

Chapitre 1. Structures et propriété

physico-chimiques des polymères

Un peu d'histoire :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brigau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans.

1.1 Définition

Macromolécule: Molécule de masse moléculaire élevée constituée de monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Polymère : substance constituée de macromolécules. Découverts au 19^{ième} siècle, leur utilisation et fabrication n'ont explosé qu'au 20^{ième} siècle.

1.2 Classification leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

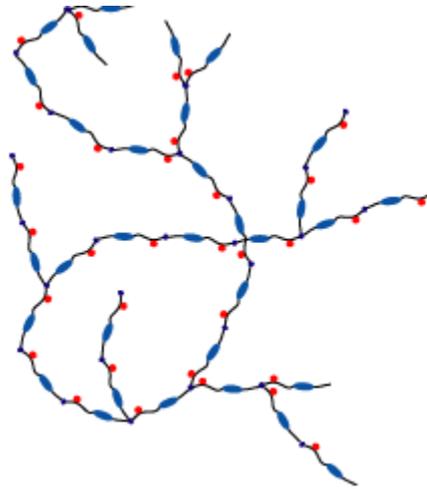
A) Les thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage.

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.



Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

B) Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...).

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

C) Les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

D) Les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

- une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple.

1.3. Structure des polymères

1.3.1. Unité de répétition

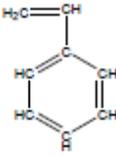
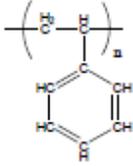
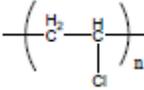
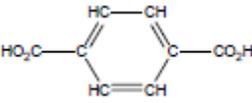
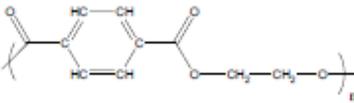
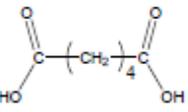
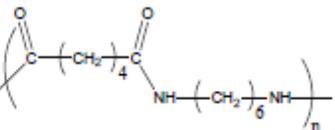
On distingue :

Les homopolymères qui ne comportent qu'un seul monomère: AAAAAAA .

Les copolymères qui comportent au moins 2 monomères AAABAABAAAA.

1.3.2. Présentation des différents polymères et monomères

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

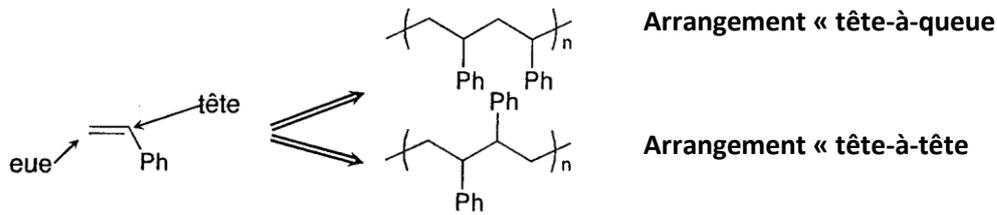
	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide :  Diol ou dialcool : $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale
	2 monomères : un		
Polyamide Exemple : Nylon 6,6	diacide et une diamine Diacide :  Diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$		Fibres textile Corde de guitare

1.4. Structure moléculaire

1.4.1 Cas des homopolymères

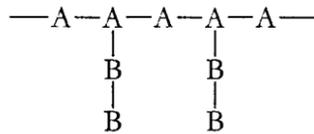
Lorsque l'on a un monomère dissymétrique, on peut imaginer 2 types de polymères, isomère de position:

Enchaînement tête-à-queue ou tête-à-tête d'un polymère vinylique:



1.4.2 Cas des copolymères Ph

- copolymères statistiques -A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-A-A-B-A-B-A poly(A-stat-B)
- copolymères alternés: -(A-B)- poly(A-alt-B)
- copolymères séquencés: (AAAABBB) (si les séquences sont très longues, on parle de copolymère cc à bloc »)
- copolymères greffés:



poly(A-greffé-B)

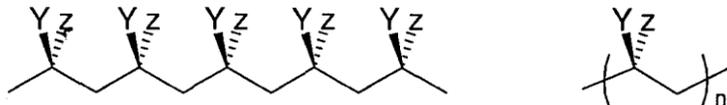
I 5. Structure configurationnelle : tacticité

