facteurs déterminant la température de fusion	210
6.11 Résumé et conclusion	214
EXERCICES	214
BIBLIOGRAPHIE	219

CHAPITRE 7 • PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES	221
7.1 Introduction	221
7.2 Les diélectriques parfaits : considérations générales	223
7.3 La relaxation diélectrique	232
7.4 Les polymères comme milieux diélectriques	238
7.5 Quelques comportements spécifiques	244
7.6 Propriétés optiques des polymères	249
7.7 Méthodes de mesure des propriétés électriques	254
7.8 Méthodes de mesure des propriétés optiques	256
7.9 Résumé et conclusion	257
EXERCICES	257
BIBLIOGRAPHIE	260
CHAPITRE 8 • DIFFRACTION, DIFFUSION ET ABSORPTION DE RAYONNEMENT PAR LES POLYMÈRES : APPLICATION À LA CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	263
8.1 Introduction	263
8.2 Spectroscopies d'absorption	264
8.3 Diffusion non élastique	271
8.4 Diffusion élastique de rayonnement	276
8.5 Résumé et conclusions	293
EXERCICES	293
BIBLIOGRAPHIE	294
CHAPITRE 9 • PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ULTIMES DES MATÉRIAUX POLYMÈRES À L'ÉTAT SOLIDE	297
9.1 Introduction	297
9.2 Plasticité des Polymères	298
9.3 Rupture des Polymères	315
9.4 Résumé et conclusion	342
EXERCICES	343
BIBLIOGRAPHIE	347

ANNEXES	351
Quelques Constantes Physiques Fondamentales	352
Système d'unités SI	353
Liste des symboles	356
INDEX	365

N.B. Les solutions des exercices ainsi que des compléments sont accessibles sur le site Internet :
<http://etienne.eeigm.eu>

Chapitre 1

Introduction aux matériaux polymères. Notion de macromolécule

1.1 INTRODUCTION

Le mot « polymère » vient du grec « *poly* » signifiant plusieurs et « *meros* » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières.

Le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de Chimie 1953) dans les années 1920. C'est aussi dans les années 1920 que W.H. Carothers de la Compagnie Dupont de Nemours et son équipe ont réalisé la synthèse d'un matériau macromoléculaire : le polyamide. Les premières fibres de polyamide 6-6 ont été élaborées dès 1935 et ont été commercialisées en 1939.

Les polymères en tant que matériau sont connus depuis longtemps : par exemple, l'emploi du caoutchouc naturel donné par l'hévéa est pratiqué depuis plus de cent ans (vulcanisation au soufre mise au point par Goodyear vers 1840). Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique. En outre, une formulation appropriée permet d'élaborer des matériaux possédant des propriétés spécifiques. Citons trois exemples. Le premier exemple est le poly (tétrafluoroéthylène) (ou PTFE appelé souvent « Téflon », du nom commercial donné par Dupont de Nemours)

utilisé pour son faible coefficient de frottement, ses propriétés de non adhésion, sa résistance aux hautes températures, ses propriétés diélectriques exceptionnelles et sa remarquable inertie chimique. Le deuxième exemple est le poly(méthacrylate de méthyle) (ou PMMA, appelé souvent « Plexiglas » du nom commercial donné par la firme Röhm), utilisé pour ses bonnes propriétés optiques et mécaniques comme hublot en aéronautique. Le troisième exemple est le poly(aryl éther éther cétone) (ou PEEK, appelé aussi « Victrex », d'après la dénomination commerciale donnée par ICI), polymère semi-cristallin thermostable employé dans les composites à fibres de carbone, en particulier pour l'aéronautique.

Il faut noter qu'il existe des polymères à propriétés ou fonctions particulières comme les polymères ferroélectriques ou piézoélectriques. Un exemple est donné par les copolymères à base poly (fluorure de vinylidène) (ou PVDF), tel le PVDF : PTrFE, utilisé comme transducteur d'ondes ultrasonores) et qu'un effort est fait actuellement en direction de polymères à propriétés fonctionnelles comme les polymères conducteurs ou semi-conducteurs, les polymères à cristaux liquides pour l'optique non linéaire et l'optoélectronique, les polymères bioactifs, etc.

Tableau 1.1 Quelques étapes importantes concernant l'histoire du développement des polymères.

Date	Matériau
1839/44	vulcanisation du caoutchouc
1846	nitration de la cellulose
1851	ébonite
1868	celluloïde
1889	fibres de cellulose régénérée
1889	nitrate de cellulose (films photographiques)
1890	fibres rayonne (cuprammonia)
1892	fibres rayonne viscose
1907	résines phénol-formaldéhyde
1907	solutions d'acétate de cellulose
1908	acétate de cellulose (films photographiques)
1910	bakélite (brevet déposé par LH Baekeland)
1912	feuille de cellulose régénérée (cellophane)
1923	peinture à base de nitrate de cellulose (automobiles)
1924	fibres d'acétate de cellulose
1926	polyester alkyd
1927	feuilles de poly(chlorure de vinyle) (PVC)
1927	feuilles et tiges d'acétate de cellulose
1929	élastomère synthétique polysulfure
1929	résines urée formaldéhyde
1931	poly(méthyl méthacrylate) PMMA
1931	élastomère polychloroprène
1935	éthylcellulose
1936	polyacétate de vinyle
1936	polyvinyl butyral (verres de sécurité)
1937	polystyrène (atactique) PS
1937	élastomères copolymères styrène butadiène et styrène acrylonitrile
1938	fibres de nylon 6-6
1939	résines mélamine-formaldéhyde

