

CHIMIE DES POLYMERES

Pr N.EL MOUALIJ

La chimie des polymères touche un vaste spectre d'industries.



Matières plastiques

Peintures

Textiles

Colles et adhésifs

**Automobile,
aéronautique et
aéronavale**



**Elastomères
(pneumatiques,
semelles, courroies..)**

Peinture et vernis

**Mousses flexibles
(Industrie du matelas)**

**Bâtiments (tuyauterie
PVC)**

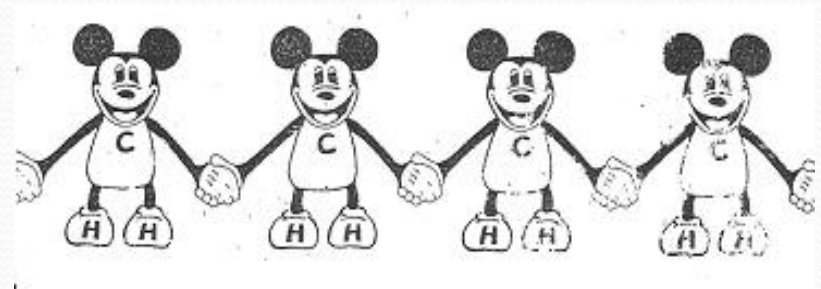
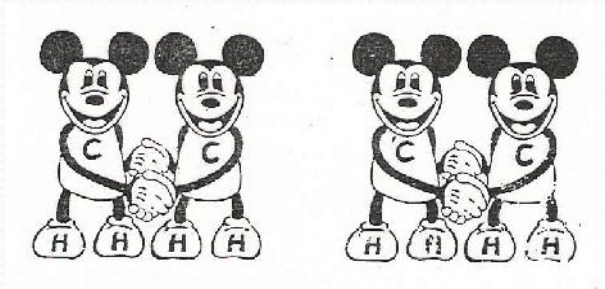


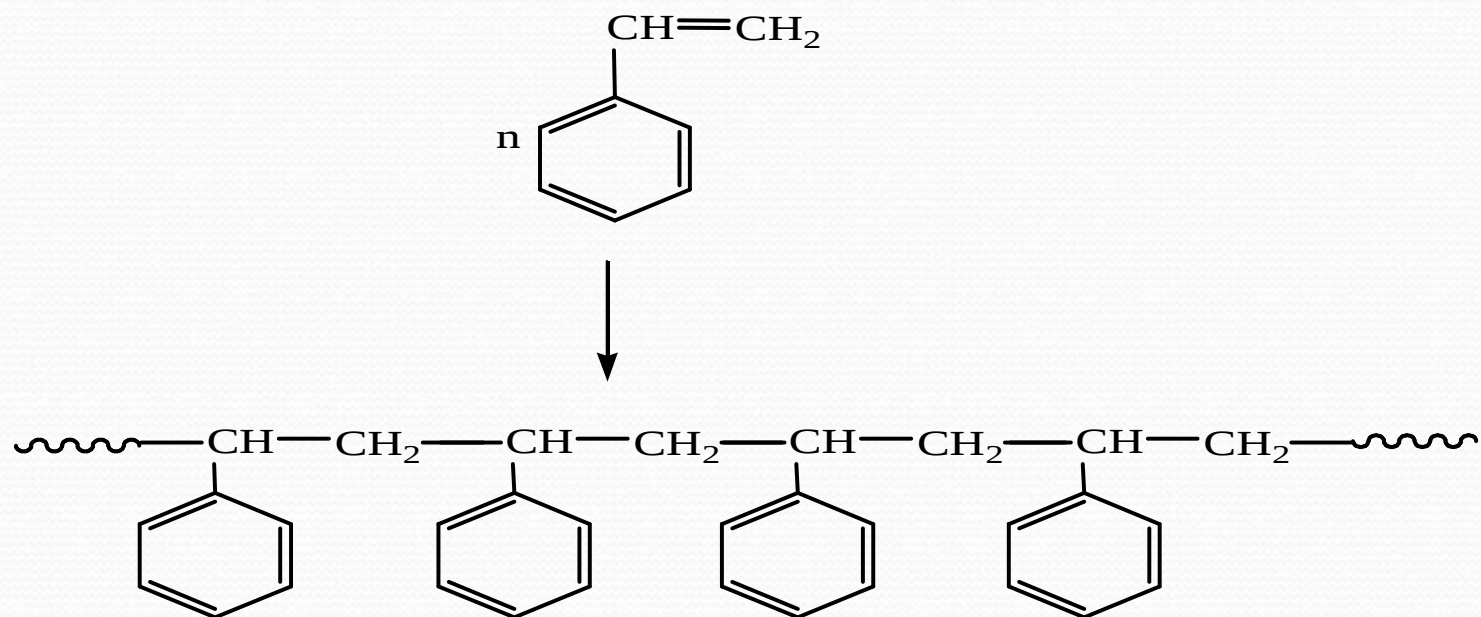
1-Structure des polymères

1-1-Concept de base

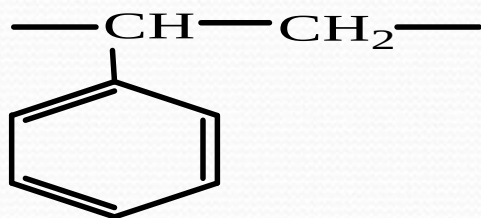
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. Ainsi donc l'association de deux monomères donnera un dimère, trois donneront un trimère et par analogie n monomère conduiront à un polymère.

- 1-2-Representation

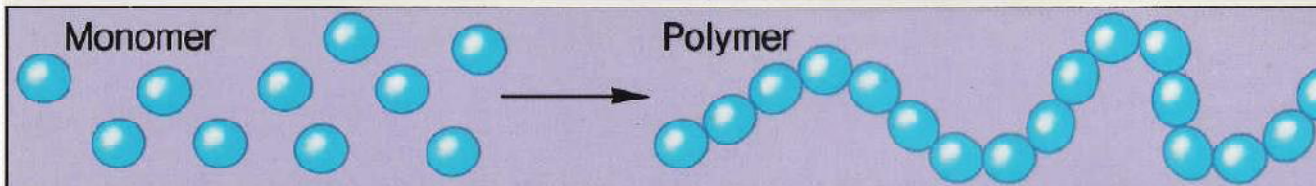




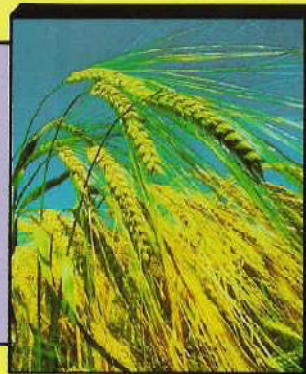
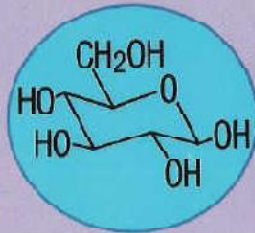
L'unité constitutive (ou unité de répétition) de ce polymère peut s'écrire :



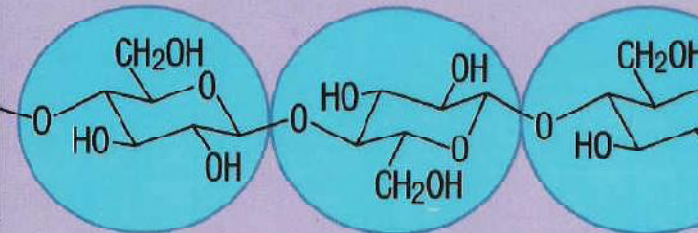
Polymere sind Kettenmoleküle



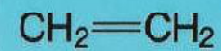
natürlich



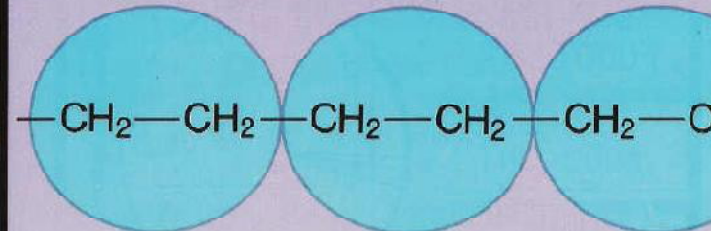
Cellulose



synthetisch



Polyethylen



- 1-3-Homopolymère et copolymère

↪ Si le polymère a été élaboré à partir d'un seul monomère on dira qu'il s'agit d'un **homopolymère** :

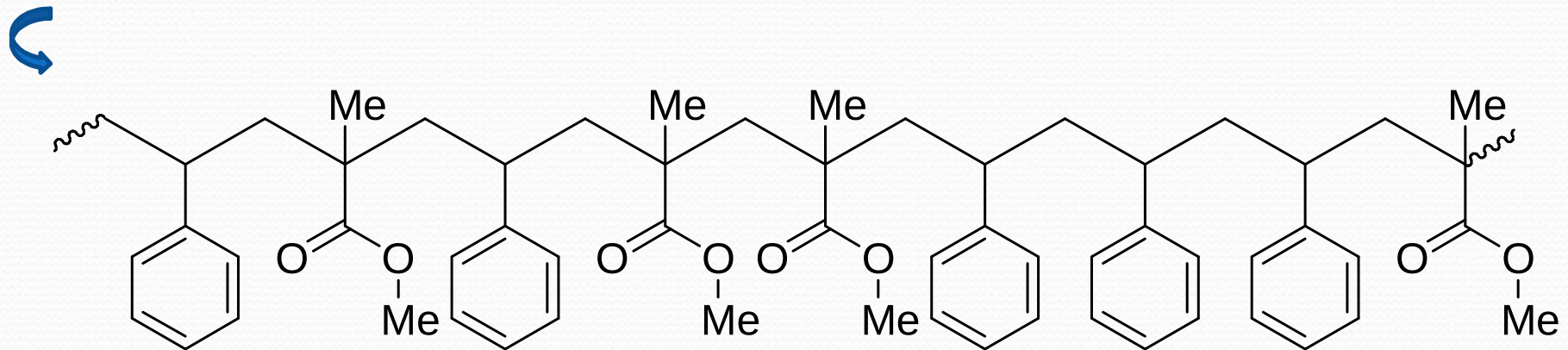


↪ Si le polymère a été élaboré à partir de deux monomères différents A et B on dira qu'il s'agit d'un **copolymère**, on parlera dans ce cas soit :

↪ D'un copolymère statistique (random) ou on a une répétition alléatoire des unités monomériques :

----A-B-B-B-A-A-A-A-A-B-A-A----

Exemple poly (styrène – co – méthacrylate de méthyle)

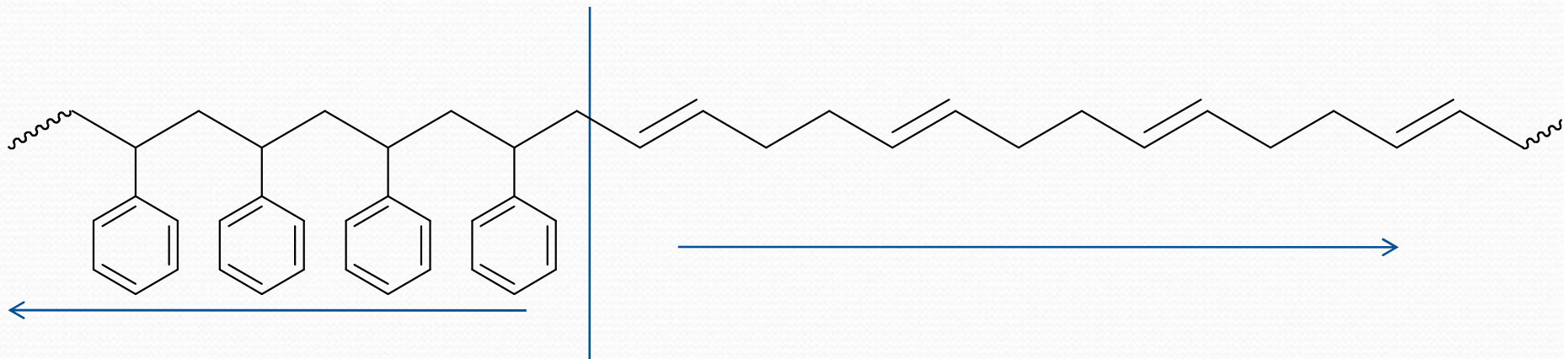


Ou d'un **copolymère séquencé (block)** ou on a une répartition ordonnée en deux blocks (parfois trois) des unités monomériques :

---A-A-A-A-B-B-B-B-B-B---

Exemple

poly(styrène – *bloc* – butadiène)



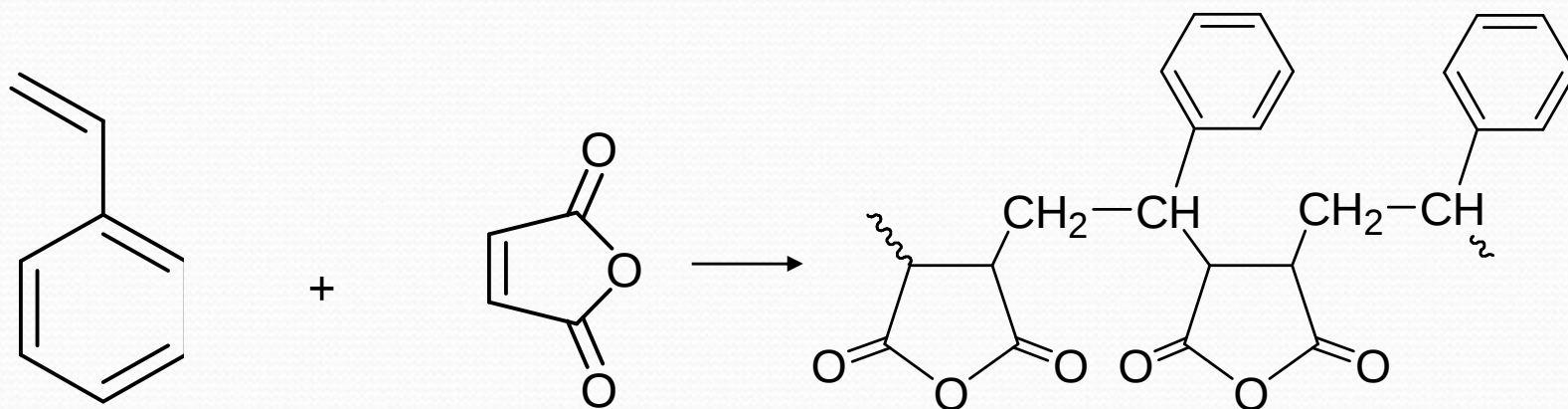
Block polystyrène

Block polybutadiène

Ou d'un copolymère alterné ou les unités de répétition sont alternées le long de la macromolécule:



- **Exemple:** Copolymère poly(styrène – alt – anhydride maléique)