Stéréorégularité (ou tacticité) d'une macromolécule : régularité d'un point de vue configurationnel (présence d'un atome de carbone asymétrique, ou présence d'une double liaison C=C)

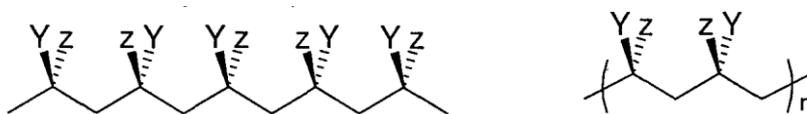
15.1. cas d'atomes de carbone asymétrique sur la chaîne carbonée en zig-zag:

a. polymères stéréoréguliers:

- **Isotactique:** lorsque le groupe R est toujours du même côté de la molécule lorsque la chaîne en zig-zag est représentée décallée anti. Le motif configurationnel correspondant:



- **Syndiotactique :** lorsque la distribution est alternée



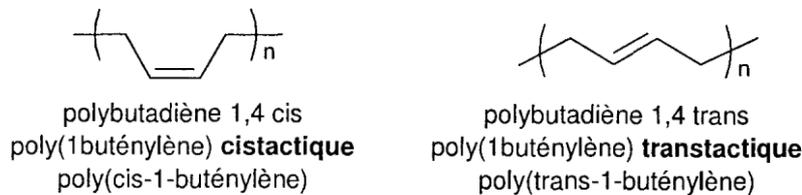
Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

remarque : on applique les règles CIP pour assigner un descripteur stéréochimique aux carbones asymétriques. Le motif configurationnel pour un isotactique sera R pour la moitié de la chaîne et S pour l'autre moitié. Les polymères vinyliques stéréoréguliers n'ont pas d'activité optique (en négligeant les effets de bout de chaîne).

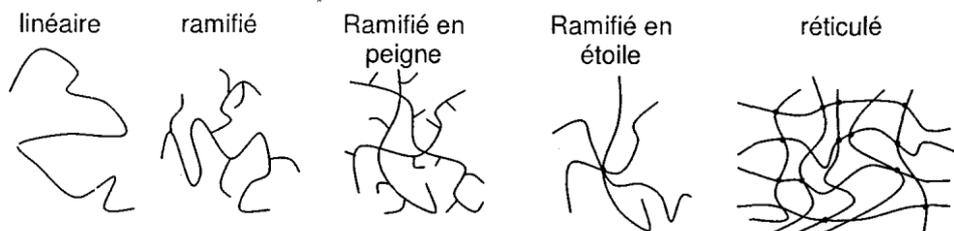
b. Polymère atactique : absence de stéréorégularité.

2- cas d'une double liaison sur la chaîne:

Exemple de la polymérisation 1,4 d'un 1,3-diène (cas du butadiène) motifs configurationnels et différentes dénominations:



I.6. Structure Spatiale :



(les points marquent ici une liaison chimique entre 2 « lignes ».)

- **linéaire** : cas du Pehd ($d = 0,96$), très faiblement ramifié.

- **ramifié** : cas du Pebd ($d = 0,92$) (préparé par procédé radicalaire, P et T élevées)

linéaire : interaction de type VdW entre 2 chaînes Réticulé : véritable réseau tridimensionnel, avec liaisons covalentes.

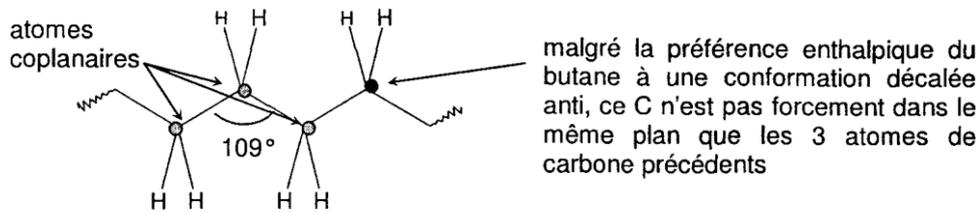
1.7. Conformation d'un polymère dans e vide

