

Cours 1

Chapitre I : Quelques concepts fondamentaux (4 semaines).

- Introduction
- Définition
- Polymères amorphes / semi-cristallins.
- Influence de la température (température de transition vitreuse)
- Principe d'équivalence temps - température.

1. Introduction

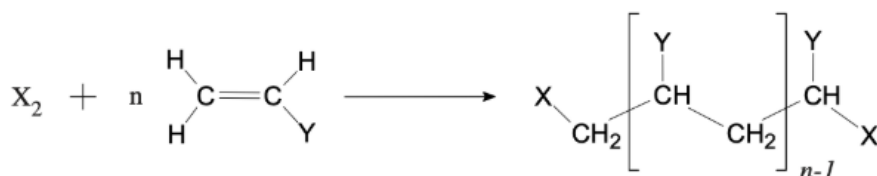
Les polymères sont devenus des matériaux familiers, on les rencontre de plus en plus dans notre vie quotidienne. Ils constituent la principale composante des matières plastiques, des fibres textiles naturelles et synthétiques, des biomatériaux.

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries : chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales ceci grâce à leurs diverses propriétés tels que leurs résistance au changement de la température, la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux.

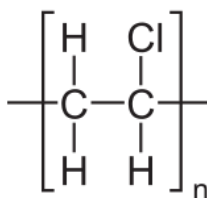
2. Définition

En chimie et biologie, un polymère est une molécule constituée d'une chaîne de molécules semblables, appelées monomères ; un polymère est une macromolécule résultant de l'assemblage de nombreux motifs identiques (monomères), un composé chimique avec des unités structurales répétitives.

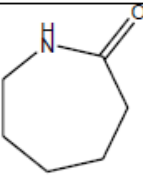
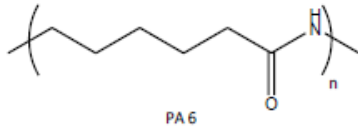
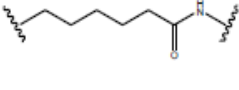
Plus simple un polymère est un enchainement de monomères



Les polymères vinyliques sont qualifiés de **polymères linéaires**.



PVC.

Exemples de macromolécules synthétiques		
Monomère	Macromolécule	Unité de répétition (motif)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ Polyéthylène (PE)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ propène	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right)_n$ Polypropylène (PP)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \sim$
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ méthacrylate de méthyle (2-méthylprop-2-énoate de méthyle)	$\left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Me}) \right)_n$ Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Me}) \sim$
$\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ acide lactique	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right)_n$ acide polylactique (PLA)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \sim$
 caprolactame	 PA 6	

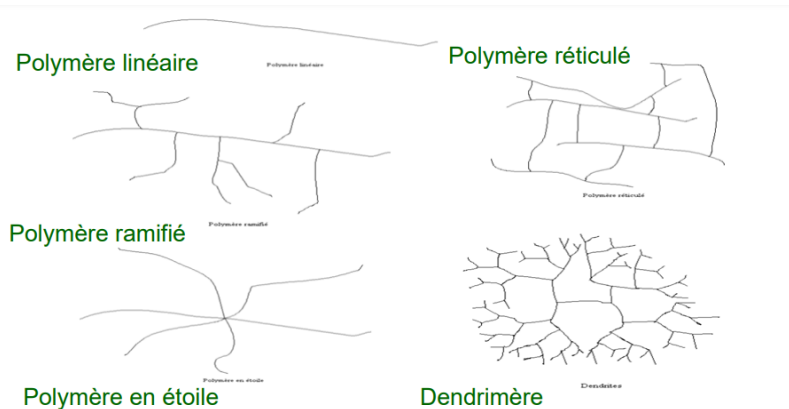
Activer Winc
Accédez aux par

Quelques polymères

3. Principales familles de polymères

Les polymères selon

3.1. Selon l'architecture

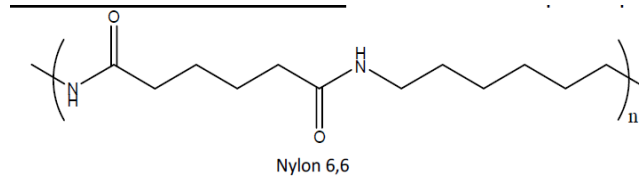


3.2. Selon les propriétés

3.2.1. Thermoplastiques

Par chauffage, ils ramollissent suffisamment pour être moulés et mis en forme sans modification de leur structure chimique, et ceci de **manière réversible**.

La plupart des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées sont des thermoplastiques.