1-4 Règles de nomenclature des polymères



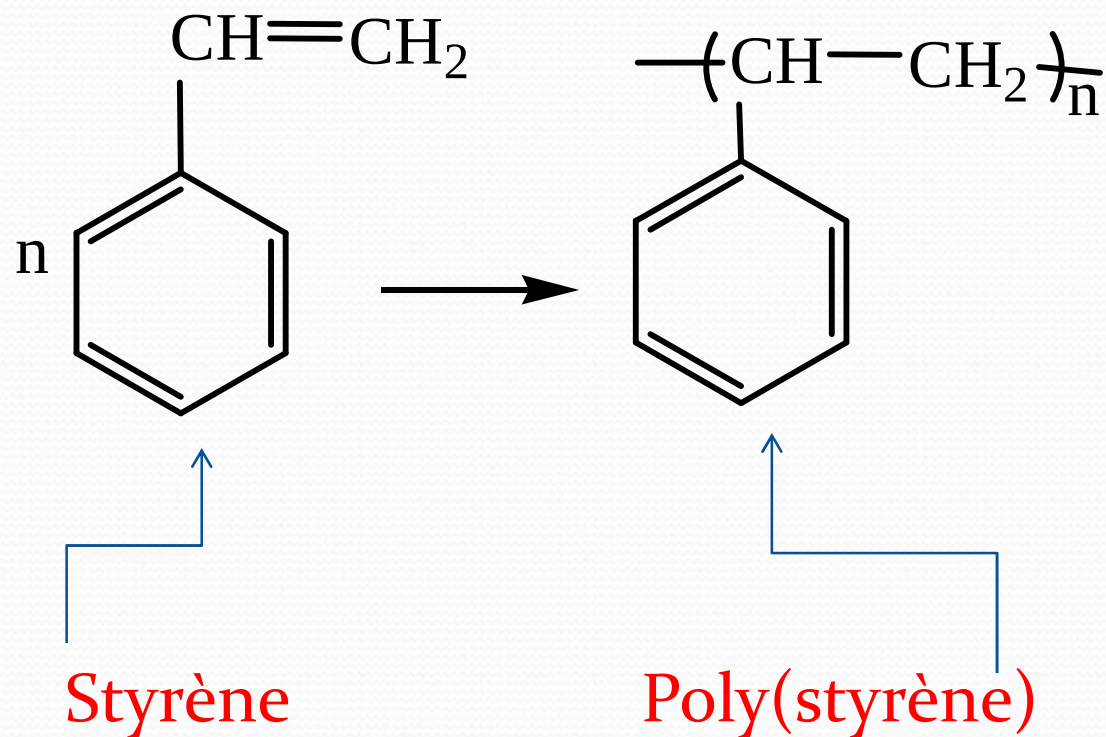
L'Union International de la chimie pure et appliquée
The international union of pure and applied chemistry
IUPAC

1-4-1 Nomenclature dérivée des précurseurs des homopolymères (structure-based nomenclature)



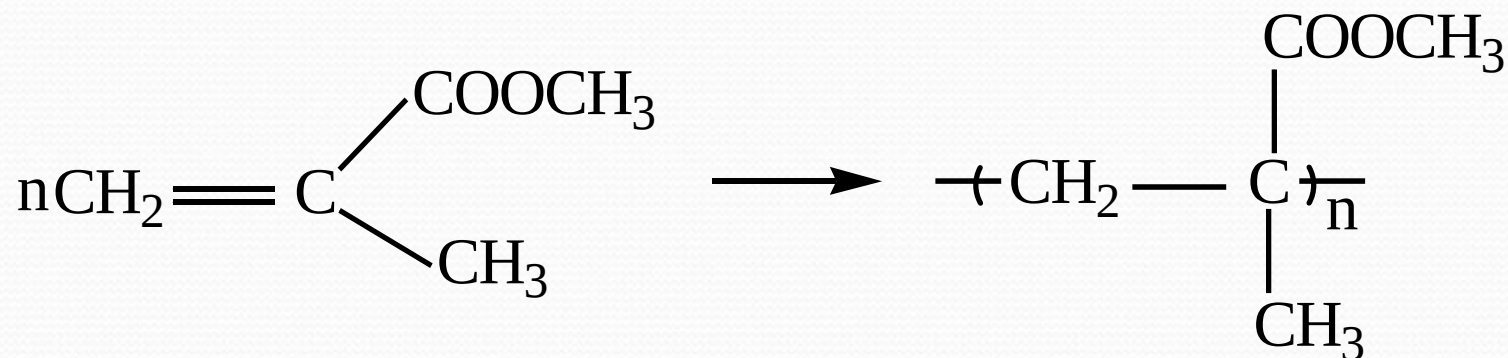
Le nom dérivé du précurseur d'un homopolymère est formé en combinant le préfixe poly avec le nom du monomère

Exemple



Quand le nom du monomère ne porte pas à confusion
poly(styrène) devient tout simplement **polystyrène**.

**



Méthacrylate de méthyle

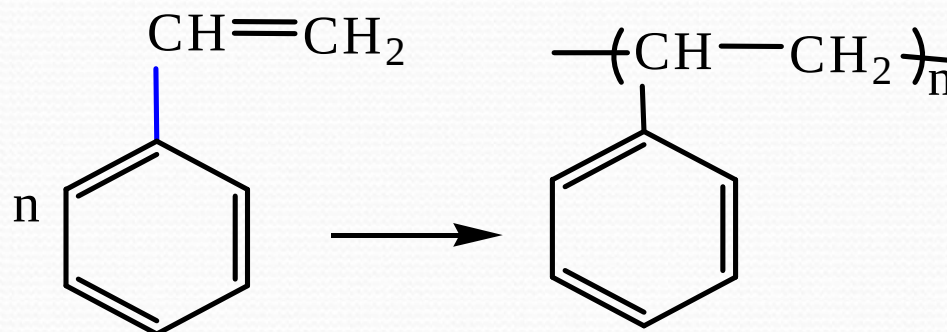
Polyméthacrylate de méthyle

1-4-2- Nomenclature systématique des homopolymères (source-based nomenclature).

La nomenclature dérivée des précurseurs est une nomenclature plutôt réservée aux polymères simples et pour une utilisation rudimentaire. Pour les polymères plus compliqués et pour une utilisation académique (ex. publications scientifiques) on recourt à la nomenclature systématique.

D'après l'IUPAC, un homopolymère est nommé en donnant dans la formule poly(monomère) le nom systématique du monomère

Exemple



Nom.dérivée du précurseur

Styrène $\longrightarrow$ Polystyrène

1-phényl-éthylène $\longrightarrow$ Poly(1-phényléthylène)

Nom.systématique

Quelques exemples

Nom.dérivée du précurseur	Nom.systematique
Polyacrylonitrile Poly(oxyde d'éthylène) Poly(chlorure de vinyle) Poly(méthacrylate de méthyle) Polyvinyl alcool	Poly(prop-2-ènenitrile) Poly(1,2-époxyéthane) Polychloroéthylène Poly(2-méthylprop-2-énoate de méthyle) Polyéthylénol



On mettra des parenthèses quand le monomère (le cas échéant l'unité de répétition) est composé de deux mots voir plus ou en cas d'ambiguïté.

1-4-3 Nomenclature des copolymères

➔ Pour plus de facilité on utilise en général **la nomenclature dérivée du précurseur**, par ailleurs **on mettra des termes appropriés** entre les monomères, les parenthèses sont dans ce cas obligatoires.

➔ Quand on a **la distribution aléatoire** des monomères (A et B) au sein du squelette polymérique on adoptera la nomenclature :

poly(A-co-B)

➔ *Exemple* : Un copolymère à base de styrène et de méthacrylate de méthyle dont on a aucune idée sur la distribution des monomères sera appelé

poly[styrène-co-(méthacrylate de méthyle)]

➡ Le tableau suivant donne la nomenclature en fonction de la distribution des monomères.

Type	liaison	Nomenclature
Homopolymère	<i>rien</i>	PolyA ou poly(A)
Statistique	-co-	Poly(A-co-B)
Block	-block-	Poly(A-block-B)
Alterné	-alt-	Poly(A-alt-B)

Exemple : le Kraton est un caoutchouc qu'on trouve dans les semelles des chaussures de sport. Sa structure est constituée d'une suite d'unité styrénique (block de styrène) attachée à une suite d'unité butadiénique (block de butadiène) elle-même attachée à une suite d'unité styrénique (block de styrène) : —A-A-A...A-B-B-B...-B-A-A-A...A— .



Poly(styrène-block-butadiène-block-styrène)

1-4-4 Nomenclature générique

- Principes fondamentaux

- ↪ la nomenclature générique dérivée des précurseurs ne saurait être considérée comme une troisième méthode de nomenclature s'ajoutant aux deux autres; elle doit être considérée comme une méthode auxiliaire ou une simple extension de la nomenclature dérivée des précurseurs en cours.
- ↪ On ajoute le nom de sa catégorie au nom du polymère dérivé des précurseurs.
- ↪ L'ajout du nom de la catégorie du polymère est souvent optionnel : il est quelquefois indispensable pour éliminer toute ambiguïté ou pour clarifier.



Un nom générique dérivé des précurseurs d'un polymère est constitué de **deux éléments** dans l'ordre suivant :

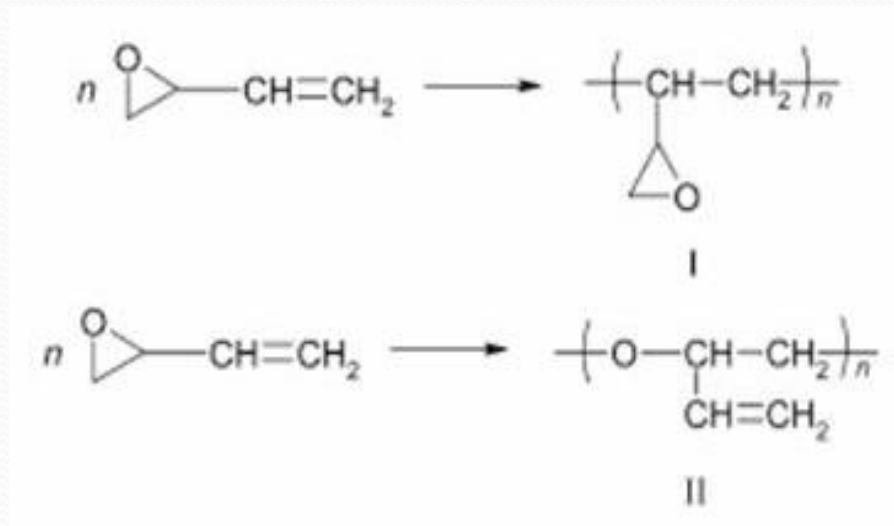
- (1) un nom (générique) de catégorie (polyG) suivi de deux points.
- (2) le(s) nom(s) réel(s) ou hypothétique(s) du (des) monomère(s) (A, B, etc.),

polyG:A
polyG:(B)
polyG:(A-co-B)
polyG:(A-alt-B)

Note 1: le nom de catégorie (nom générique du polymère) correspond au type de groupe fonctionnel constituant le polymère.

Note 2 : quand un monomère ou une paire de monomères peuvent donner plusieurs types de polymères, l'emploi de la nomenclature générique est essentiel.

Exemple soit à nommer les deux polymères suivant



Noms génériques dérivés des précurseurs:

I. polyalcène: vinyloxirane II. polyéther: vinyloxirane



Nom dérivé des précurseurs :

I et II ont le même nom dérivé du précurseur :
poly(vinyloxirane).

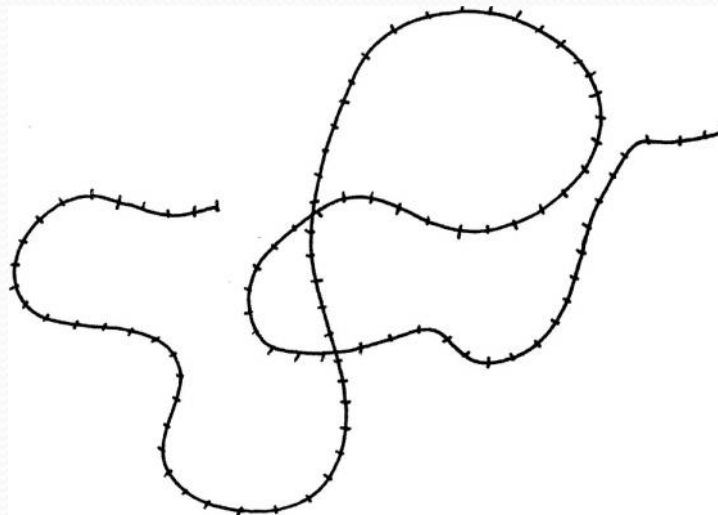
Nom systématique : I et II

poly(éthylényl-1,2-époxyéthane)

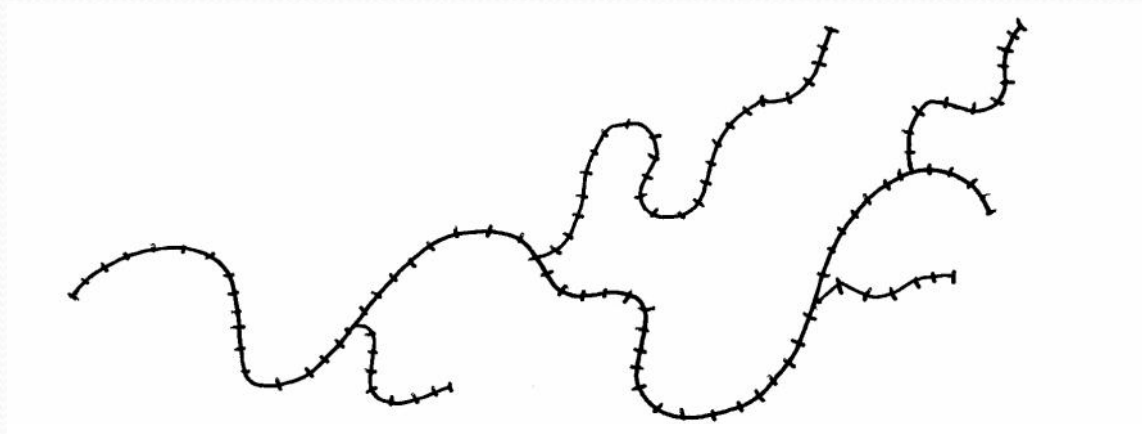
- 1-5-Architecture des polymères

↪ Les chaines macromoléculaires d'un polymère peuvent adopter plusieurs géométries :