Nous parlerons ici d'une macromolécule linéaire, en allant de la stéréochimie du motif (localement connue) à celle de la macromolécule, statistiquement connue :

1. conformation locale autour du motif:

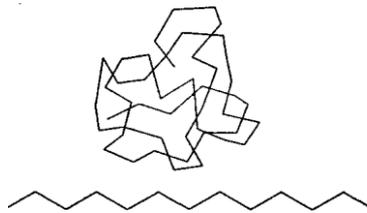
Exemple: motif du polyéthylène : angle valenciel C-C-C de l'ordre de 109° pour tous les angles C-C-C.

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères



2. notion de «pelote statistique »:

Cette possibilité de prendre plusieurs valeurs de l'angle dièdre C- C-C-C permet à une macromolécule linéaire de se replier sur elle même en « pelote »



Ce repliement d'une macromolécule isolée dans le vide ou en solution très diluée dans un mauvais solvant est en fait une nécessité entropique: la molécule se replie de manière à ne pas respecter « l'ordre » associé à une conformation en « zigzag »

La molécule isolée dans le vide adopte ainsi une conformation dite en « pelote statistique » associée à un rayon moyen (la pelote statistique peut être considérée comme inscrite dans une « sphère »).

3. Notion de volume libre:

De plus, le volume total occupé par la macromolécule ne se limite pas à la somme des volumes occupés par ses atomes constitutifs (que l'on peut qualifier de « volume propre », mais comporte aussi un volume non occupé (du fait de certaines occupations de l'espace impossibles à cause des angles valencielles, ...) appelé « **volume libre** ».



2. Etat physique des polymères linéaires

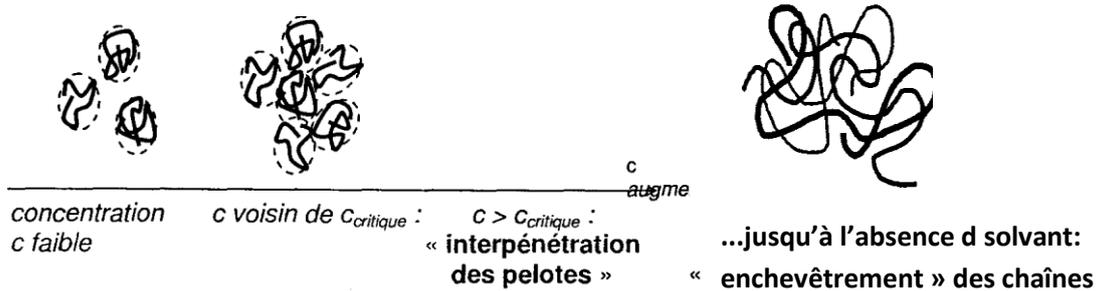
Les différents types de polymères sont définis en fonction de leurs propriétés physiques.

2.1. Liaisons intermoléculaires

Effet de la concentration sur la conformation des polymères:

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

On schématise l'effet d'une augmentation de la concentration de la manière suivante, en utilisant le vocabulaire proposé.



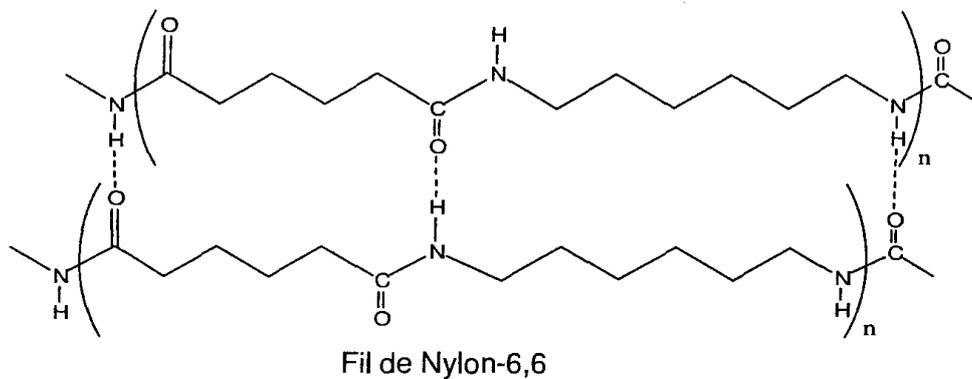
Il s'agit d'un enchevêtrement de polymères liés entre eux par des liaisons intermoléculaires qui sont principalement de type VdW ..' ,(Keesom, Debye, London).