1940	élastomères isobutylène-isoprène
1941	polyéthylène basse densité
1942	polyesters insaturés
1943	résines fluorocarbonées PTFE (<i>Teflon</i>)
1943	silicones
1943	polyuréthanes
1943	polyamide 6
1947	résines époxy
1948	copolymères acrylonitrile, butadiène, styrène ABS
1950	fibres polyesters
1950	fibres polyacrylonitrile
1955	polyamide 11
1956	poly(oxy méthylène) POM (acétals)
1957	polyéthylène haute densité (linéaire) PEHD
1957	polypropylène PP
1957	polycarbonate PC
1959	élastomères polybutadiène-cis et polyisoprène
1960	élastomères copolymères éthylène propylène
1961	poly(fluorure de vinylidène) PVDF
1962	résines polyimides
1964	ionomères
1965	poly(oxyde de phénylène) PPO
1965	polysulfones
1965	copolymères à blocs styrène butadiène
1965	polyesters pour moulage par injection
1965	polyamide 12 (<i>nylon 12</i>)
1966	films ultra-mince parylène
1970	poly(butylène téréphtalate)
1971	poly(sulfure de phénylène) PPS
1974	polyamides aromatiques ou aramides (<i>fibres Kevlar</i>)
1974	polyaryléther-sulfones
1976	polyesters aromatiques (polyarylates)
1982	poly(aryl éther cétones) (PEEK)
1982	poly(étherimide)s
1983	poly(benzimidazoles)
1984	polymère fluoré <i>Téflon AF</i> [®]
1984	polyesters cristaux liquides thermotropes (LCP)
1986	polystyrène syndiotactique (s-PS)
1990	polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE)
1990	polyamide 4-6 (<i>nylon 4-6</i>)

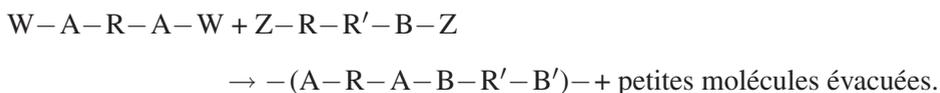
1.2 STRUCTURE CHIMIQUE ET COHÉSION DES MACROMOLÉCULES

Les chaînes macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition. Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules, appelées monomères, lors de l'opération dite de polymérisation (Figure 1.1). La réaction de polymérisation peut être de deux types : la polymérisation par étape (aussi appelée polycondensation ou polyaddition, selon qu'il y a ou pas départ de volatils, respectivement) et la polymérisation en chaînes. Polymérisations par étape et en chaînes sont caractérisées par des cinétiques différentes.

1.2.1 Polymères synthétisés par polycondensation ou polyaddition

Cette polymérisation se produit entre molécules multifonctionnelles. En effet, pour avoir une réaction par étape, il faut que les monomères soient capables de réagir en au moins deux sites. Le nombre de sites s'appelle la fonctionnalité. Les molécules de fonctionnalité 2 conduisent à des macromolécules linéaires. Si la fonctionnalité est supérieure à 2, on obtient un réseau à 3 dimensions.

Dans le cas de la polycondensation, il y a évacuation de petites molécules après réaction. La réaction est schématisée suivant :



Le problème de la stœchiométrie se pose. Ce problème est résolu dans le cas de la polycondensation de l'acide ω -hydroxy carboxylique :

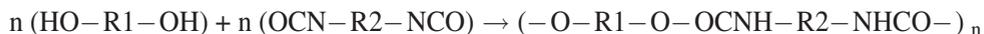


où le dimère formé peut réagir avec un monomère pour former un trimère *etc.* L'élimination des petites molécules formées (l'eau dans le cas ci-dessus) favorise la poursuite de la réaction de polycondensation.

Le contrôle strict de la stœchiométrie n'est pas nécessaire dans le procédé de polymérisation interfaciale. Un exemple est donné par la synthèse du polyamide 6-10 : un film continu de polymère est tiré depuis l'interface de solutions non miscibles de chlorure de sébacoyl et d'hexaméthylène de diamine. La réaction ayant lieu à l'interface est contrôlée par la diffusion, ce qui résout le problème de stœchiométrie.

Un autre exemple de polycondensation est la synthèse du polycarbonate de bis-phénol A (BPA) à partir du BPA et du phosgène. Ici, les molécules évacuées sont de l'acide chlorhydrique (en fait NaCl car on travaille en milieu basique).

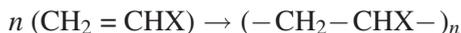
Dans certains cas, la réaction de polymérisation par étape ne donne pas de petites molécules, « sous-produits » de condensation. Un exemple de polyaddition est donné par la synthèse du polyuréthane suivant la réaction :



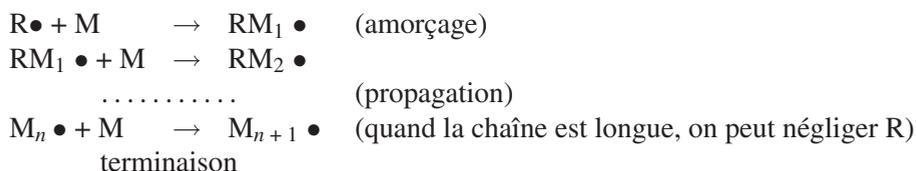
Les polymères usuels obtenus par polymérisation par étape sont les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes *etc.* Les polymères obtenus par polycondensation représentent un faible pourcentage des polymères de synthèse. Notons toutefois que le premier polymère de synthèse a été obtenu par polycondensation. Il s'agit de la « Bakélite », une résine phénolique synthétisée par L.H. Baekeland dès 1907.

1.2.2 Polymères synthétisés par polymérisation en chaîne

Cette réaction diffère de la polymérisation par étape, car elle implique au moins trois processus : l'amorçage, la propagation et enfin une terminaison. Les monomères contiennent des doubles liaisons (il peut y avoir aussi ouverture de cycles). Dans le polymère obtenu, tous les atomes présents dans les monomères avant synthèse se retrouvent dans le produit final. La réaction d'addition pour un poly(vinyle) est schématisée suivant :



L'amorçage est la formation d'un centre actif (à partir d'un radical libre $\text{R}\bullet$), la propagation est l'ajout d'un monomère M sur la chaîne, tandis que la terminaison se produit quand deux chaînes en croissance se combinent ne formant qu'une seule macromolécule et faisant disparaître les centres actifs. Ces processus sont résumés suivant :

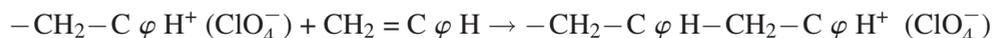


La réaction de transfert peut terminer les chaînes mais un autre centre actif se forme.