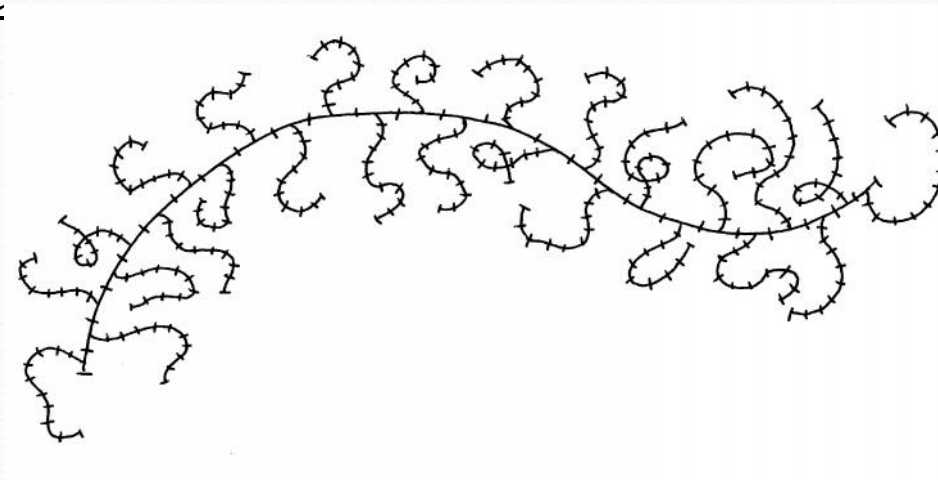
1-4-1 Linéaire



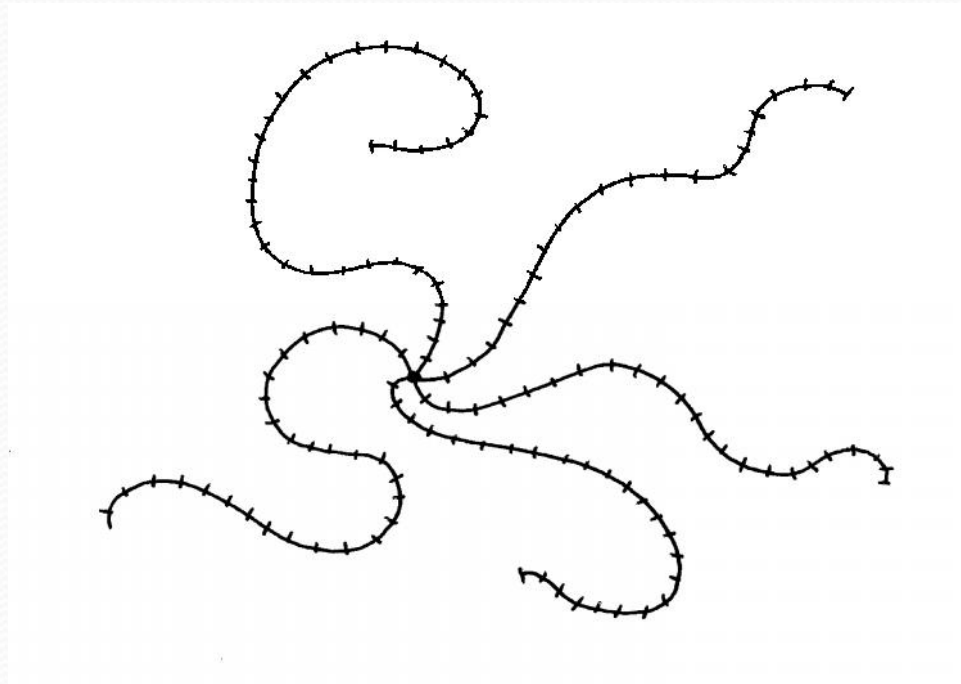
Ramifié ou branché



En peigne



- *En étoile*

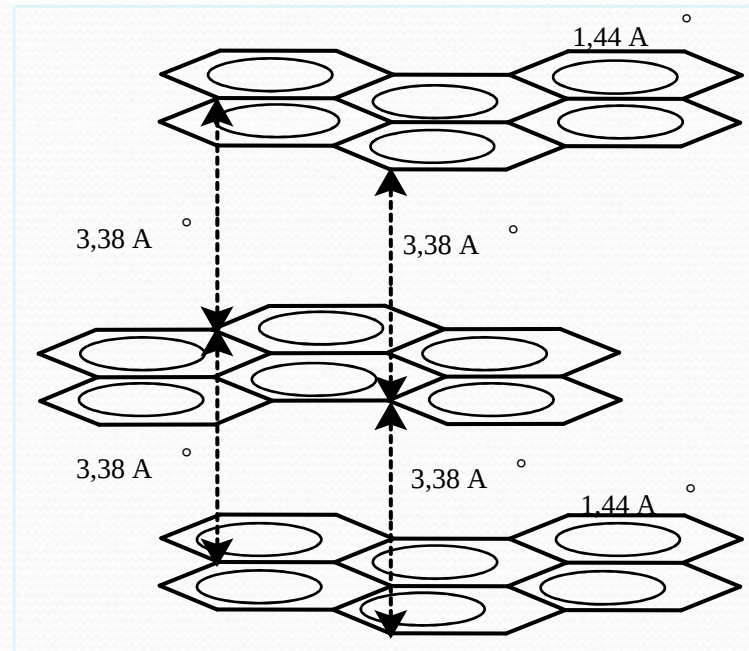


1-4-2 Structure bidimensionnelle

Un développement dans deux directions...
organisation en feuillets.

Exemple

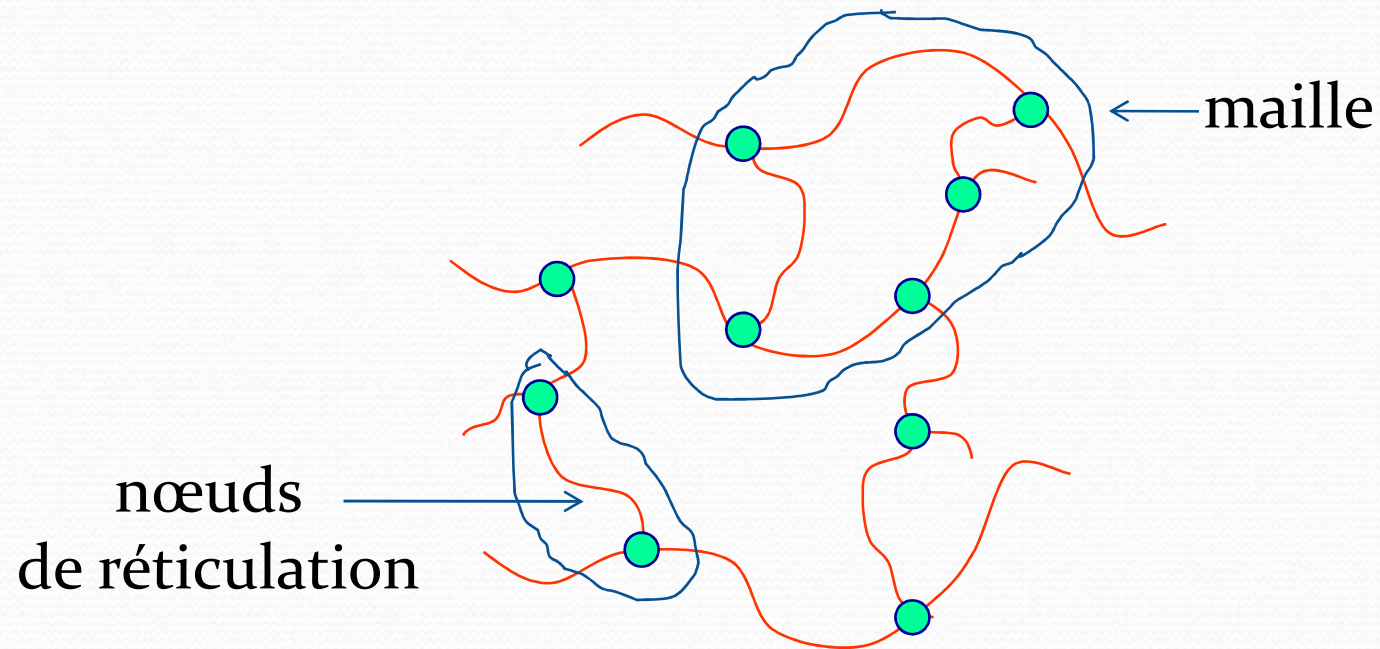
« Nappe de graphite »



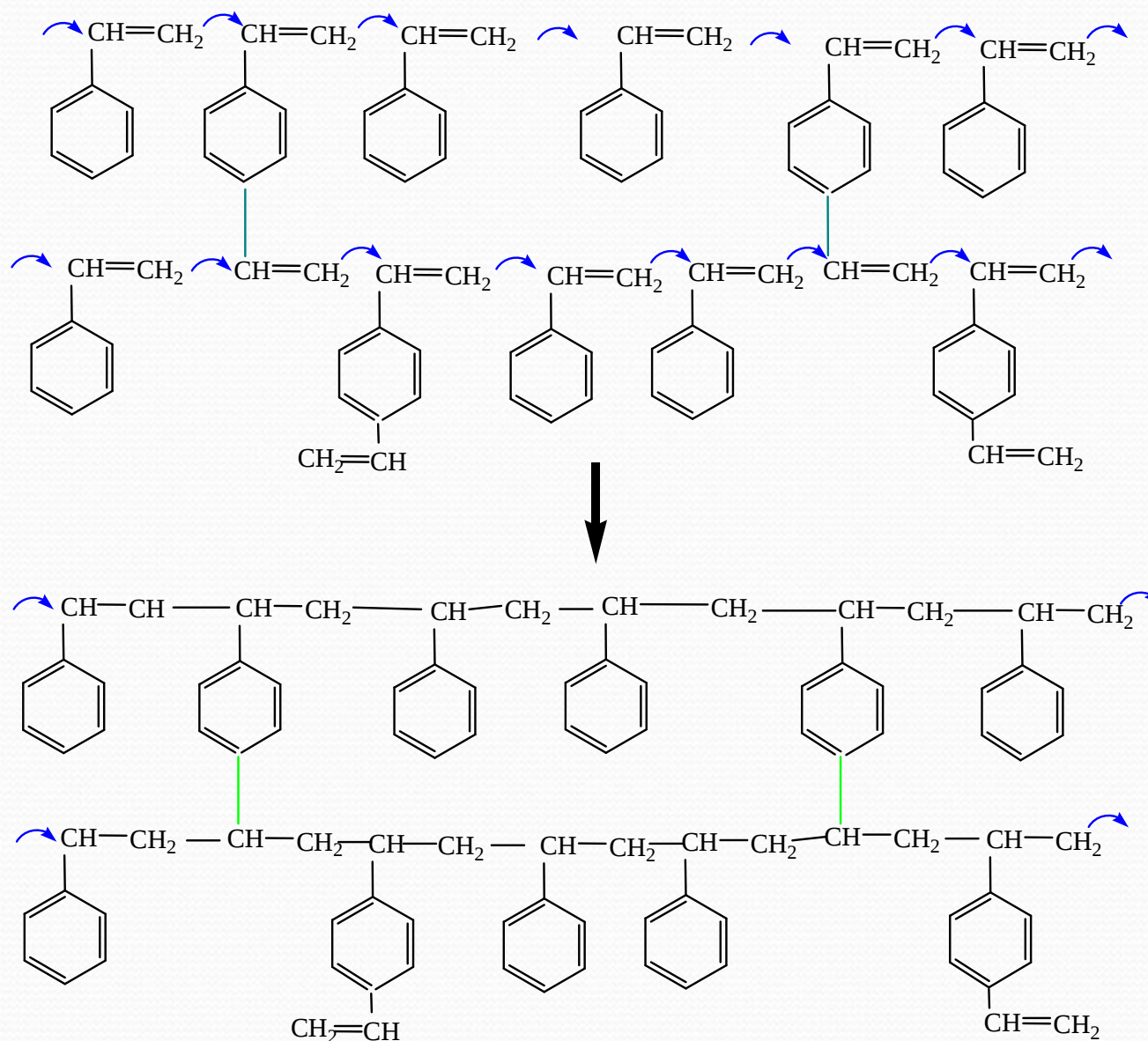
1-4-3 Réseaux tridimensionnels

—→ *par réticulation chimique*

Un développement dans les trois directions de l'espace...



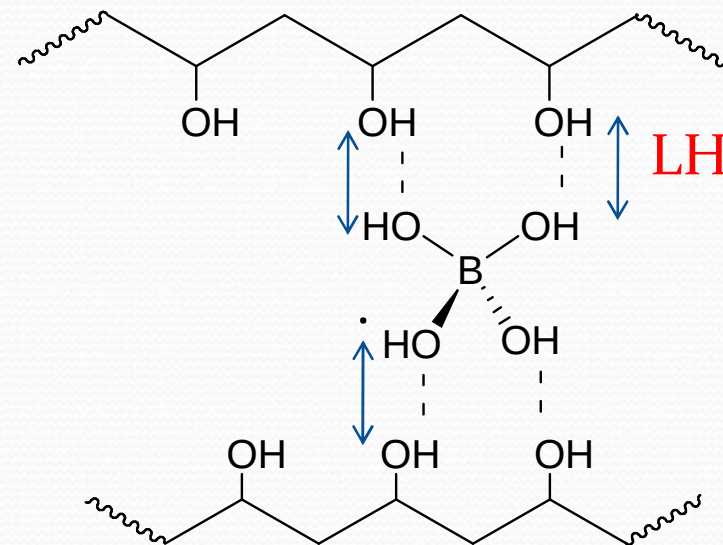
Exemple : réticulation du styrène par le divinylbenzène



réticulation physique

Le pontage ne se fait pas par des liaisons chimiques mais par des interactions dipôles-dipôles exple : liaison hydrogène

Interactions physiques → interactions faibles/liaison chimique
→ réticulation réversible (température, pH, concentration...)



Un polymère de type réticulé est :

Insoluble quelque soit le solvant et **infusible**(pas de point de fusion)

Il présentera aussi de meilleures propriétés mécaniques.

Thermodurcissables (*l'élévation de température d'un mélange monomères /agent réticulant induit une réticulation et par conséquent une solidification*) → matériaux thermodurcis, **réticulation irréversible.**

A faible taux de réticulation <10% le polymère gonfle dans les solvants adéquats(les mailles se comportent comme des récipients et se remplissent de solvant). Il est appelé dans ce cas polymère gel.

1-5-Relation structure du monomère-architecture du polymère.

La fonctionnalité d'un monomère,



nombre de site réactif



Architecture final du polymère

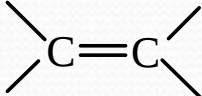
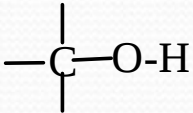
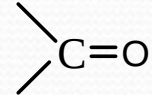
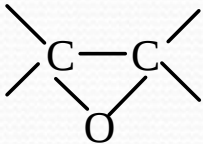
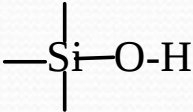
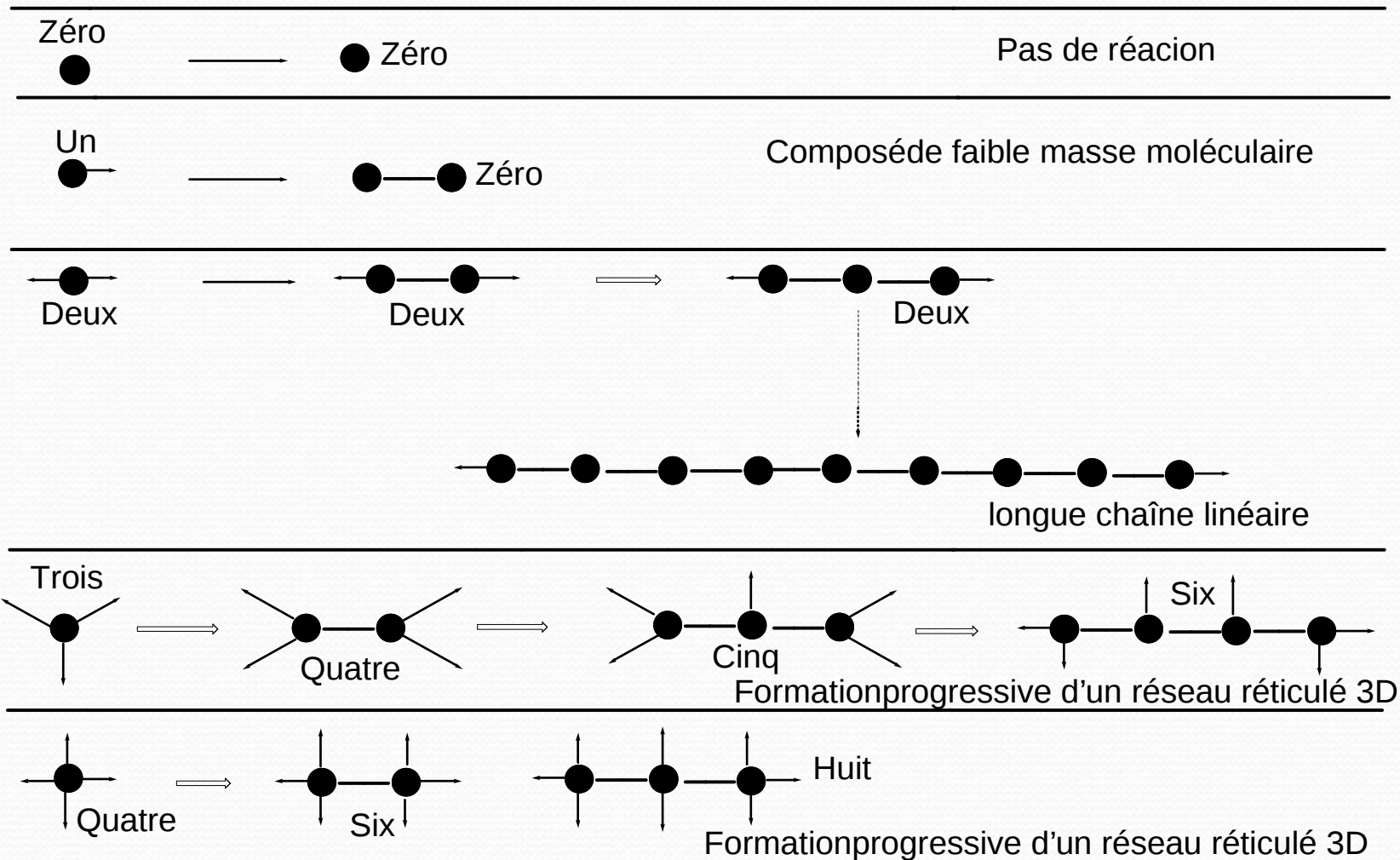
Groupe	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle		2
Groupe hydroxyle		1
Groupe carbonyle		2
Groupe oxyrane		2
Groupe amine	-NH ₂	1ou2
Groupe silanol		1