Bien que ce soient des liaisons faibles, elles deviennent importantes car elles interviennent sur de grandes longueurs.

Ces interactions sont très fortes dans le cas de polymères linéaires stéréo réguliers, car les chaînes peuvent se rapprocher sans gêne stérique. Les interactions deviennent alors très fortes à courte distance. On parle alors de liaisons pontales.

Ces interactions s'affaiblissent dans le cas de ramifications.

Elles peuvent être de type 'H surtout dans le cas de polyamides :



2.2. Solubilité et gonflement:

On parlera ici macromolécules linéaires, ou assez faiblement réticulées (des thermoplastiques et des élastomères).

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

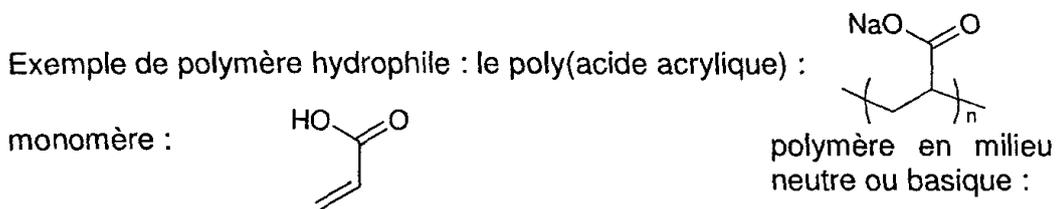
Les interactions solvant-polymères sont		
	autant voire plus favorables que polymère-polymère :	peu favorables
<i>en partant d'une pelote statistique</i> 	les segments de chaîne s'écartent : « gonflement » de la pelote. 	faible gonflement 
<i>en partant d'un enchevêtrement :</i>	si le polymère est linéaire : Les chaînes s'écartent les unes des autres jusqu'à solubilisation totale (indépendance des chaînes solubilisées) Si le polymère est faiblement réticulé : gonflement du réseau jusqu'à limitation par la réticulation.	

D'une manière générale:

- la solubilité d'une macromolécule s'envisage dans le cas d'un solvant qui établit des interactions semblables (voire plus favorables) à celles entre macromolécules du matériau.
- la solubilité diminue lorsque le degré de polymérisation augmente.
- les thermodurcissables de degré de polymérisation élevé ne sont quasiment pas solubles

Exemples de matériaux polymères organiques prévus pour « gonfler » et en particulier retenir l'eau:

Les hydrogels (polymères hydrophiles partiellement réticulés)



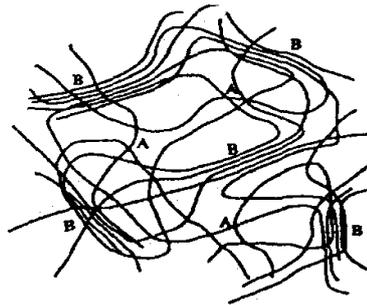
L'eau est un bon solvant qui fait gonfler le matériau : on mesure alors

- la masse d'eau absorbée par unité de masse de polymère utilisé (valeur pouvant aller jusqu'à 500)
- ou le quotient de dilatation Q, rapport du volume du polymère hydraté par le solvant par le volume du polymère avant hydratation.

2.3. Taux de cristallinité

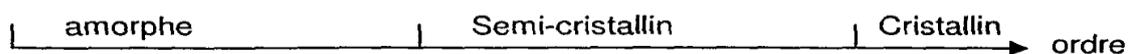
On distingue les polymères

- Amorphe ou vitreux: structure complètement désordonnée due à la faiblesse ou l'absence de liaisons pontales
- Cristallins: qui possède un ordre à longue distance (rare pour un polymère)
- Semi-cristallins : zones amorphes et zones cristallines, appelée cristallites, structure en lamelle.