On trouve dans ce cas, la polymérisation du polystyrène à partir du styrène, du PMMA à partir du MMA *etc.*

L'amorçage de la réaction peut être de différents types : radicalaire, c'est le cas décrit ci-dessus (les radicaux libres étant souvent créés par dissociation thermique de peroxydes) ou de type ionique. Dans le cas de la polymérisation ionique, on distingue la polymérisation anionique et la polymérisation cationique. La chaîne étant chargée positivement ou négativement, un contre-ion (ci-dessous ClO_4^- ou K^+ , respectivement) assure la neutralité électrique globale.

Un exemple de polymérisation cationique est la polymérisation du styrène :



Les seuls exemples de polymérisation cationique d'intérêt technologique sont la synthèse basse température du caoutchouc « butyle » à partir de l'isobutylène et la polymérisation du tétrahydrofurane (THF) pour donner le poly THF (un prépolymère utilisé pour la synthèse des polyuréthanes).

Dans le cas de la polymérisation anionique, la chaîne est chargée négativement et le contre-ion est positif. La réaction d'amorçage est :



Selon le procédé utilisé, la polymérisation se produira en milieu homogène ou en milieu hétérogène.

La polymérisation en masse (exemple polymérisation radicalaire en masse du MMA) est une polymérisation en milieu homogène. La réaction étant exothermique, des échauffements locaux excessifs difficiles à contrôler peuvent poser des problèmes. Ces problèmes peuvent être résolus par le procédé de polymérisation en milieu hétérogène : c'est la polymérisation en suspension, en émulsion.

1.2.3 Conditions de polymérisation particulières

La réaction de polymérisation peut être favorisée par un champ électrique ou l'exposition à un rayonnement :

- électro polymérisation (exemple : le polypyrrole)
- photopolymérisation (la méthode nécessite la présence d'un photoamorceur).

Pour de plus amples informations sur les procédés de polymérisation, le lecteur se référera à des ouvrages spécialisés cités en références.

Un cas particulier est le dépôt ultra-fin de parylène obtenu après évaporation sous vide et transformation de précurseurs.

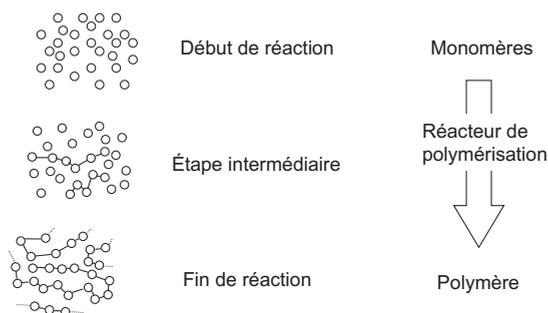


Figure 1.1 Représentation schématique de l'opération de polymérisation.

1.2.4 La structure chimique

La structure chimique de l'**unité de répétition** ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. En effet, la structure chimique conditionne les interactions inter et intramolécules, et par voie de conséquence les propriétés physicochimiques du matériau (par exemple la résistance mécanique, la constante diélectrique, la résistance aux solvants et aux rayonnements etc.) ainsi que les propriétés thermophysiques (par exemple, la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation etc.). En outre, la présence de groupes latéraux encombrants jouent un rôle important au niveau de la mobilité des segments de macromolécules.

Les tableaux 1.2 et 1.3 donnent la structure chimique de quelques polymères usuels et de quelques polymères plus particuliers, respectivement. Les groupes fonctionnels classiquement présents sont rapportés sur la figure 1.2.