Tableau 1 Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire

- Fonctionnalité du réactif

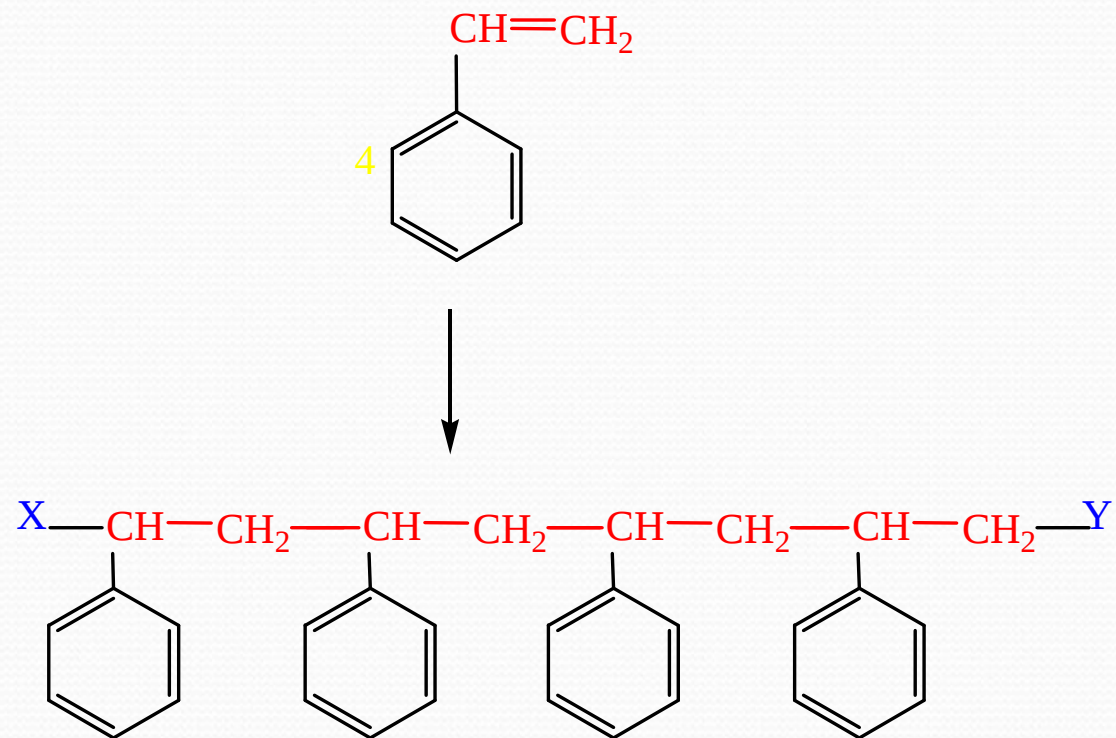
Structure et fonctionnalité des produits la réaction



1-6 masses moléculaires des polymères

Notion de degré de polymérisation

Considérons la polymérisation :





X et Y sont appelés respectivement *la tête* et *la queue* du polymère, le reste est *le tronc* du polymère.

Le degré de polymérisation **x** est défini comme étant le nombre d'unité de répétition contenu dans le tronc du polymère. **M_x** est la masse molaire de la macromolécule ayant le degré de polymérisation **x**. **M₀** est en l'occurrence la masse molaire de l'unité de répétition.

Dans notre cas on comprend bien que :

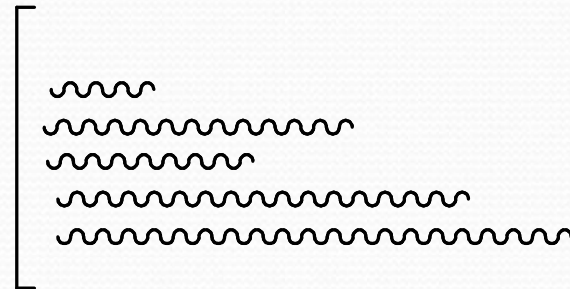
$$\underline{x : 4 ; M_0 : 104 : \text{gmol}^{-1} ; M_x : 416 \text{ gmol}^{-1}}$$

Comment définit-on la masse moléculaire d'un polymère

n monomères



Polymère



Ensemble de macromolécules de tailles différentes

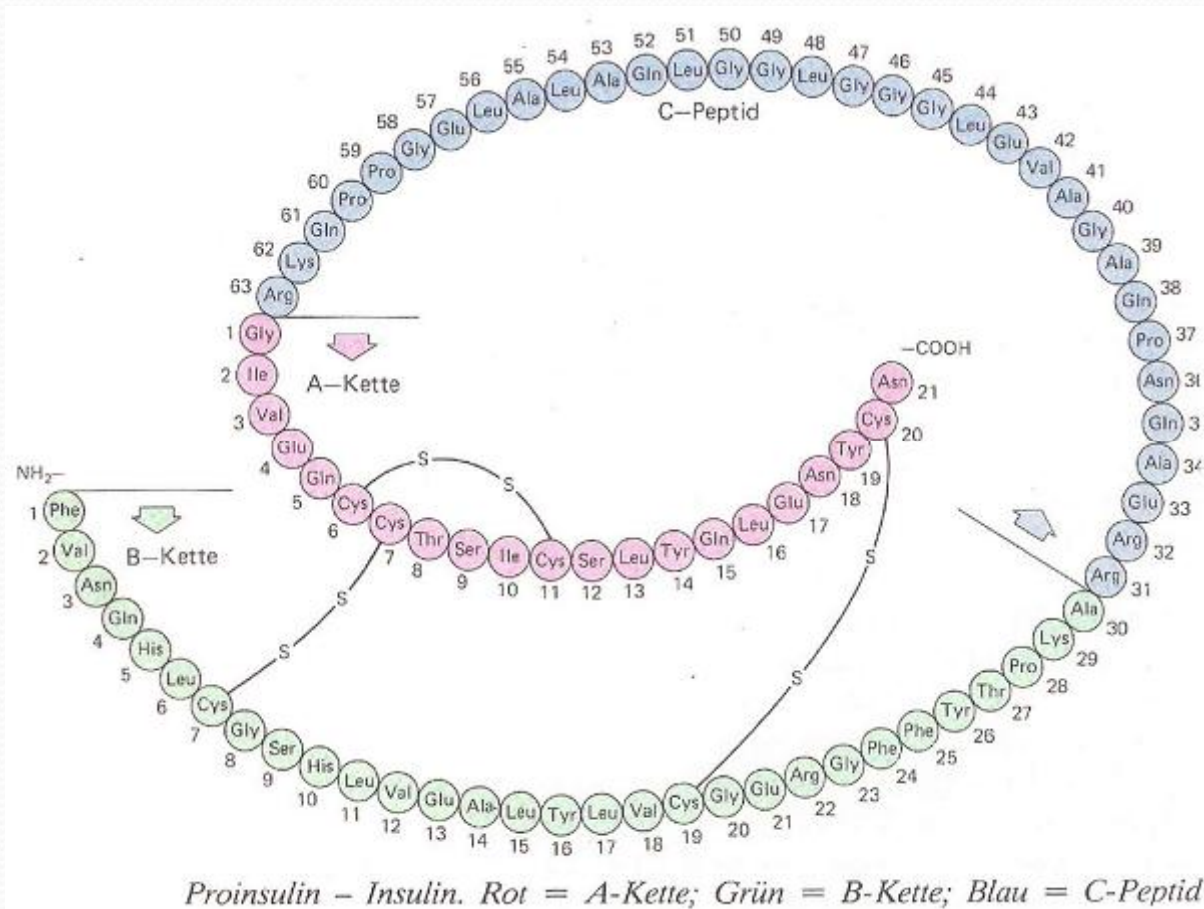


Polymolécularité – hétéromolécularité- polydispersité
A chaque macromolécule ayant un $DP = x$ correspond une M_x
Donc Impossibilité de définir M d'un polymère

Remarque :

Touts les polymères de synthèse sont de type polymoléculaires.

Les biopolymères sont par contre isomoléculaires
Exemple : l'insuline, l'ADN, cellulose etC.



Remarque :

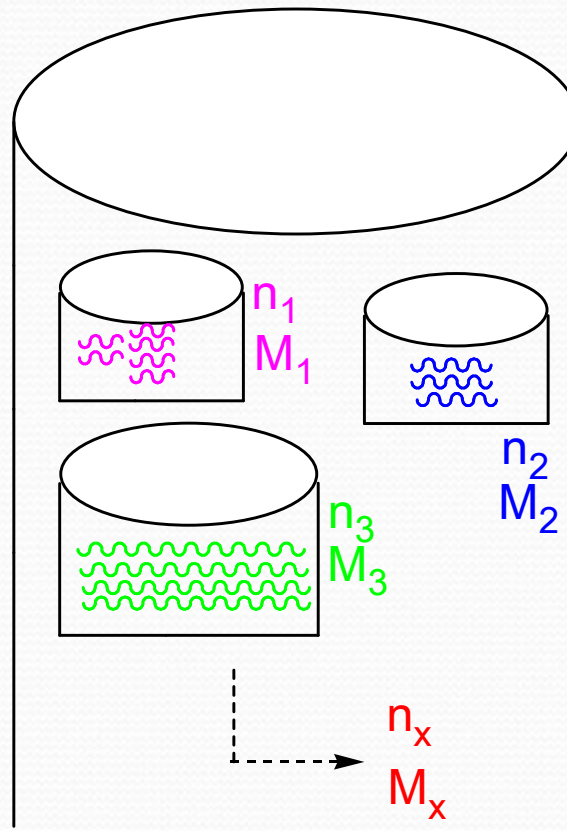
Concernant les masses moléculaires si :

$M < 1000 \text{ g/mol} \longrightarrow$ Molécule

$1000 \text{ g/mol} < M < 10000 \text{ g/mol} \longrightarrow$ Oligomère (petit polymère)

$M > 10000 \text{ g/mol} \longrightarrow$ Macromolécule (grand polymère)

- Description schématique d'un polymère polydispersé.



n_x : le nombre de macromolécules ayant un DP : x .

M_x : la masse moléculaire d'une macromolécule ayant un DP: x .

Le degré de polymérisation moyen

Dès lors qu'on a un ensemble de macromolécules de tailles (degrés de polymérisation) variables on introduit la notion de degré de polymérisation moyen.

→ *En nombre*

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{1}^{\infty} n_x x}{\sum_{1}^{\infty} n_x} = \sum_{1}^{\infty} X_x x$$

$$\text{Avec } X_x = n_x / \sum_{1}^{\infty} n_x$$

→ *En poids*

$$\bar{X}_w = \frac{\sum_{1}^{\infty} n_x x^2}{\sum_{1}^{\infty} n_x x} = \sum_{1}^{\infty} W_x x$$

$$\text{Avec } W_x = n_x x / \sum_{1}^{\infty} n_x x$$

La masse moléculaire moyenne

En nombre

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum_{i=1}^8 n_x M_x}{\sum_{i=1}^8 n_x} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^8 n_x x M_0}{\sum_{i=1}^8 n_x} \\ &= \bar{X}_n M_0\end{aligned}$$

En poids

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{\sum_1^8 n_x M_x^2}{\sum_1^8 n_x M_x} \\ &= \frac{\sum_1^8 n_x x^2 M_o^2}{\sum_1^8 n_x x M_o} \\ &= \bar{X}_w M_o\end{aligned}$$

Exemple de calcul

- ➔ Lors de la polymérisation de 1000 unités ($n = 1000$) de chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, on obtient un polychlorure de vinyle dont la dispersité est la suivante :

50 molécules de type $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_{10}$
10 molécules de type $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_{20}$ -
20 molécules de type $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_{15}$ -

- ➔ Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre et en poids ainsi que $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$.

Solution

➔ On sait que : $X_n = \sum n_x x / \sum n_x$, dans notre cas

$$X_n = 50 \times 10 + 10 \times 20 + 20 \times 15 / 50 + 10 + 20$$

$$= 1000 / 80$$

$$= 12.5$$

➔ On sait que $X_w = \sum n_x x^2 / \sum n_x x$, dans notre cas

$$X_w = 50 \times 10^2 + 10 \times 20^2 + 20 \times 15^2 / 50 \times 10 + 10 \times 20 + 20 \times 15$$

$$= 13.5$$

On sait que :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_1^8 n_x M_x}{\sum_1^8 n_x}, \text{ donc}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{50 \times [10 \times (62.5)] + 10 \times [20 \times (62.5)] + 20 \times [15 \times (62.5)]}{80} \\ \bar{M}_n &= 781.5 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

On sait aussi que :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_1^8 n_x M_x^2}{\sum_1^8 n_x M_x}, \text{ donc}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{(10 \times 62.5)^2 \times 50 + 10 \times (20 \times 62.5)^2 + 20 \times (15 \times 62.5)^2}{50 \times 10 \times 62.5 + 20 \times 10 \times 62.5 + 15 \times 20 \times 62.5} \\ \bar{M}_w &= 843.75 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

On remarque que :



$\bar{X}_{\text{west}} \sup \bar{X}_n$

et

$\bar{M}_{\text{west}} \sup \bar{M}_n$



En général le rapport $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ appelé indice de polymolécularité nous renseigne sur la dispersité d'un polymère, ainsi donc

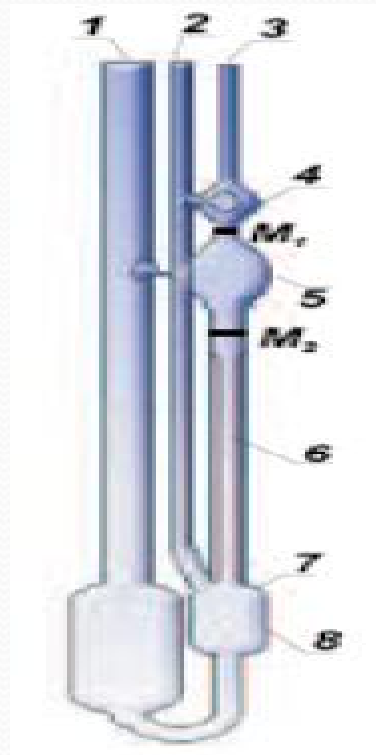
- ➡ Plus ce rapport est élevé plus le polymère est polydispersé .
- ➡ Plus ce rapport se rapproche de l'unité plus le polymère s'approche de la monodispersité.
- ➡ Si $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ le polymère étudié est de type monodisperse.