Le taux de cristallinité $X = (m/m_0) \times 100$

Ce taux de cristallinité va définir les propriétés physiques du polymère.



2.4. Comportement vis-à-vis d'une élévation de T

On distingue 3 types de polymères:

Les thermodurcissables: l'élévation de la température ne provoque pas de fusion, le polymère durcit puis on assiste à une dégradation du polymère : ce sont souvent les polymères réticulés

Les thermoplastiques: l'élévation de la température provoque un ramollissement, le polymère devient alors malléable et peut être moulé. Ce phénomène peut être inversé par abaissement de la température et ainsi répéter un grand nombre de fois sans altération. Ce sont souvent des polymères linéaires ou branchés de faible taille.

Les élastomères : thermoplastiques présentant un comportement caoutchoutique :

- chaînes longues et souples, faiblement réticulé
- absence de cristallinité
- déformation réversible sous l'action mécanique.
- Température de transition vitreuse basse.

2.5. Fusion et transition vitreuse

2.5.1 Fusion

La fusion correspond au passage des chaînes de polymère d'un état cristallin à un état liquide.

Les polymères thermodurcissables

Les polymères thermoplastiques amorphes

Les polymères thermoplastiques semi-cristallins et cristallins

2.5.2 Transition vitreuse

Pour les polymères thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins, il existe une température à partir de laquelle le polymère peut commencer à s'écouler, appelée température de transition vitreuse (Tg). Ceci correspond à la température de passage de l'état vitreux (amorphe) à l'état caoutchoutique.

2.5.3 Résumé

polymère amorphe



Polymère semi-cristallin



Polymère cristallin



2.5.4 Influence de la structure du polymère sur Tg

1. Chaîne principale: Très mobile favorise une Tg faible
Très rigide : favorise une Tg élevé.
2. Substituants latéraux: Lorsque leur nombre augmente : la flexibilité diminue : favorise une Tg élevée. (ex : PE : Tg entre -100 et -80 C; PP : Tg entre -13 et $+5^{\circ}\text{C}$) à nombre de substituant donné: une chaîne latérale très mobile

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

favorise une Tg faible. (ex: PP: Tg entre -13 et +5 C; PS : Tg entre 95 et 100°C)

3. Ajout de plastifiant : diminue Tg.
4. Interactions dipôle-dipôle (présence d'hétéroatomes), liaison hydrogène: l'augmentation de ces interactions augmente la cohésion du matériau, et diminue la flexibilité des chaînes : favorise une augmentation de Tg. (ex: PE : Tg -100°C ; (O-CH₂-CH₂-): -83°C ; (O-CH₂-): -50°C (la polarité augmente par une présence accrue d'hétéroatome).
5. Tacticité : l'effet dépend du polymère (effet quasi nul sur le polystyrène)
6. Les chaînes courtes favorisent un abaissement de Tg
7. Copolymère statistique : Tg (poly(A)) < Tg (poly(A stat B)) < Tg (poly(B))
8. Copolymère à bloc: poly(A-bloc-B) possède deux valeurs de température de transition vitreuse, TgA correspondants à la mobilité partielle des zones renfermant A, puis TgB.

Nous allons maintenant nous intéresser à une expérience qui permet de déterminer le Tg.

2.6. Propriétés mécaniques des matériaux polymères

On parlera de:

Résistance à la traction : contrainte longitudinale maximale que le matériau peut subir avant striction (apparition d'un fort rétrécissement du matériau en un point lors d'une elongation, l'apparition d'une striction est souvent signe d'une rupture prochaine du matériau) (on ne parlera pas de cisaillement, torsion, compression).

Rigidité: une grande rigidité : correspond à une faible déformation élastique pour une contrainte élevée.

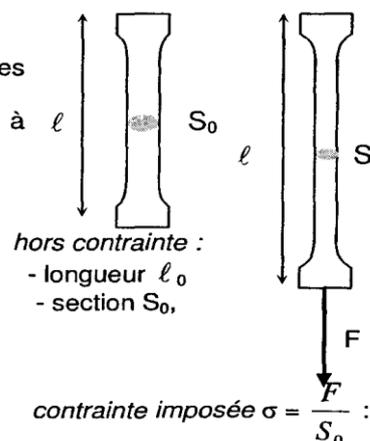
Fragilité : aptitude à se briser à cause de l'énergie fournie lors d'un choc.