Tableau 1.2 Structure chimique de quelques polymères usuels

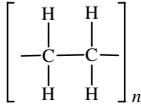
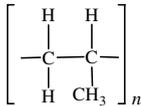
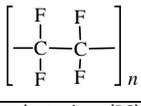
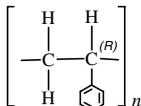
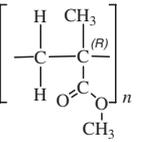
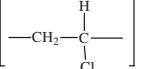
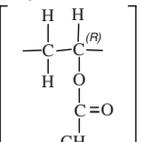
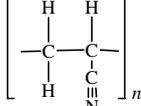
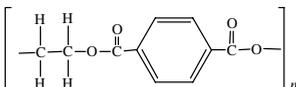
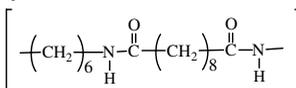
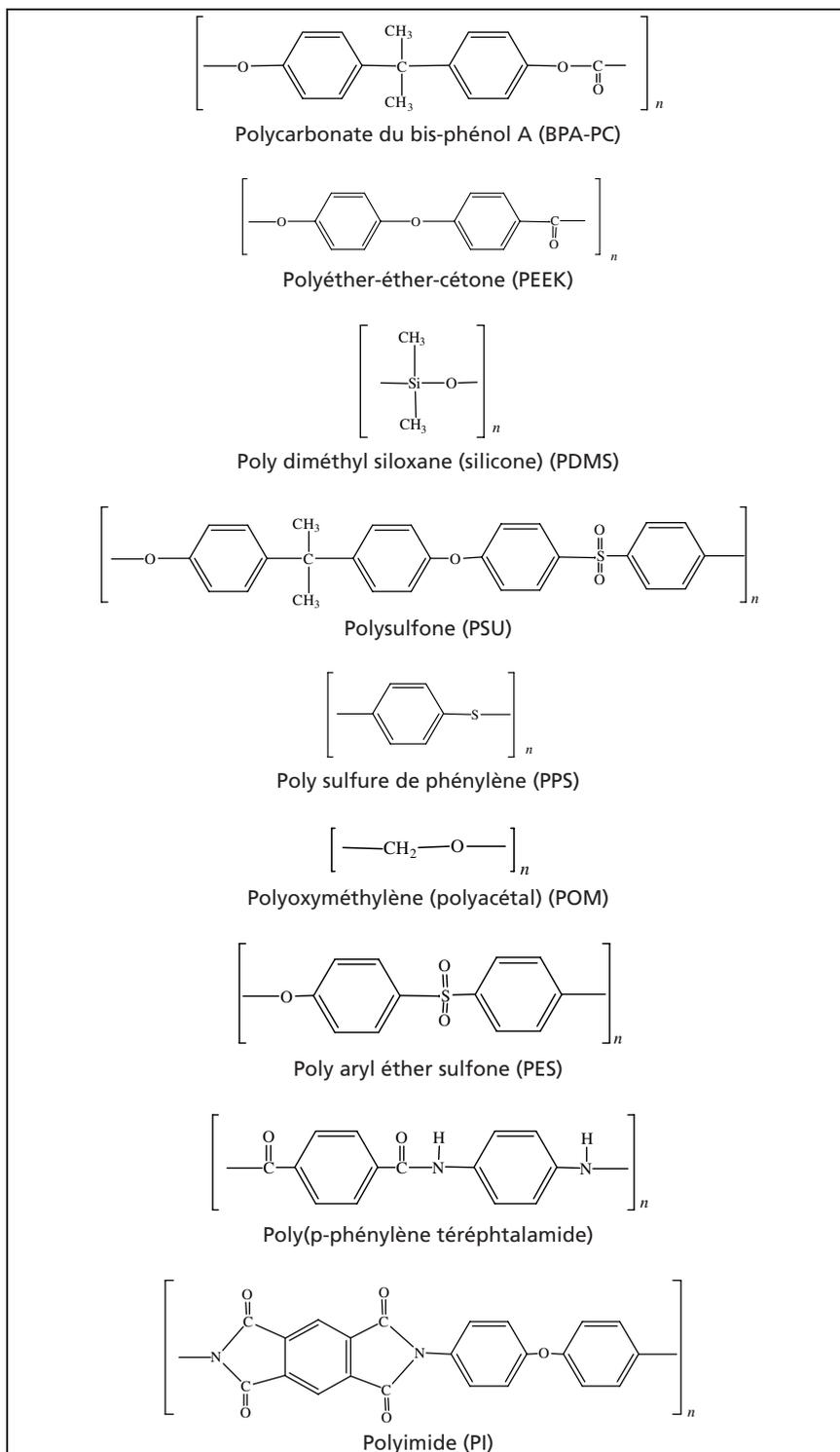
Monomère	Polymère	Applications
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) 	Objets moulés, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) 	Utilisations similaires au PE, plus rigide
tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) 	Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement
styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	polystyrène (PS) 	Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique
méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	poly(méthyle méthacrylate) 	Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS.
chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	poly(chlorure de vinyle) 	Disques « vinyl », canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables...
acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	poly(acétate de vinyle) 	Adhésifs, vernis, chewing-gum...
acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	polyacrylonitrile 	Fibres textiles
éthylène glycol $\text{HOCH}_2=\text{CH}_2\text{OH}$ +acide théraphtalique $\text{CO}_2\text{H}-\Phi-\text{CO}_2\text{H}$	poly(éthylène théraphtalate) 	Fibres textiles, bouteilles en plastique, diélectrique
hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ + acide sébacique $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	nylon 6-10 	Fibres textiles, objets moulés, fibres de renfort pour pneumatiques