Détermination expérimentale de $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$

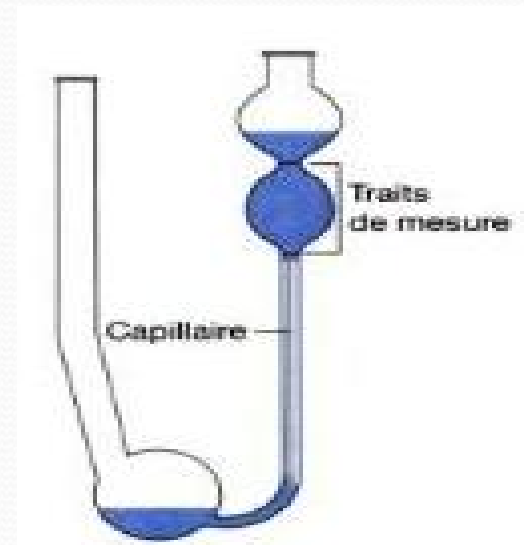
La viscosimétrie

« Technique largement utilisée pour mesurer la masse moléculaire des polymères. »

- > Facile à mettre en œuvre
- > Rapide
- > Peu onéreuse



viscosimètre d'UBBELHODE



Viscosimètre d'OSTWALD



Dans les deux cas de figures l'expérience consiste à mesurer le temps d'écoulement entre les traits de mesure:

- du solvant pur
- de la solution solvant + polymère

Si

μ : viscosité de la solution

μ_0 : viscosité du solvant pur

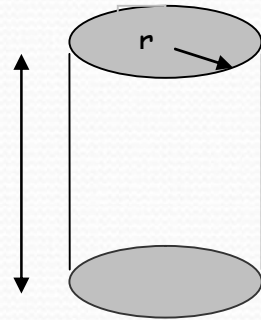
Alors

on définit les viscosités suivantes

Viscosité relative	$\mu_{\text{rel}} = \mu / \mu_o$
Viscosité spécifique	$\mu_{\text{sp}} = (\mu - \mu_o) / \mu_o$
Viscosité réduite	$\mu_{\text{red}} = (\mu - \mu_o) / \mu_o C = \mu_{\text{sp}}/C$
Viscosité intrinsèque	$[\mu] = \lim_{C \rightarrow 0} (\mu - \mu_o) / \mu_o C = \lim_{C \rightarrow 0} \mu_{\text{sp}}/C$

Relation entre la viscosité et le temps d'écoulement

L'écoulement d'un fluide dans un tube capillaire de rayon r et de longueur l est régie par la loi de poiseuille (cf. mécanique des fluides)



$$\frac{dV}{dt} = \frac{p \cdot r^4}{8 \cdot \mu \cdot l_c}$$

$\frac{dV}{dt}$: unité de volume s'écoulant à l'instant dt

p : pression hydrostatique

l_c : longueur du capillaire

μ : Viscosité de la solution

r : rayon du tube capillaire

Si on considère qu'un volume v de liquide s'est écoulé à un instant t ,
l'équation de poiseuille devient :

$$\underline{V/t = p.p.r^4 / 8.\mu.l_c}$$

p : pression hydrostatique moyenne

$$\underline{p : r.g.h}$$

r : Densité de la solution qui s'écoule dans le capillaire

g : accélération de la pesanteur

h : valeur moyenne de la hauteur du liquide dans le capillaire. De ce fait :

$$\underline{V/t = p.r.g.h.r^4/8.\mu.l_c}$$

Et donc :

$$\underline{\mu = t . p.r.g.h.r^4/V.8.l_c}$$

Finalement la viscosité prend la forme :

$$\underline{\mu = A.r.t}$$

A : constante dépendant du viscosimètre

r : Densité de la solution qui s'écoule dans le capillaire

t : temps d'écoulement du volume V . t_o : temps d'écoulement du volume V
du solvant

En pratique $\tau_{\text{solution}} \approx \tau_{\text{solvant}}(\text{forte dilution})$

Les viscosités peuvent être redéfinies en fonction des temps d'écoulements comme suit :

Viscosité spécifique	$\mu_{\text{sp}} = \tau - \tau_0 / \tau_0$
Viscosité relative	$\mu_{\text{rel}} = \tau / \tau_0$
Viscosité réduite	$\mu_{\text{red}} = \tau - \tau_0 / \tau_0 C = \mu_{\text{sp}} / C$
Viscosité intrinsèque	$[\mu] = \lim_{C \rightarrow 0} \tau - \tau_0 / \tau_0 C = \lim_{(C \rightarrow 0)} \mu_{\text{sp}} / C$

On voit bien que l'extrapolation de la courbe $\mu_{\text{sp}}/C = f(C)$ à la concentration nulle donne $[\mu]$. Mais il faut avoir une idée sur le mode de variation de μ_{sp}/C en fonction de C .

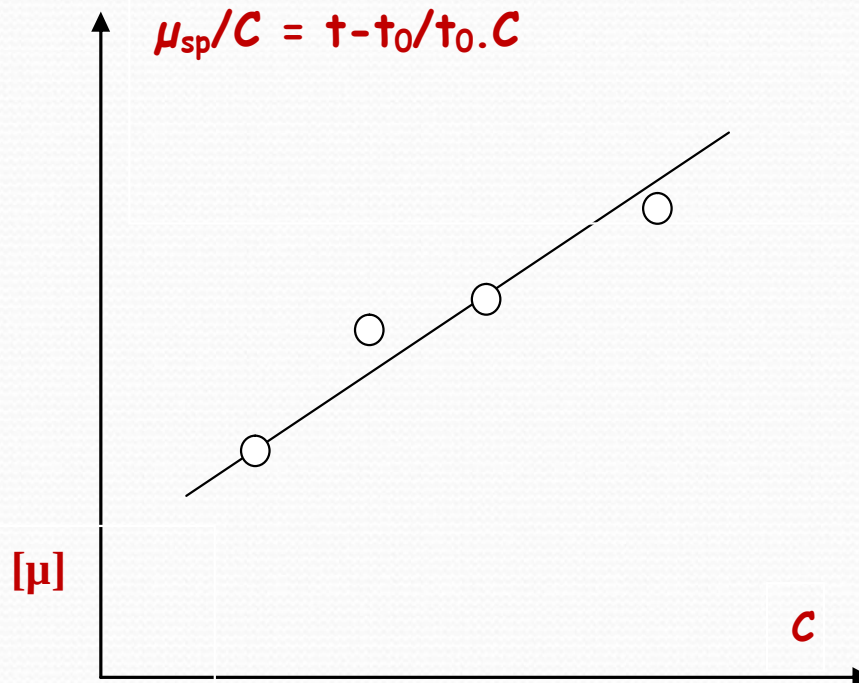
Equation de HUGGINS

$$\frac{\mu_{sp}}{C} = [\mu] + k' [\mu]^2 C + A C^2 + \dots$$

Vu qu'on travaille à forte dilution, cette équation devient :

$$\frac{\mu_{sp}}{C} = [\mu] + k' [\mu]^2 C$$

On trace donc la courbe $\frac{t - t_0}{t_0} C = \frac{\mu_{sp}}{C} = f(C)$:



$$[\mu] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0} C = \lim_{(C \rightarrow 0)} \mu_{sp}/C$$

K' : constante de HUGGINS :

$K'[\mu]^2$: coefficient de VIRIEL pente de la courbe

Calcul de la masse moléculaire par viscosimétrie

Cas d'un échantillon monodispersé

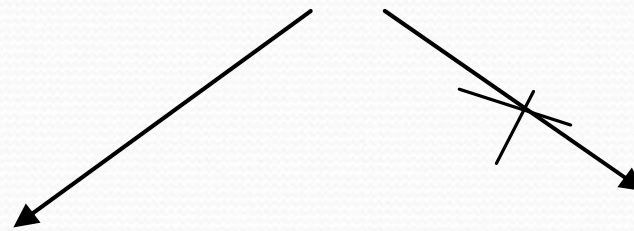


MARK&HOWINK

→ Relation *empirique* entre M et $[\mu]$

$$\underline{[\mu] = K M^a}$$

K et a



La nature du solvant

La nature du polymère

La température

La concentration du polymère

La M.molaire du polymère

Détermination de K et a



On mesure les viscosités intrinsèques de deux polymères monodispersés $[\mu_A]$ et $[\mu_B]$ (de même nature que celui étudié) de masses moléculaires connues M_A et M_B (ces dernières doivent être très proches l'une de l'autre).

$$[\mu_A] / [\mu_B] = (M_A / M_B)^a$$

Ce rapport permet d'obtenir a et par la suite son report dans l'équation de MARK&HOWINK permet d'obtenir la constante K .

$0.5 \leq a \leq 0.8$ $\longrightarrow$ polymère de nature souple
 $a > 0.8$ $\longrightarrow$ polymère de plus en plus rigide

Cas d'un échantillon polydispersé

FLORY



$$[\mu] = K \bar{M}_v^a$$

$[\mu]$: Viscosité intrinsèque du polymère mesuré expérimentalement

$\bar{M}_v$: Masse moléculaire moyenne viscosimétrique

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$$

K et a sont déterminés de la même manière que pour un polymère monodispersé.

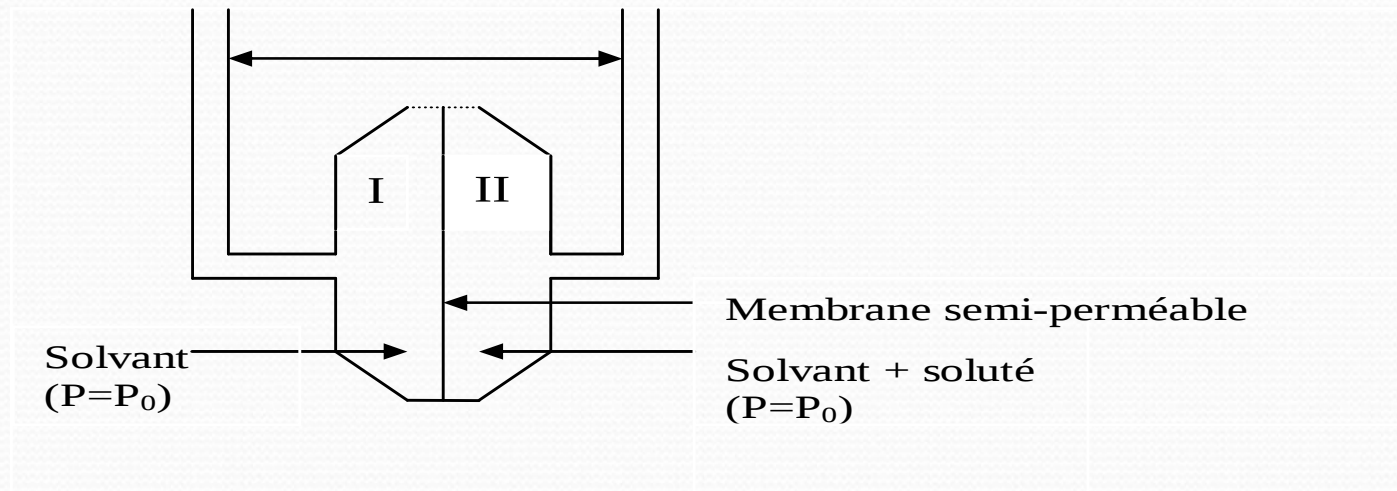
L'osmométrie

Applications des propriétés thermodynamiques des solutions diluées de polymère.

En quoi consiste l'osmométrie ?

Montage expérimental

a t:initial

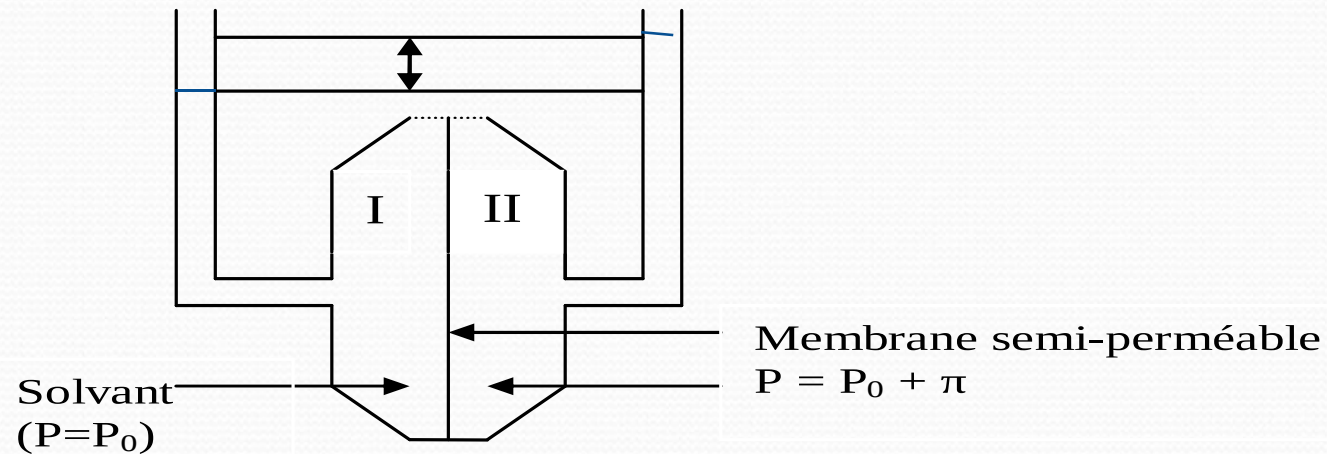


Représentation schématique du fonctionnement d'un osmomètre



La cloison entre les deux compartiments est de nature **semi-perméable**. Elle permet en effet le libre passage des molécules de solvant(pas du soluté) du compartiment (I) vers le compartiment (II).

A l'équilibre



Le passage du solvant dans le compartiment (II)



Elévation de la pression hydrostatique de P_0 à $P_0 + \pi$.



Arrêt du phénomène de diffusion du solvant



π est appelé pression osmotique. Pression équilibrante

Relation entre la pression osmotique et la masse moléculaire

1-Cas d'un échantillon monodispersé

Équilibre thermodynamique $\rightarrow$ le potentiel chimique du solvant doit être le même des deux cotés de la membrane.

Compartiment (I) $\mu_1' = \mu_o + RT \ln P_o$

Compartiment (II) $\mu_1'' = \mu_1 + \int (\partial \mu_1 / \partial P)_T dP$

$$\mu_1'' = \mu_1 + \pi \bar{V}_1$$

$$(\partial \mu_1 / \partial P)_T = \bar{V}_1 \text{ (Cf. cours thermodynamique des solutions)}$$

μ_o = potentiel chimique du solvant pur

μ_1 : potentiel chimique du solvant dans la solution à $t = 0$

$\bar{V}_1$: volume molaire partiel du solvant.