Diagrammes de traction :

On étudiera ici uniquement l'effet de contraintes longitudinales (étirements)
Considérons une « éprouvette » du matériau à étudier :

contrainte imposée $\sigma = \frac{F}{S_0}$ en fonction

de l'allongement relatif $\epsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$



Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

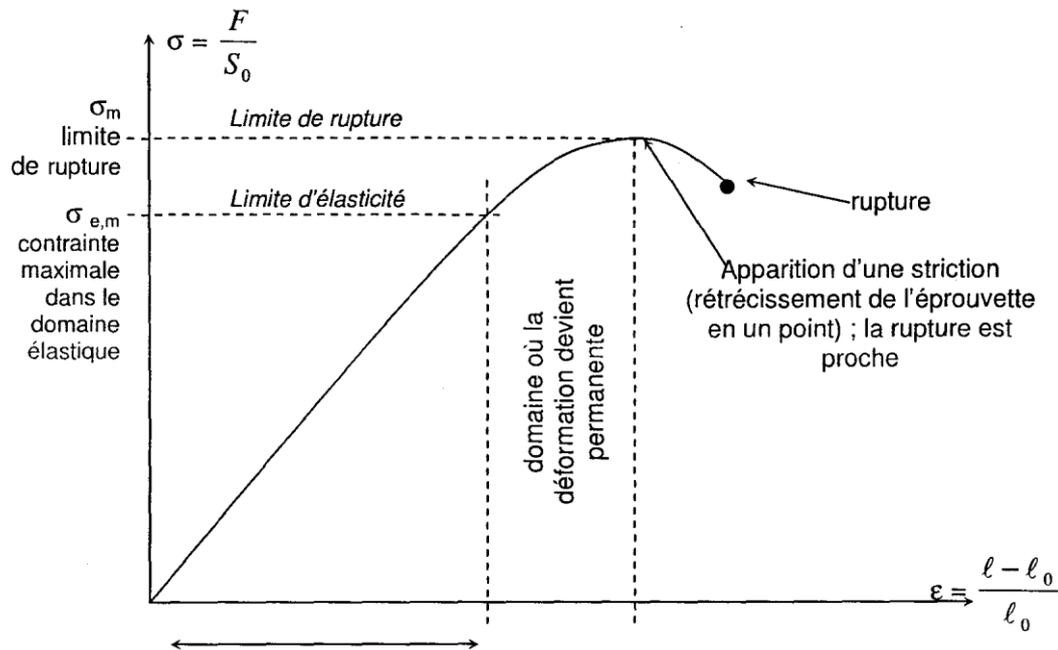
- Longueur $l > l_0$

- Section $S < S_0$

Allongement relatif :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Classiquement on obtient:



Domaine élastique:

Déformation renversible (retour à l'état d'origine si on annule la contrainte)

Linéaire dans le cas des métaux.

On définit le module d'Young E :

$$E = \sigma / \varepsilon \text{ (pente de la portion de droite)}$$

USI : Pa ; usuel : 1MPa=10⁶ Pa.