Tableau 1.3 Structure chimique de quelques polymères



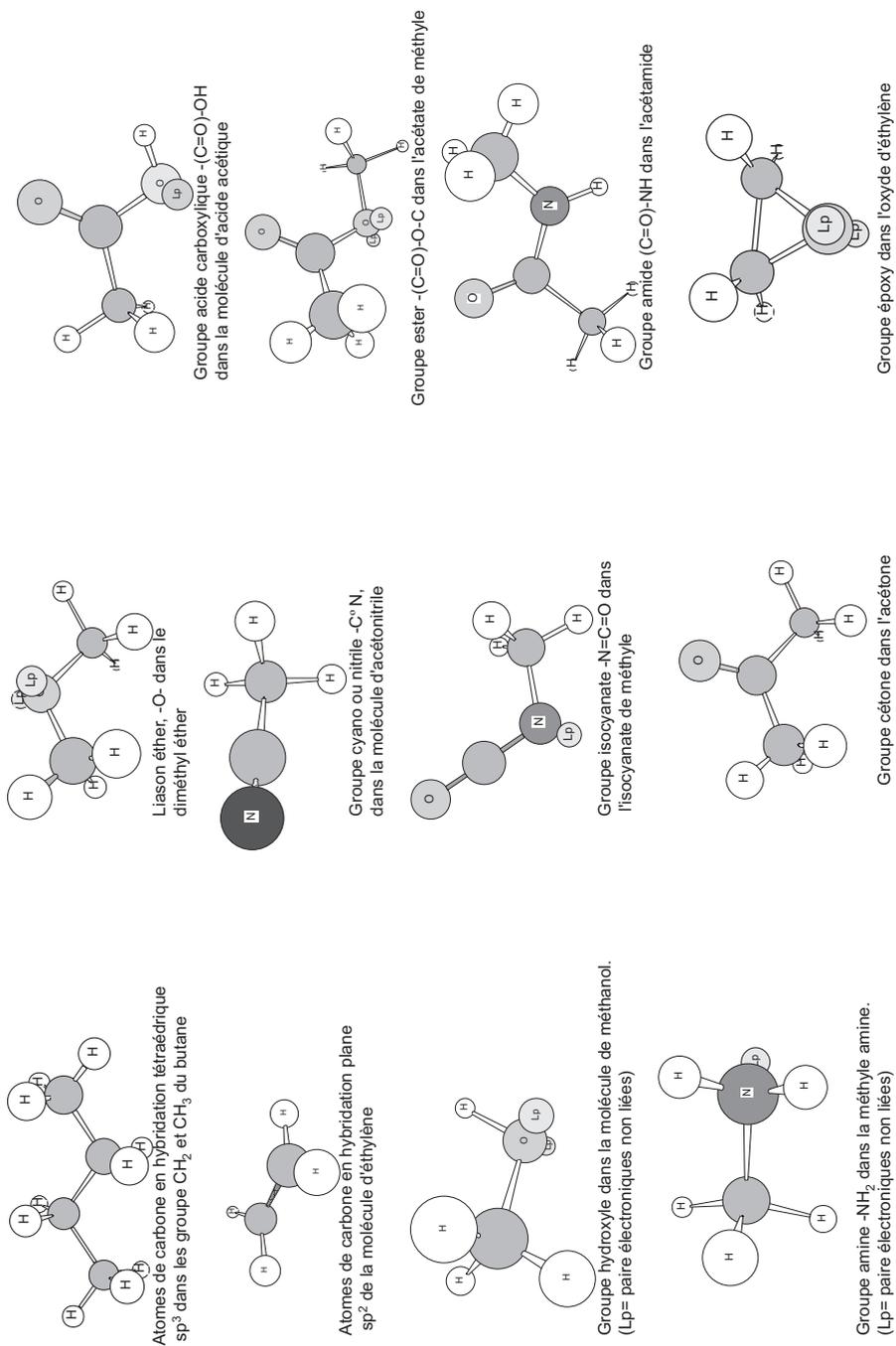


Figure 1.2 Exemples de groupes fonctionnels usuels et liaisons rencontrés dans les systèmes polymères.

1.2.5 Les forces de cohésion

Les forces de cohésion, c'est-à-dire les forces de liaisons entre atomes ou groupes d'atomes, sont déterminées par la structure de l'unité de répétition, c'est-à-dire par les groupes fonctionnels présents sur cette unité. Il faut distinguer les liaisons fortes intramoléculaires et les liaisons faibles interchaînes. Les tableaux 1.4 et 1.5 donnent quelques grandeurs concernant ces liaisons. À l'examen de ces tableaux, il est clair que les liaisons intrachaînes de type covalent ou ionocovalent sont d'un à deux ordres de grandeurs supérieures aux liaisons intermoléculaires. Il en résulte qu'une élévation de température ou l'application de contraintes mécaniques élevées pourra entraîner la destruction des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées. Il est aussi aisé de comprendre que la présence de liaisons hydrogène ou interaction ionique ou dipolaire apportera une cohésion élevée au matériau polymère (voir chapitres transition vitreuse et cristallisation), tandis que les liaisons les plus faibles (mais aussi les plus nombreuses) seront de type van der Waals.

a) Les liaisons fortes intramoléculaires

Les liaisons fortes ont un caractère mixte entre la liaison parfaitement covalente et la liaison parfaitement ionique. Si la liaison est purement covalente, la distribution des charges est symétrique et n'entraîne pas de polarisation permanente de la liaison (ex. : C–H dans le polyéthylène s'approche du type covalent et le motif –CH₂– a un moment dipolaire voisin de zéro). En revanche, le fluor étant fortement électronégatif, le motif –CF₂– a un moment dipolaire élevé (exemple : le poly (fluorure de vinylidène) ou PVDF est un polymère polaire).

Les liaisons de type polaire ou semipolaire apparaissent donc si un dipôle est créé quand deux atomes liés se comportent l'un comme un accepteur et l'autre comme un donneur d'électrons. Ce type de liaison se manifeste notamment dans les groupements azotés, mais aussi dans les groupements sulfones (–SO₂–), nitrile (–C≡N), etc.

Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes et dirigées et sont souvent décrites par des potentiels de Morse. La distorsion des angles de valence et des distances entre atomes premiers voisins demandent des énergies importantes. Comme nous le verrons par la suite, si des liaisons de type covalent sont sollicitées (mécaniquement ou thermiquement), on doit s'attendre à des modules élastiques élevés et des coefficients de dilatation thermique faibles.

b) Les liaisons faibles interchaînes

Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons faibles. Elles peuvent être de type « pont hydrogène », de type ionique ou dipolaire ou bien encore de type van der Waals.

Les liaisons hydrogène jouent un rôle particulièrement important dans la cohésion intermoléculaire de composés macromoléculaires, par exemple les polyamides, les polyuréthanes, la cellulose et les protéines.

Tableau 1.4 Paramètres de liaisons

Type de liaison	Distance interatomique (nm)	Énergie de dissociation kcal/mol
liaison covalente	0,1 - 0,2	40 - 200
liaison hydrogène	0,2 - 0,3	3 - 7
interaction dipolaire	0,2 - 0,3	1,5 - 3
van der Waals	0,3 - 0,5	0,5 - 2
ionique	0,2 - 0,3	10 - 20
<i>d'après N. Platzter (1969) et M.L. Miller (1966)</i>		
exemples de ponts hydrogène :		
pont	distance en nm	
F—H...F	0,225-0,250	
O—H...O	0,254-0,287	
N—H...O	0,276-0,300	
N—H...N	0,265-0,310	
<i>d'après G. Champetier (1972)</i>		

Tableau 1.5 Énergies de formation, multiplicité et longueurs de quelques liaisons covalentes et ionocovalentes