Si l'on désigne par X_1 et X_2 les fractions molaires du solvant et du soluté (polymère) dans la solution supposée parfaite, on peut écrire

donc

$$\mu_1 = \mu_o + RT \ln P$$

(P : pression partiel du solvant dans la solution à $t = 0$, $P = X_1 P_o$)

$$\mu_1 = \mu_o + RT \ln X_1 P_o$$

donc

$$\mu_1'' = \mu_o + RT \ln X_1 + RT \ln P_o + \pi \bar{V}_1$$

Or à l'équilibre thermodynamique $\mu_1' = \mu_1''$

donc :

$$\mu_o + RT \ln X_1 + RT \ln P_o + \pi \bar{V}_1 = \mu_o + RT \ln P_o$$

$$\mathbf{RT \ln X_1 + \pi \bar{V}_1 = 0}$$

En pratique on travaille à haute dilution, on peut écrire donc :

$$X_2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \lim_{X_2 \rightarrow 0} \ln(1-X_2) \approx -X_2 \quad (\text{car } \lim_{X_2 \rightarrow 0} \ln(1-X_2) = -X_2)$$

$$X_2 \rightarrow 0$$

donc

$$\underline{\pi V_1 = RT X_2}$$

On sait que le volume molaire partiel $\bar{V}_1 = V_1 / n_1$. L'équation précédente devient :

$$\underline{\pi \bar{V}_1 = RT (n_1 X_2)}$$

On a $n_1 X_2 = n_1 \cdot (n_2 / (n_1 + n_2))$;

En plus à haute dilution on peut écrire que

$$n_1 + n_2 \approx n_1 \quad \text{et} \quad n_1 X_2 \approx n_1 \cdot n_2 / n_1 = n_2$$

L'équation précédente devient :

$$\underline{\pi \bar{V}_1 = RT n_2}$$

$$\underline{\pi / C_2 = RT / M_2}$$

C_2 : concentration massique

π : pression osmotique

π/C_2 : pression osmotique réduite

L'équation $\pi/C_2 = RT/M_2$ est à la base de la détermination des masses moléculaires par mesure de la pression osmotique.

Elle a été établie pour des concentrations infiniment petites (voir approximations).

FLORY-KIGBAUM

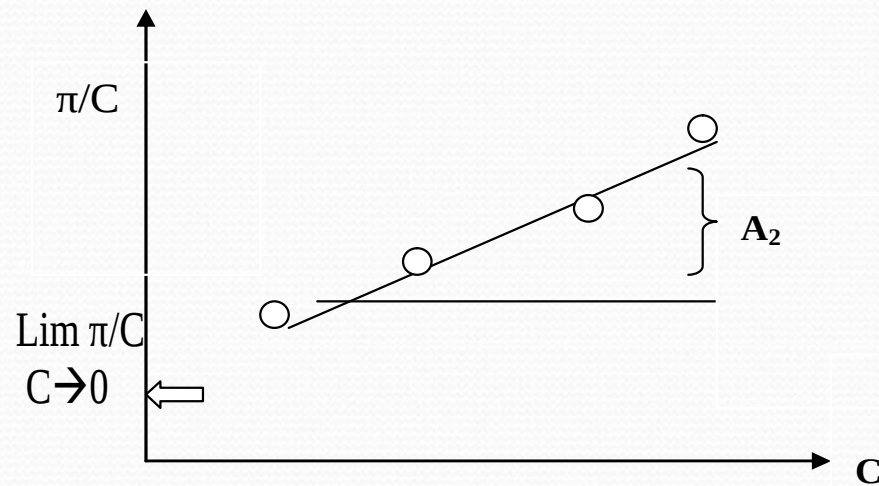
Equation plus généralisée de $\pi/C_2 = f(C)$:

$$\pi/C_2 = RT(1/M_2 + A_2 \cdot C_2 + A_3 C_2^2 + \dots)$$

Cette équation devient pour les faibles concentrations :

$$\pi/C_2 = RT(1/M_2 + A_2 \cdot C_2)$$

Le tracé donc de $\pi/C_2 = f(C)$



Nous permet d'obtenir :

$$M = RT / \lim_{C_2 \rightarrow 0} \pi/C_2$$

$RTA_2 = 2^{\text{nd}}$ Coefficient de VIRIEL: pente de la courbe

A_2 : Constante de FLORY-KIGBAUM

2-Cas d'un échantillon polydispersé

Lorsque l'échantillon est polymoléculaire (polydispersé) il faut tenir compte de chacune des contribution à la pression osmotique π des différentes chaînes de taille i et de masse moléculaire M_i et de concentration molaire C_{mi} .

Ainsi si on reprend l'équation décrite précédemment pour les fortes dilutions :

$$\pi = RTC/M$$

$$\pi = RTC_m \quad ; \quad C_m : \text{Concentration molaire}$$

$$\pi = RT \sum C_{mi}$$

C_{mi} : Concentration molaire de l'espèce i

$$\pi = RT \sum C_i / M_i$$

C_i : Concentration massique de l'espèce i

$$\pi/C = \frac{RT \sum C_i / M_i}{C}$$

C : conc. du polymère $C = \sum C_i$

$$\pi/C = RT \frac{\sum C_i / M_i}{\sum C_i}$$

($\frac{\sum C_i / M_i}{\sum C_i}$ n'est autre que $\overline{M_n}$) à démontrer

Donc

$$\pi/C = RT / \overline{M_n}$$

Si on réécrit cette équation en fonction des puissances croissantes de C (Equation de **FLORY-KIGBAUM** : le cas où C_2 est non négligeable).

$$\pi/C_2 = RT(1/\overline{M}_n + A_2 \cdot C_2 + A_3 C_2^2 + \dots)$$

Cette équation devient pour les faibles concentrations :

$$\pi/C_2 = RT(1/\overline{M}_n + A_2 \cdot C_2)$$

De la même manière que pour précédemment le tracé de $\pi/C_2 = f(C)$ nous permet d'obtenir :

$$\overline{M}_n = RT / \lim_{C_2 \rightarrow 0} \pi/C_2$$

$$C_2 \rightarrow 0$$

$RTA_2 = 2^{\text{nd}}$ Coefficient de VIRIEL : pente de la courbe

A_2 : Constante de FLORY-KIGBAUM

2-Structure des polymères

2-1 Notion formule développée plane, Configuration, Conformation en chimie organique

La formule semi-développée plane :

permet de représenter de manière très simple et rapide la structure d'une molécule, ainsi que les liaisons chimiques.

Mais

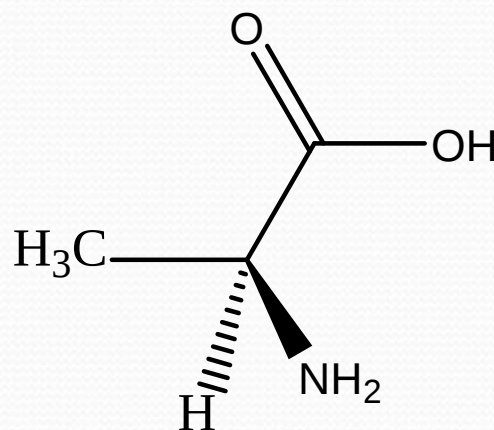
elle ne permet pas de représenter la forme de la molécule dans l'espace.

Exemple : la molécule d'éthanol sera représentée : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

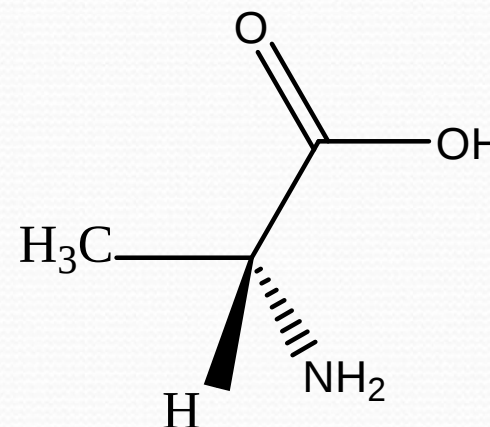
La configuration

la *configuration d'une molécule* est la disposition de ses atomes dans l'espace indépendamment des rotations autour des liaisons simples.

Exemple :



L ou S alanine



D ou R alanine

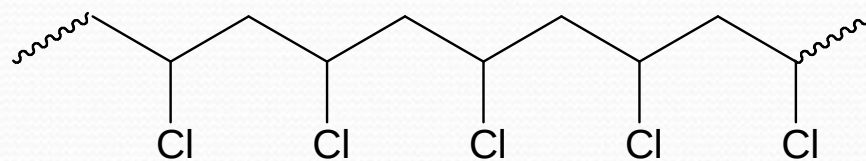
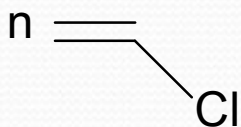
Constitution et configuration des polymères

Homopolymères: Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent **qu'une seule unité de répétition**. On distinguera les homopolymères où l'unité de répétition ressemble vaguement au monomère de départ :

chloroéthylène

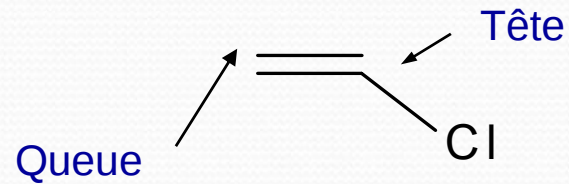


polychloroéthylène

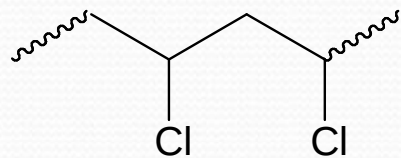


En général ces polymères sont issus de monomères mono ou divyniliques

Considérons le monomère :



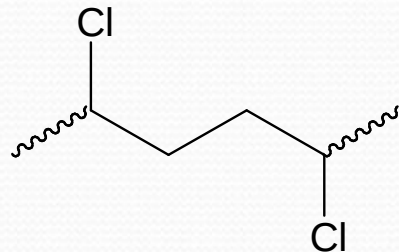
On distinguera dans ce cas trois types de structures:



Tête – Queue TQ

Head - Tail

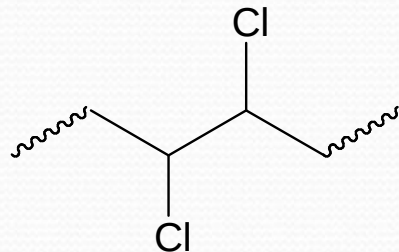
Kopf-Schwanz



Queue – Queue QQ

Tail-Tail

Schwanz-Schwanz

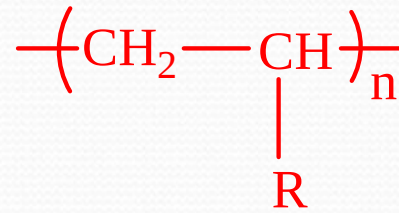


Tête – Tête TT

Head - Head

Kopf-Kopf

→ En général pour un polymère vinylique:



→ l'obtention d'une structure

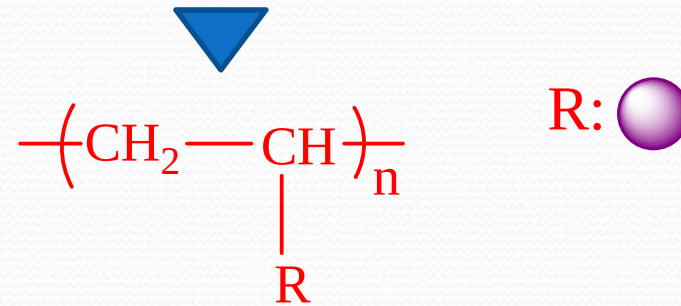
Tête – Queue,
Queue – Queue,
Tête – Tête

→ est tributaire :

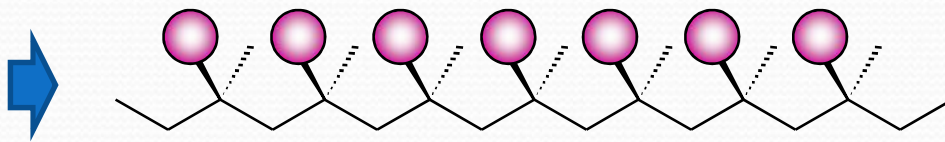
La taille et la nature du radical R
Le mode de la polymérisation
L'emploi et la nature du catalyseur

Tacticité des polymères vinyliques monosubstitués

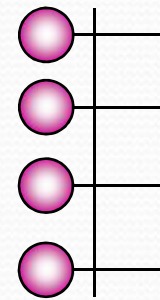
Considérons le polymère :



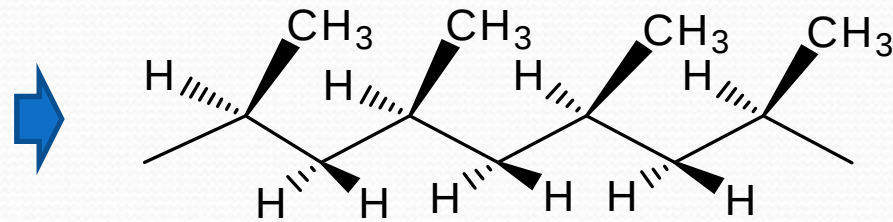
Trois géométries possibles



isotactique

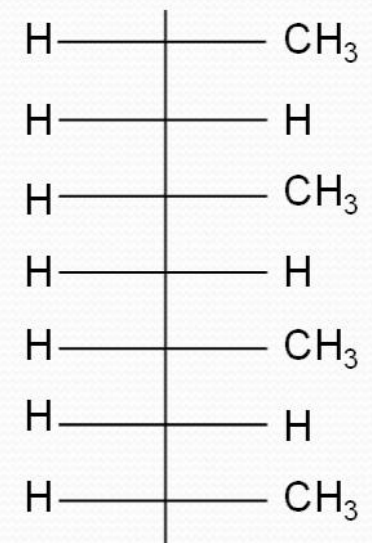


Exemple : le polypropylène isotactique



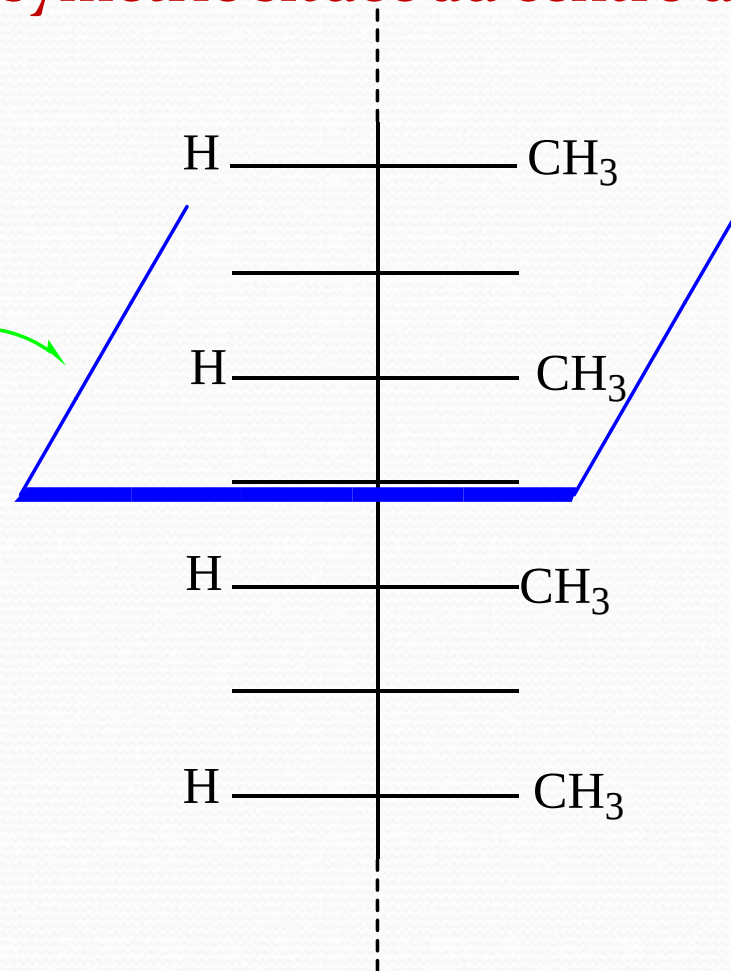
Touts les méthyles sont du même coté

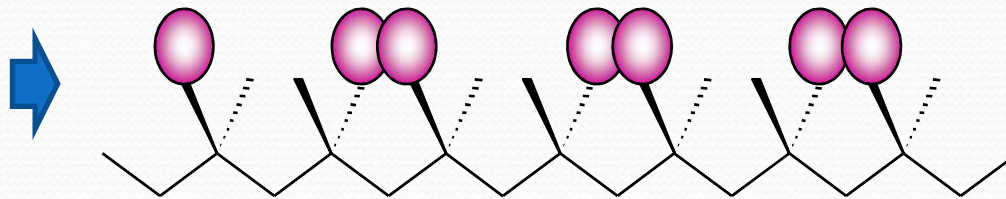
Du plan



NB: dans cette configuration tout les carbones « porteurs de CH_3) sont optiquement actifs mais pas la macromolécule : Existence d'un plan de symétrie située au centre de la chaîne carbonée.