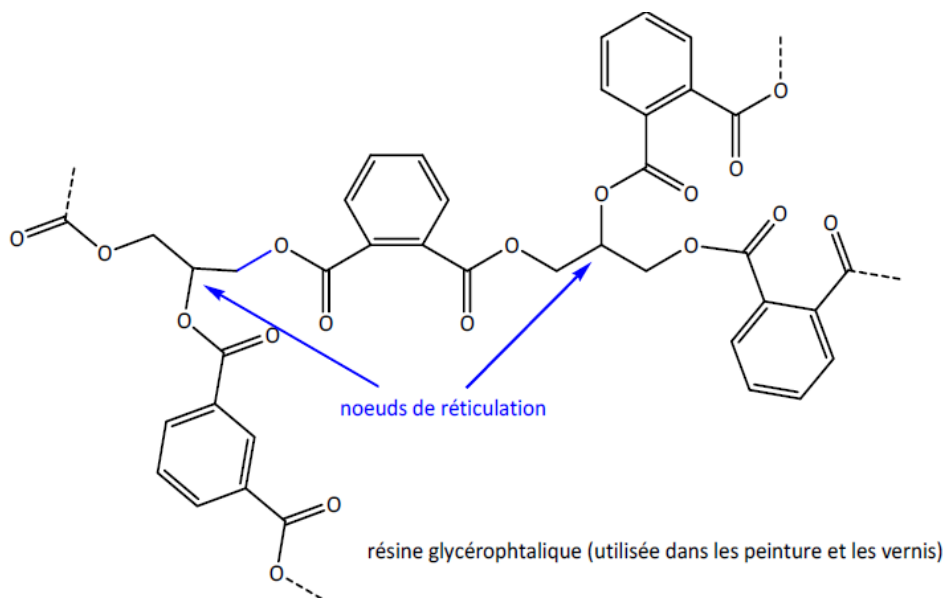


3.2.2. Thermodurcissables

En général, une élévation de température favorise la réaction de polymérisation qui va faire augmenter le degré de réticulation et donc la rigidité (durcissement du matériau), de manière irréversible. Si on chauffe trop, il se décompose sans subir de fusion.

Dans le cas limite, un tel polymère est constitué d'une seule macromolécule géante infusible et insoluble dans n'importe quel solvant.

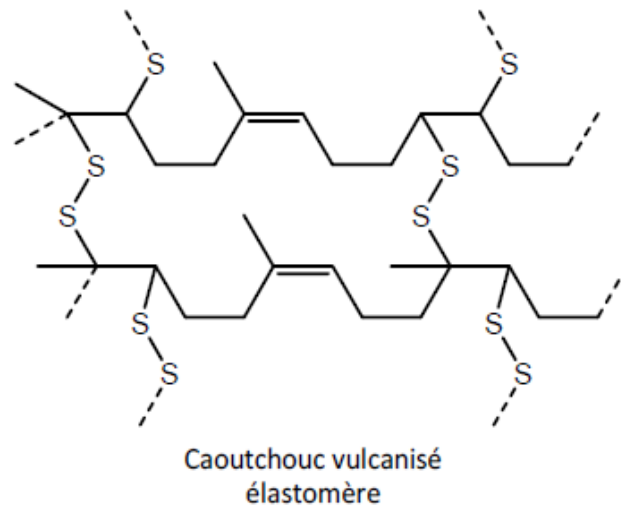
Les polymères à structure fortement réticulée (réseau) sont des thermodurcissables.



3.2.3. Élastomère

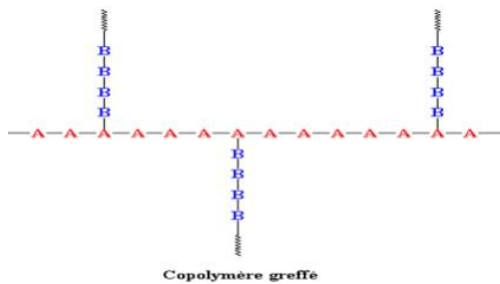
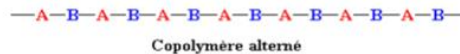
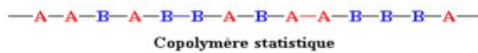
Polymères ayant des propriétés élastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent subir de grandes déformations totalement élastiques car le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres n'est limité que par une légère réticulation (de l'ordre de 1 réticulation pour 1000 motifs).

Les polymères à structure faiblement réticulée (réseau lâche, taux de réticulation de l'ordre de 1 pour 100 ou 1000) sont des élastomères.



3.3. Selon le nombre de monomères

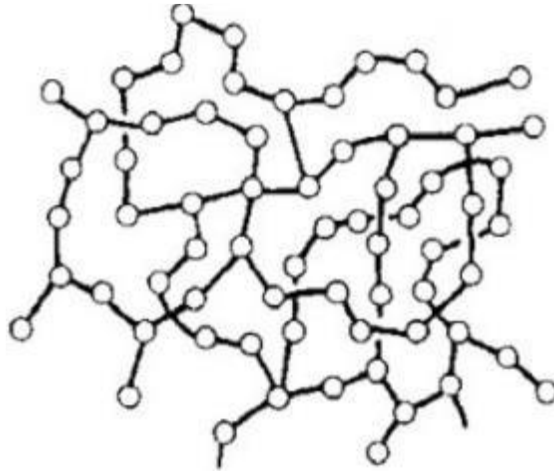
- Homopolymères :
Un seul monomère utilisé.
- Copolymères :
Deux ou plus de monomères utilisés



3.4. Selon l'ordre moléculaire

3.4.1. Polymères amorphes

Le mot amorphe dérive du mot grecque qui signifie sans forme. Un polymère est caractérisé, donc, par un arrangement sans forme, désordonné et irrégulier de ses unités constitutives. Les forces inter-moléculaires ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances entre unités constitutives.