Liaison	Multiplicité	Longueur (nm)	Énergie (kJ/mol)	Référence
C—C	1	0,154	346	a
C=C	2	0,134	602	a
C≡C	3	0,120	835	a
C,C aromatique		0,140	501	b
C—H	1	0,109	411	a
H—H	1	0,074	432	a
C—F	1	0,135	485	a
C—Cl	1	0,177	427	a
C—Br	1	0,194	285	a
C—I	1	0,186		b
C—N	1	0,146		b
C≡N	3	0,115	890	b
C=O	2	0,120	799	a
C—O	1	0,143	358	a
C—S	1	0,181	280	b
C=S	2	0,158		b
N—H	1	0,102	418	b
O=O	2	0,121	494	a
O—O	1	0,148	142	a
O—C	1	0,143	358	a
O—H	1	0,096	459	a
Si—Si	1	0,235	222	a
Si—O	1	0,166	452	a
Si—H	1	0,148	318	a
Si—C	1	0,184	318	a
N≡N	3	0,110	942	a
N—H	1	0,101	386	a
<i>d'après :</i>				
a) J.E. Huheey 1978				
b) G. Champetier 1972				

Ce type de liaison s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif A et un autre atome fortement électronégatif B lui-même lié à un atome C et résulte de l'interaction entre le dipôle AH et le dipôle BC suivant le schéma :



Le faible rayon de l'atome d'hydrogène favorise la proximité des atomes A et B, comme cela se constate dans le tableau 1.4.

Les forces de van der Waals [Pannetier (1966), Israelachvili (1991)] s'exercent de manière générale entre molécules non ionisées et non associées par liaisons hydrogènes. Le potentiel d'interaction est représenté par la fonction :

$$U(r) = \frac{C}{r^{12}} - \frac{D}{r^6} \quad (1-1)$$

Dans un solide dit « solide de van der Waals », le potentiel d'interaction $U(r)$ entre deux particules séparées par la distance r est de type Lennard-Jones (Équation 1-1). Ce potentiel comprend un terme d'attraction en r^{-6} provenant de forces de van der Waals et un terme de répulsion en r^{-12} dont l'origine provient de l'interpénétration des nuages électroniques (principe d'exclusion de Pauli).

Les forces d'attraction peuvent être classées en trois groupes :

- les liaisons polaires ou de Keesom (interactions entre dipôles permanents) avec :

$$D = \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT}$$

- les interactions de Debye (interaction dipôle permanent et dipôle induit) avec :

$$D = 2\alpha\mu^2$$

- les forces de dispersion ou de London (interaction dipôle non permanent et dipôle induit) avec :

$$D = \frac{3}{4} I\alpha^2$$

où μ , α et I sont le moment dipolaire, la polarisabilité et le potentiel d'ionisation, respectivement.

L'ensemble de ces trois types d'interaction constitue les forces de van der Waals. Ces interactions interchaînes sont les plus faibles, mais jouent un rôle important car ce sont les plus nombreuses : c'est ainsi que les petites molécules telles que le butane, le propane etc. se présentent à l'état gazeux ou liquide, alors que les macromolécules de structure chimique comparable sont des solides. Dans l'exemple du polyéthylène, les forces de London sont responsables d'une énergie d'attraction voisine de 10 kJ/mol pour une unité de répétition ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Si une chaîne de polyéthylène a une masse molaire égale à 2 800 g, le terme d'attraction est égal à 1 000 kJ/mol pour cette chaîne, c'est-à-dire très supérieure à une énergie de type covalent.

Pour des interactions de type « pont hydrogène », le terme d'attraction est plus fort et varie en $(1/r^2)$. Tandis que pour des interactions de type « électrostatique », le terme d'attraction varie en $(1/r)$ s'il s'agit de charges, en $(1/r^2)$ s'il s'agit d'une charge et d'un dipôle, en $(1/r^3)$ s'il s'agit de deux dipôles fixes etc.

Les différentes natures de liaison rencontrées dans les polymères sont schématisées sur la figure 1.3.

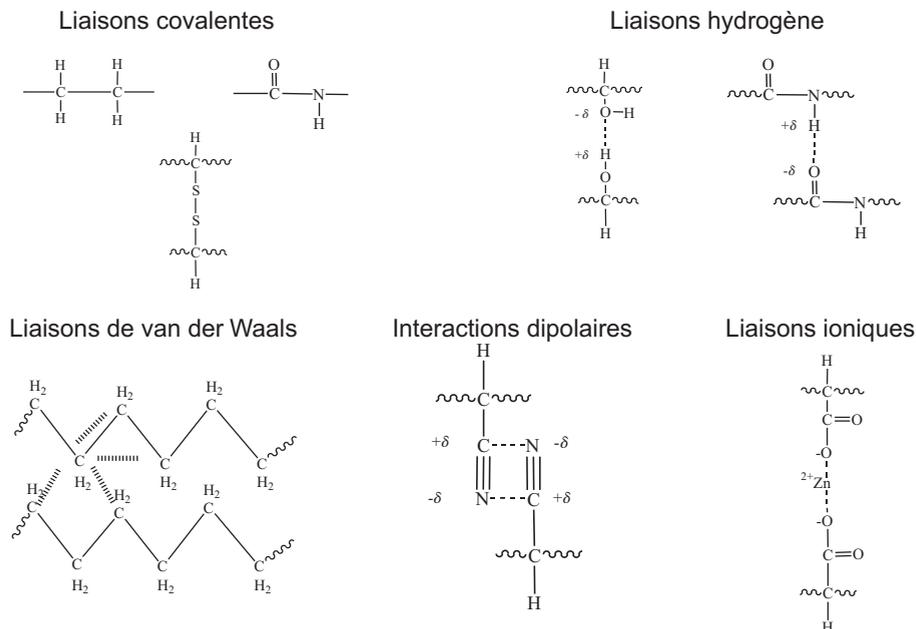


Figure 1.3 Différents types de liaisons (intramoléculaires fortes et intermoléculaires faibles) rencontrés dans les polymères.