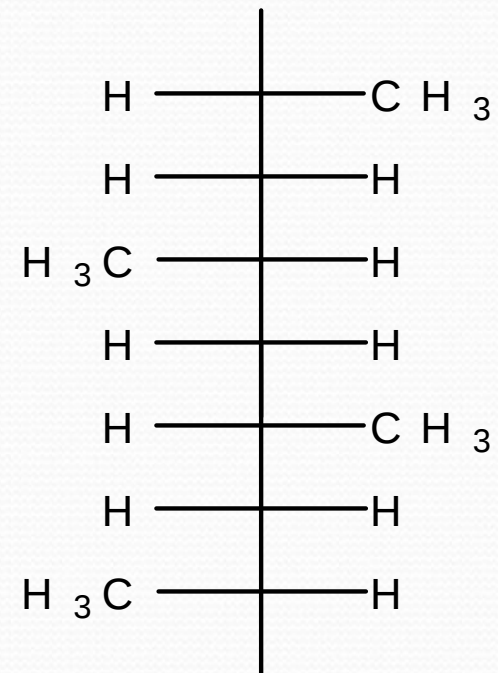
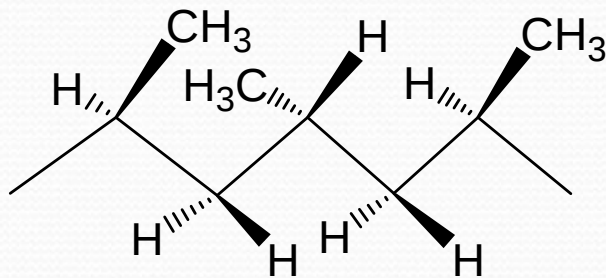
Plan de symétrie





syndiotactique

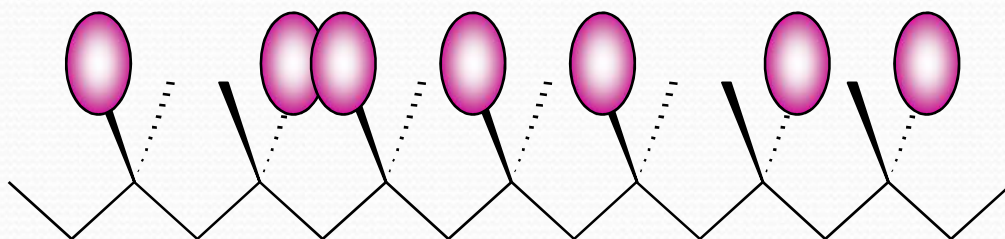
Exemple : le polypropylène syndiotactique



les méthyles sont de part et d'autres

Du plan.

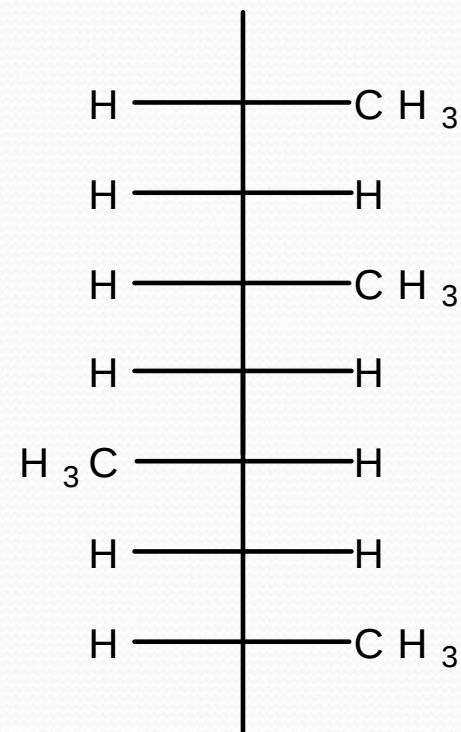
NB: dans cette configuration tout les carbones sont optiquement actifs
mais pas la macromolécule : compensation intramacromoléculaire.



atactique

Exemple : le polypropylène atactique

N.B: dans cette configuration tout les carbones sont optiquement actifs en plus absence d'éléments de symétrie $\Rightarrow$ macromolécule optiquement active.





Polymères atactiques :

le plus souvent amorphe

bonne solubilité

température de mise en forme basse

faible charge à la rupture

Polymères iso- ou syndiotactiques :

bonne aptitude à la cristallisation

faible solubilité

température de mise en forme élevée

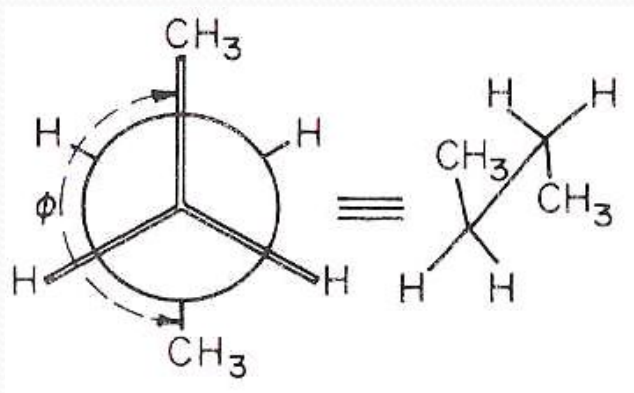
charge à la rupture plus grande

La conformation

les conformations d'une molécule sont les arrangements des atomes qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples.

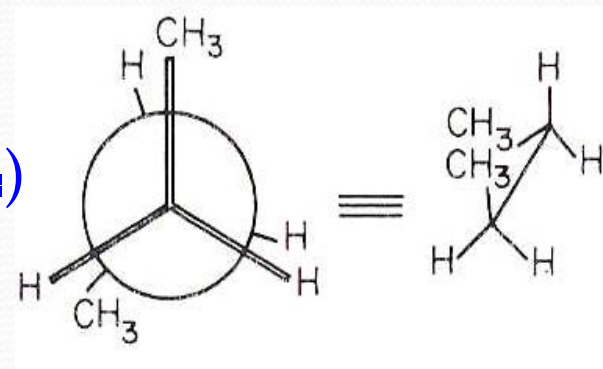
Exemple les différentes conformations du *n*-butane

Le butane $\xrightarrow{\text{(Modèle)}}$ *du polyéthylène*



(Décalée)

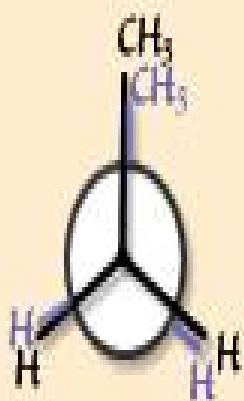
(2 Conformations $\rightleftharpoons$)



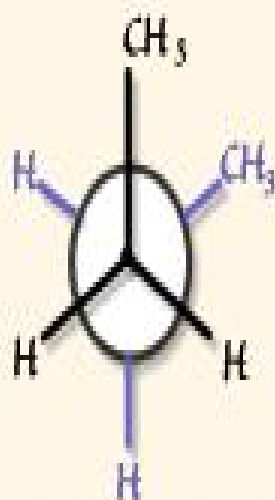
(Eclipsée)

Les principales conformations du butane sont:

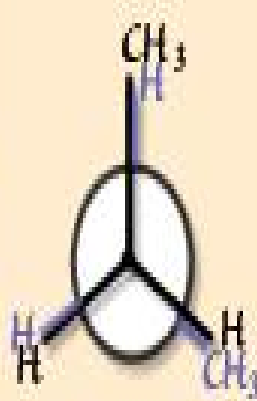
Cas du butane



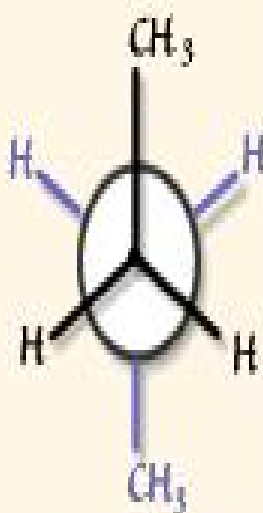
éclipsée



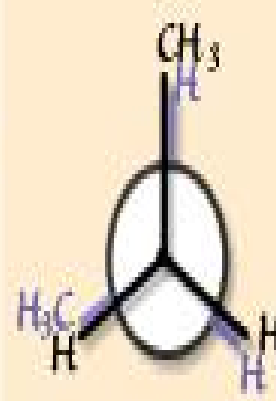
décalée "gauche"



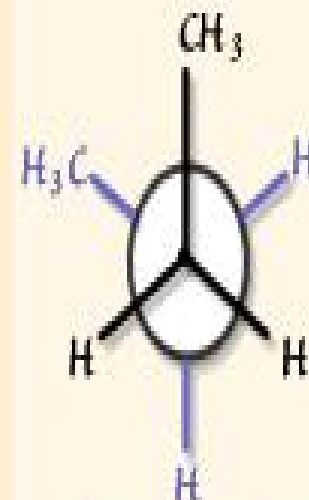
éclipsée



décalée "anti"



éclipsée

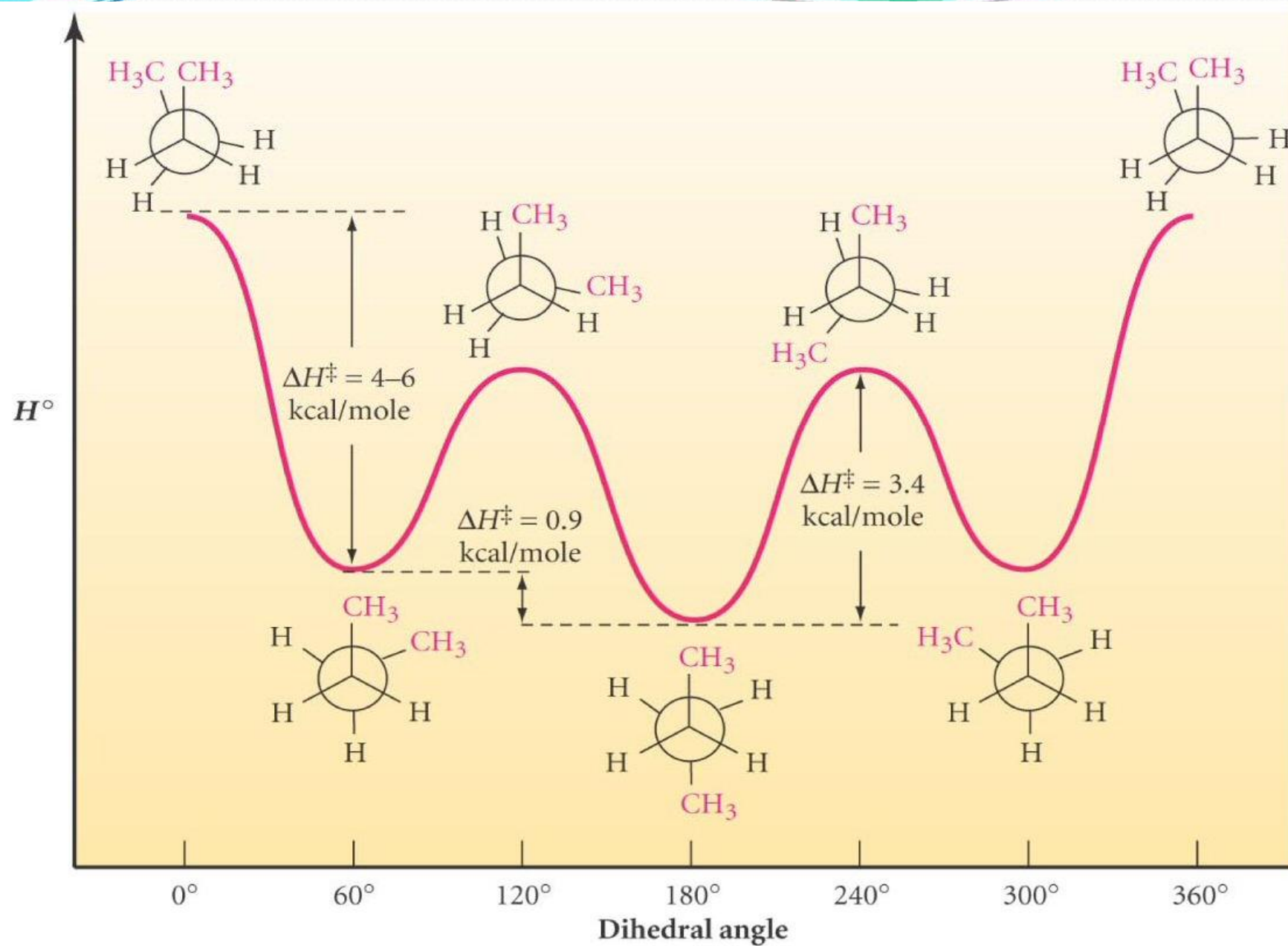


décalée "gauche"

Comment évolue l'énergie du n-butane
quand on passe d'un conformère à un autre.