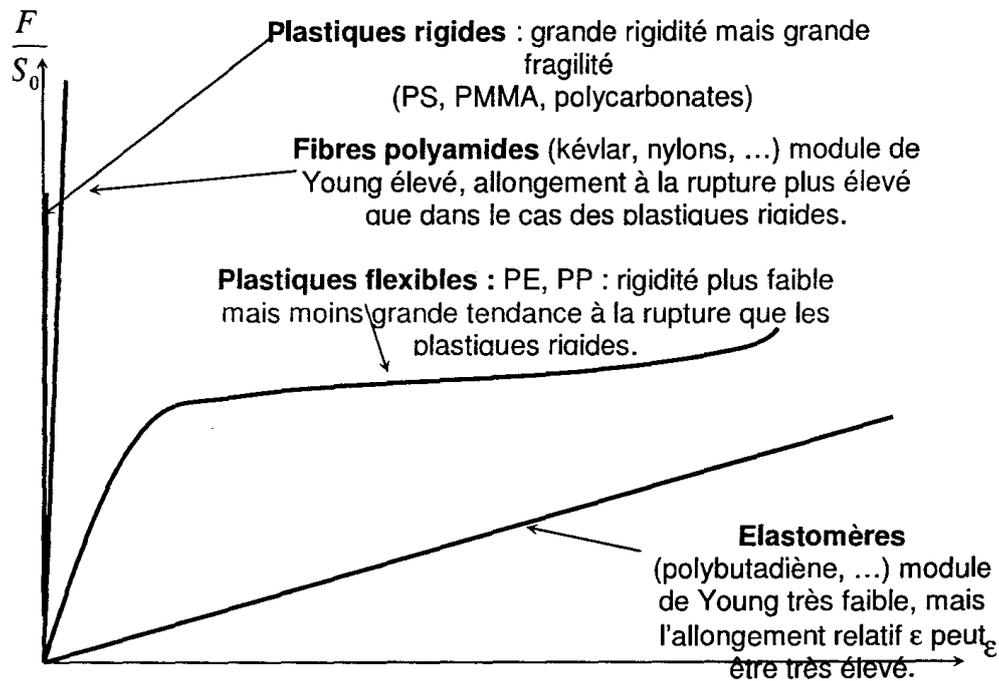
- **La résistance à la traction** est donnée par la valeur maximale de la contrainte avant striction σ_m .

- Une grande **rigidité** correspond à une faible déformation élastique (E élevé ; ε reste faible pour σ élevée)

Dans le cas des matériaux polymères, le module d'Young est une fonction de la température mais aussi du temps d'application de la contrainte.

Traction de différents types de polymères:

Différents comportements des matériaux polymères : Diagramme de traction de différents types de polymères :



Lorsque le taux de cristallinité τ_c augmente:

La dureté (résistance à l'abrasion, à la pénétration) augmente.

Le module de Young augmente, la résistance à la rupture augmente.

La densité augmente.

Mais la fragilité (effet d'un choc) augmente aussi.

Les réticulations apportent une meilleure tenue mécanique en général (meilleur module de Young, la résistance à la rupture augmente).

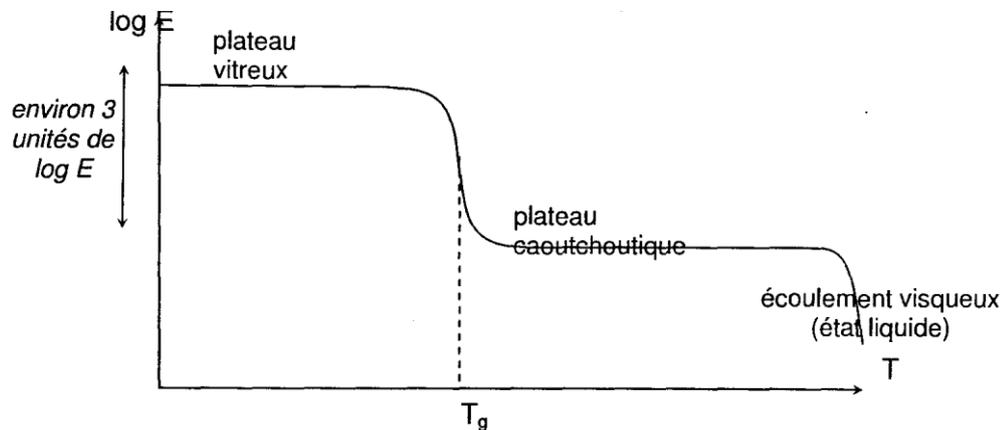
Influence de la température sur le module de Young dans le cas des polymères thermoplastiques : (linéaires ou faiblement réticulés)

Une augmentation de la température permet le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres, par rupture de liaisons intermoléculaires et par utilisation du « volume libre » grâce à l'agitation thermique.