1.3 ISOMÉRIE : CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS

Deux isomères sont deux macromolécules dont la composition atomique est identique, mais dont les liaisons entre atomes sont différentes. Tout d'abord, définissons les termes configurations et conformations. Deux isomères de configuration diffèrent par les liaisons fortes (et faibles) tandis que deux isomères de conformation diffèrent seulement par des liaisons faibles. Par conséquent, un changement de configuration nécessite la rupture de liaisons fortes (exemple : isométrie de tacticité, d'enchaînement, ou structural qui sont déterminés au moment de la synthèse), contrairement au passage d'une conformation vers une autre (un exemple est la transition *trans-trans* vers *trans-gauche*).

1.3.1 Isométrie de séquence ou d'enchaînement

Cette question se pose dans le cas de motifs non symétriques. Selon les conditions de polymérisation, les unités peuvent s'assembler régulièrement tête-queue ou bien former des défauts d'enchaînement tête-tête ou queue-queue. La proportion de ces défauts conditionnera la morphologie cristalline. La figure 1.4 présente l'exemple du poly (fluorure de vinylidène) ou PVDF. La proportion de tels défauts est de l'ordre de 0 à 10 % dans le cas du PVDF [Gasmi, 1996].

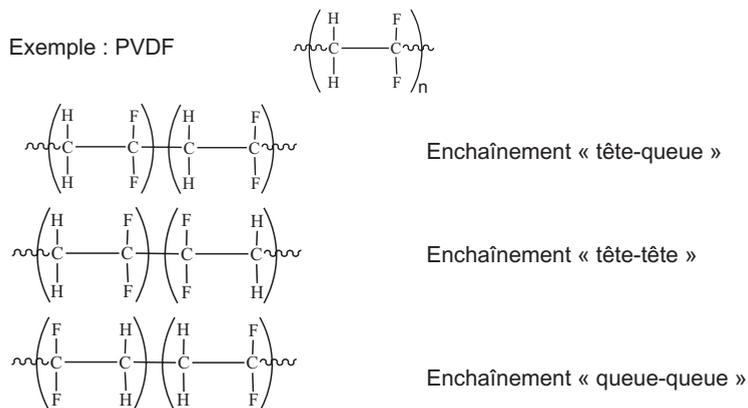


Figure 1.4 Isomérisie de séquence ou d'enchaînement : exemple du PVDF.

1.3.2 Isomérisie de structure

Cette isomérisie se rencontre dans le cas de liaison diène comme indiqué sur la figure 1.5. Il entraînera des enchaînements de type *trans* ou de type *cis*, associés à des degrés de liberté macromoléculaires accessibles différents. En effet, une macromolécule ne comportant que des configurations *trans* est peu déformable et donc plus rigide.

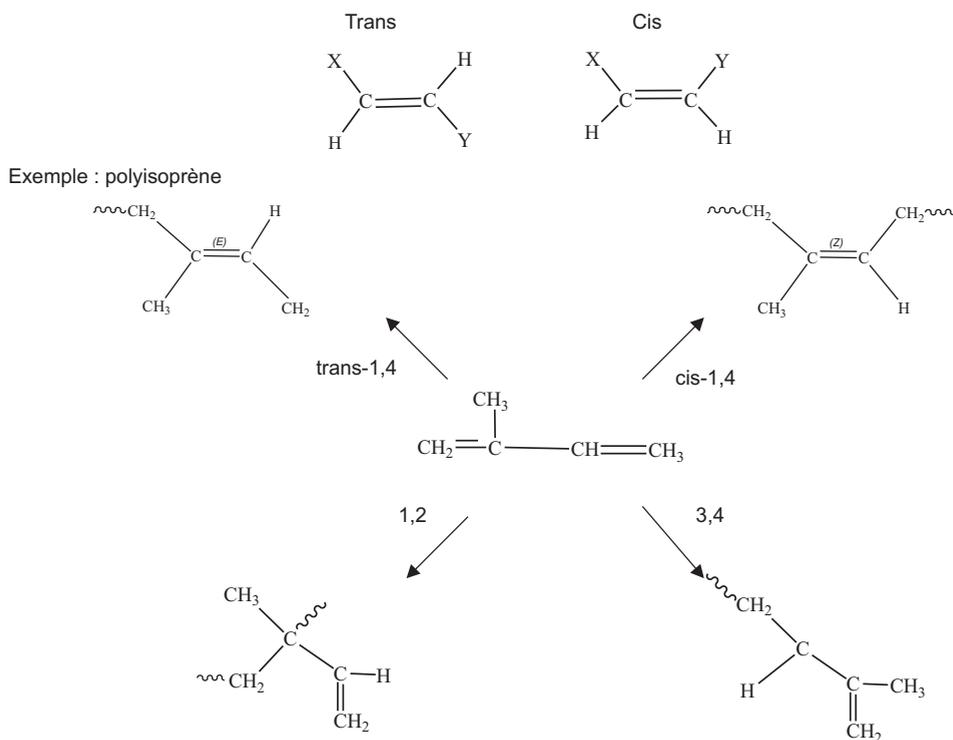


Figure 1.5 Isomérisie de structure : exemple du polyisoprène.

1.3.3 Tacticité et configurations stéréochimiques

Le problème de tacticité se pose dans le cas de polymères formés à partir de monomères de type vinyle, présentant un carbone asymétrique (Figure 1.6).