Structure amorphe

Dans un polymère amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. Cependant, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

- Une translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- Une flexion et une torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).
- Un mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- Une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Cependant et contrairement à la structure cristalline, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe.

Remarque : Tous les mouvements cités ci-dessus ont besoin d'énergie thermique pour les activer.

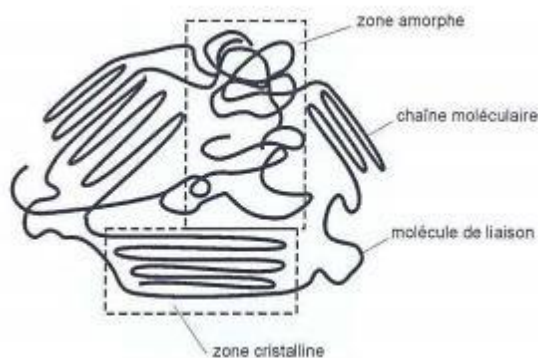
3.4.2. Polymère cristallin

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.



Structure cristalline



Structure semi-cristalline

La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (x_c) et en volume (v_c), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

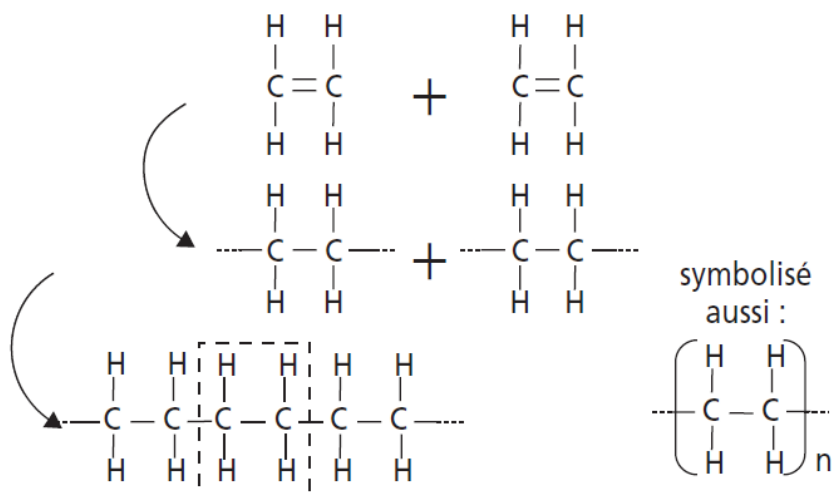
$$x_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad v_c = \frac{V_c}{V}$$

Où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon.

4. Formation des polymères

4.1. Polymérisation par addition ou polyaddition

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit

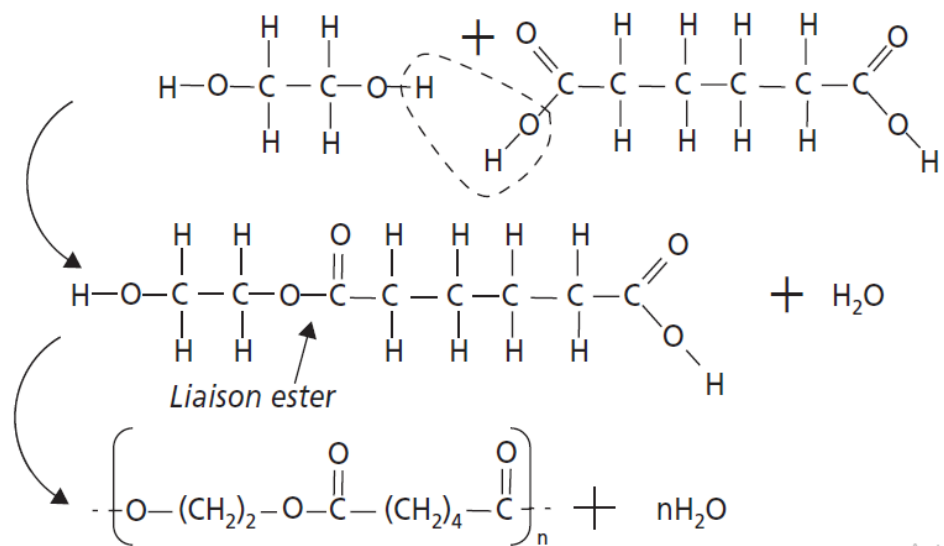


Exemple de polyaddition

La polymérisation du polyéthylène à partir de monomère d'éthylène.

4.2. Polymérisation par condensation ou polycondensation

La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit.



Activar Wind

Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ et d'acide adipique $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OOH})_2$ avec formation d'eau.