Chapitre 1. Structures et propriété physico-chimiques des polymères

Le module de Young diminue d'un facteur 1000 environ autour de T_g (perte de 3 ordre de grandeur)

a- Allure du graphe $\log(E) = f(T)$ pour un polymère linéaire non cristallin:



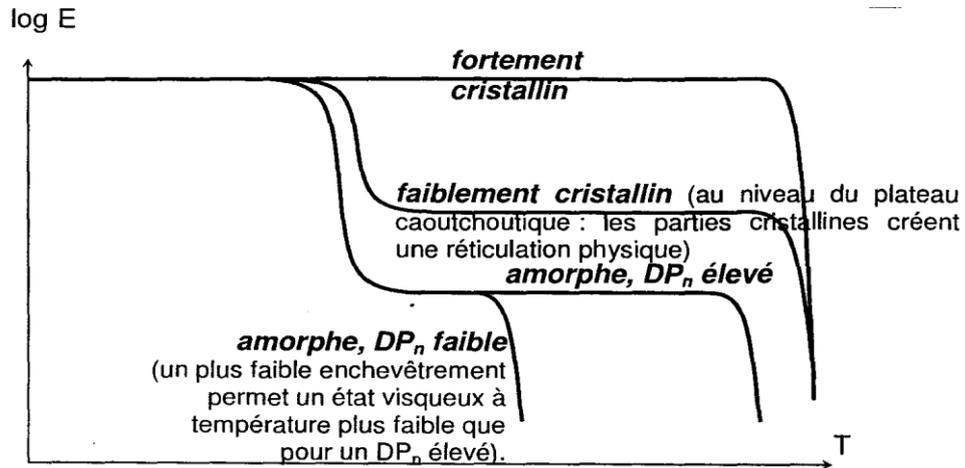
Plus le volume libre d'un polymère est grand, plus les chaînes auront tendance à l'utiliser dès les basses températures pour se déplacer: plus T_g est faible.

L'ajout d'un plastifiant (molécule capable de s'insérer dans le réseau du polymère, comme un solvant en petite quantité) permet en particulier d'augmenter le volume libre (en rajoutant le volume libre dû au plastifiant, qui peut être un oligomère, ...) et de diminuer ainsi T_g .

b. Influence du taux de cristallinité sur l'allure du graphe $\log(E) = f(T)$:

La variation de E lors d'une transition vitreuse est d'autant plus faible que le polymère est plus cristallin.

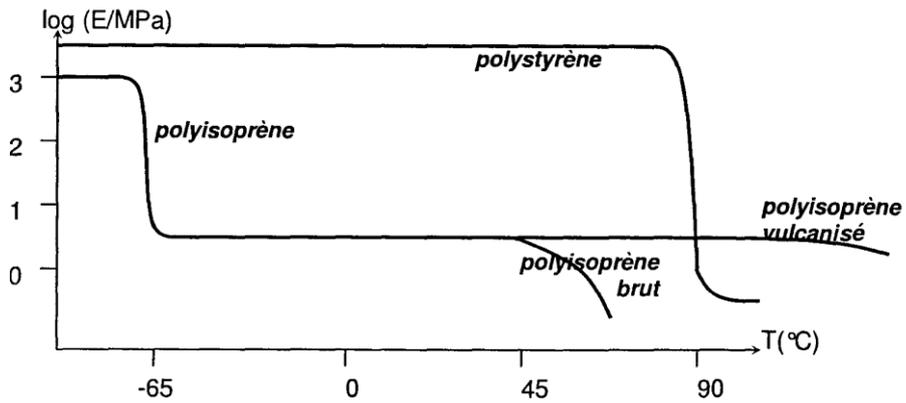
Remarque : L'état caoutchoutique est de nature entropique: une traction aligne les chaînes et diminue ainsi le désordre; à l'arrêt de la contrainte, les chaînes tendront à acquérir à nouveau du désordre en retrouvant la dimension initiale du matériau. Cette élasticité de nature entropique permet un allongement relatif élevé.



c. Utilisation d'un polymère à température ambiante

Exemple:

On donne l'allure du graphe $\log(E) = f(T)$ pour le polystyrène l'isoprène.



Déduire l'état de chacun des polymères à température ambiante.

Polystyrène : vitreux / caoutchoutique.

Polyisoprène : vitreux / caoutchoutique