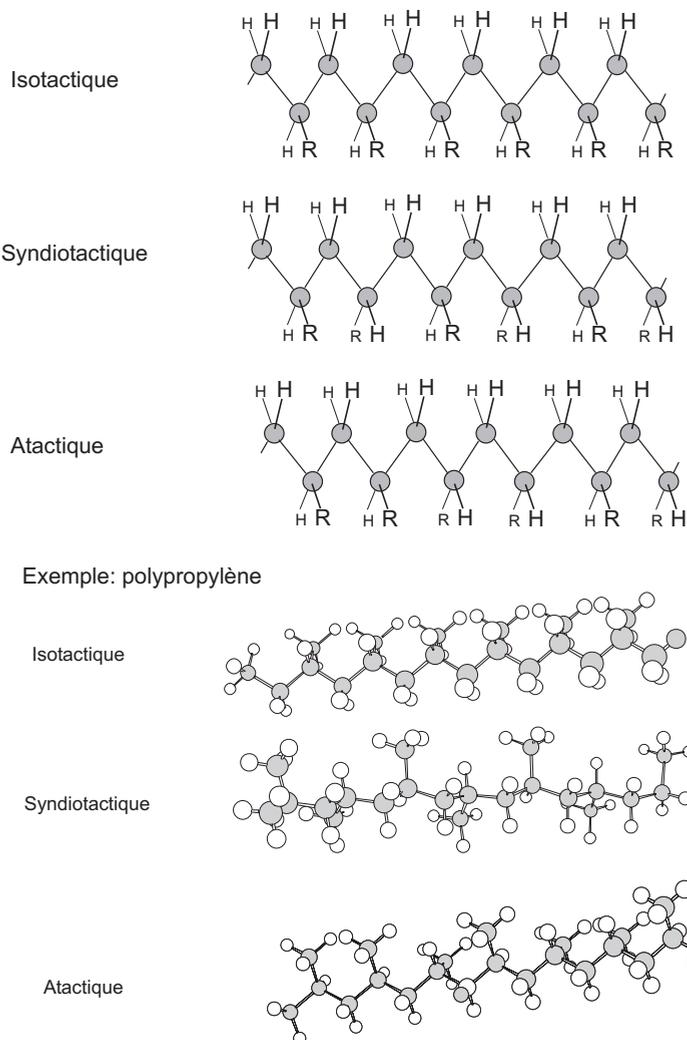


Figure 1.6 Tacticité, configurations stéréochimiques : exemple du polypropylène.

Si l'assemblage est régulier, le polymère sera de type isotactique ou syndiotactique. Si l'assemblage est aléatoire, le polymère sera atactique. La conséquence est que, dans ce dernier cas, le manque de régularité rend la cristallisation impossible ou très difficile et le polymère se présentera sous forme amorphe (ce qui peut être intéressant pour la qualité optique, mais ne favorisant pas les propriétés mécaniques). La figure 1.6 montre l'exemple du polypropylène. Si tous les groupements latéraux

–CH₃ sont du même côté du plan défini par la conformation « zig-zag » du squelette de la chaîne, il s'agit du polypropylène isotactique (i-PP). Si les groupements latéraux sont alternativement de chaque côté du plan, c'est le polypropylène syndiotactique (s-PP). S'il n'y a pas de régularité, il s'agit du polypropylène atactique.

La tacticité peut être contrôlée dans une certaine mesure par les conditions de polymérisation (catalyseur etc.) comme cela est illustré sur la figure 1.7 pour le cas du polypropylène. On peut également obtenir du polystyrène syndiotactique (s-PS) dont la structure semi-cristalline apporte des propriétés physiques intéressantes : température de fusion élevée (270 °C) associée à une vitesse de cristallisation élevée en comparaison avec le polystyrène isotactique (i-PS) [N. Ishihara 1995]. À cause de sa vitesse de cristallisation très lente, le polystyrène isotactique ne présente pas d'intérêt technologique par rapport au polystyrène atactique.

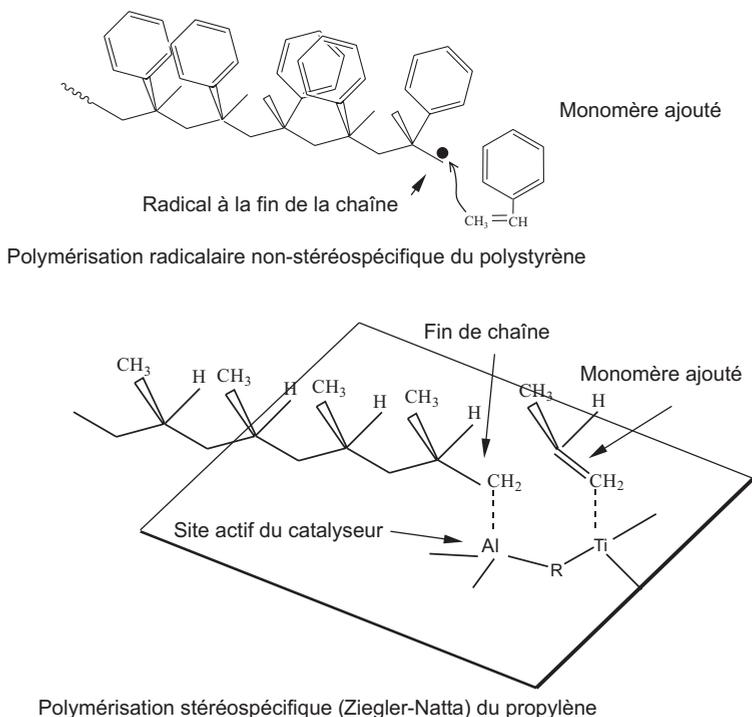


Figure 1.7 Exemples de condition de polymérisation : polymérisation non stéréospécifique conduisant au polystyrène atactique polymérisation stéréospécifique conduisant au polypropylène isotactique.

Il est courant d'appliquer les termes « méso » et « racémique » aux paires adjacentes d'atomes de carbone asymétriques dans les polymères de type vinyle. Une telle paire est appelée « diade ». Selon cette terminologie, un polymère isotactique ne comprend que des séquences de type « méso », soit : « ... mmmm... », et un polymère syndiotactique ne comprend que des séquences de type « racémique », soit : « ... rrrrrr... ». Un polymère atactique est un mélange, soit : « ... rmmrrm... ». La