*« les conformations décalées sont plus stable
que celles qui sont éclipsées »*



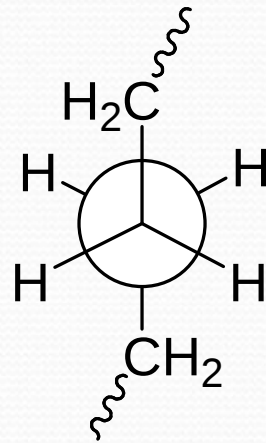
Conformation des polymères à l'état cristallin

Dans un polymère polydispersée, la conformation est régit par :

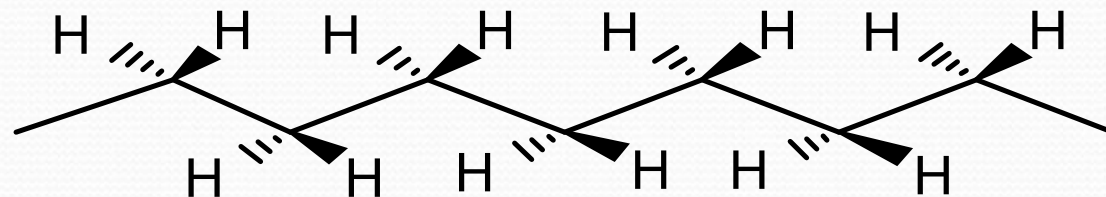
- > Les répulsions intra-chainées macromoléculaires
- > Les répulsions inter-chainées macromoléculaires

|| En général les interactions interchaines sont
|| négligeables devant celles intrachaines

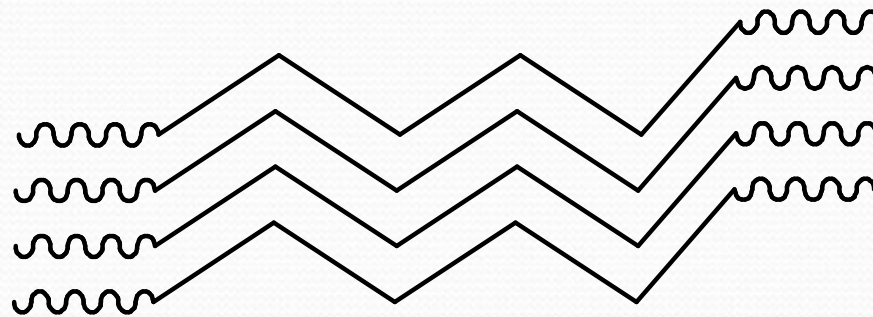
A l'état cristallin le polyéthylène peut adopter une conformation totalement trans « **all trans conformation** »



cette conformation conduira à une structure polyéthylène en zig-zag.



Cette structure en zig-zag offre la possibilité aux macromolécules de s'empiler les unes sur les autres.



—> Polymère hautement cristallin et plutôt condensé.

Industriellement cette structure est obtenue par polymérisation de l'éthylène en présence du catalyseur « Ziegler-Natta : $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ » à T° ambiante et à pression atmosphérique.

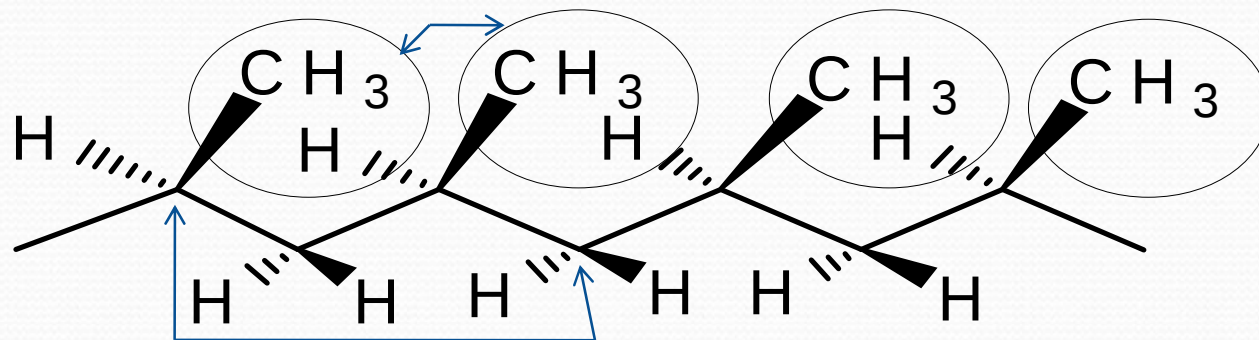


« Cependant, et c'est d'ailleurs le cas le plus fréquent, les macromolécules peuvent se présenter sous forme de chaînes repliées. Dans ce cas, plusieurs modèles ont été observés: »



-**Structure en hélice**, si on passe du polyéthylène au polypropylène (*le remplacement d'un hydrogène par un méthyle*), et pour des raisons de **gène stérique**, la macromolécule peut abandonner la disposition **linéaire** au profit d'une structure **hélicoïdale**. Ce phénomène s'accentuera au fur et à mesure que le substituant sera volumineux.

Ce phénomène est observé par exemple chez le
polypropylène isotactique.



(touts les C de la macromolécule sont Trans)

Conformation tout-trans —————> Conformation TGTGTG

«Grand gêne stérique entre les CH₃»

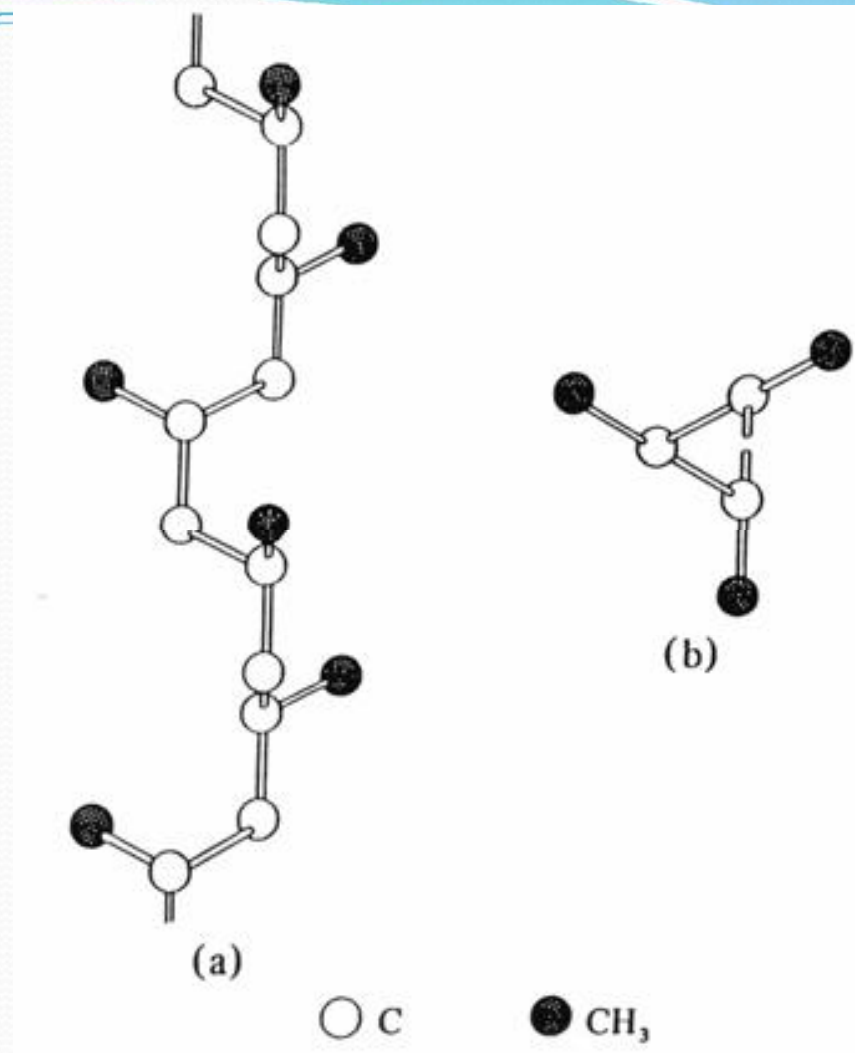
Hélice





Remarque.

Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du PP syndiotactique et atactique ou la disposition des substituants méthyles offre moins de gêne stérique.



Conformation en hélice du PP isotactique cristallin.

(a): projection parallèle, (b): projection perpendiculaire à l'axe de la spirale



Description de l'hélice PPI

Hélice 3_1 : nombre d'unité de répétition par tour de l'hélice.

Période : 0,65nm

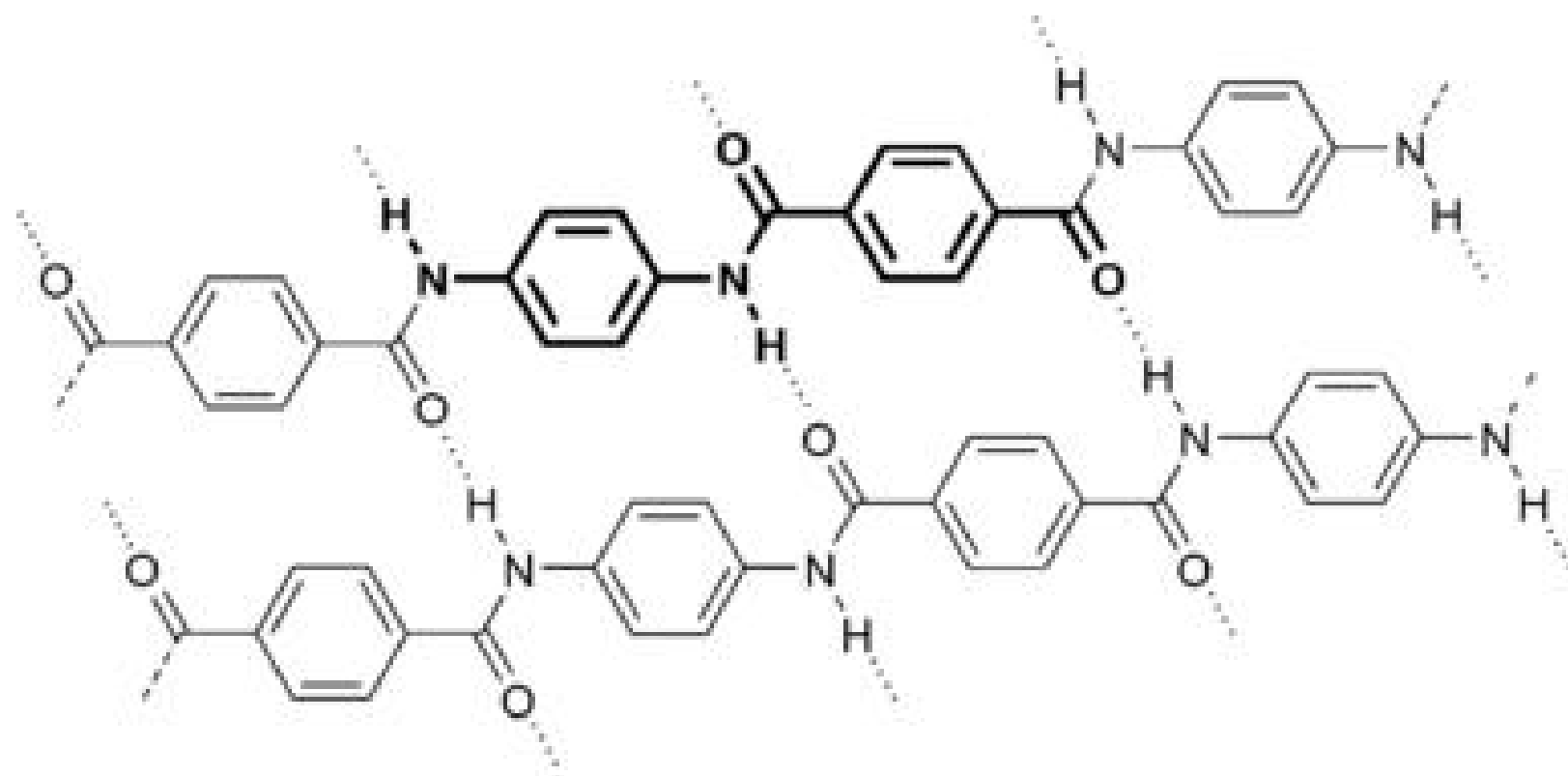
Sens de rotation : les deux sens.



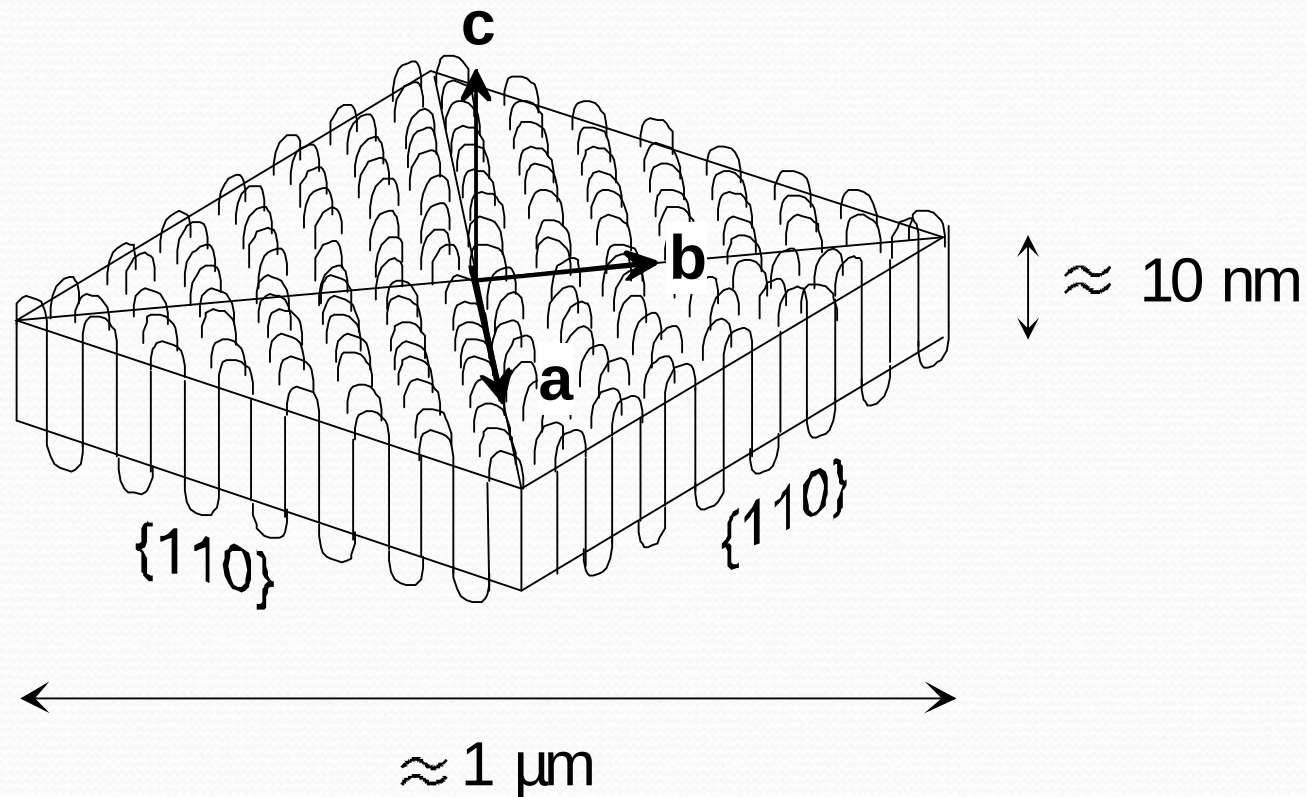
Structure en feuillets dans les polymères contenant des hétéroatomes , on rencontre des structures zig-zig trans. Dans les polyamides cette structure rend possible l'établissement de LH très forte dans le plan contenant les atomes caténaux. Il y a formation d'une structure en feuillets.

C'est le cas du polyamide aromatique poly(téréphtalamide de p-phénylène) commercialisé par la société DUPONT sous le nom

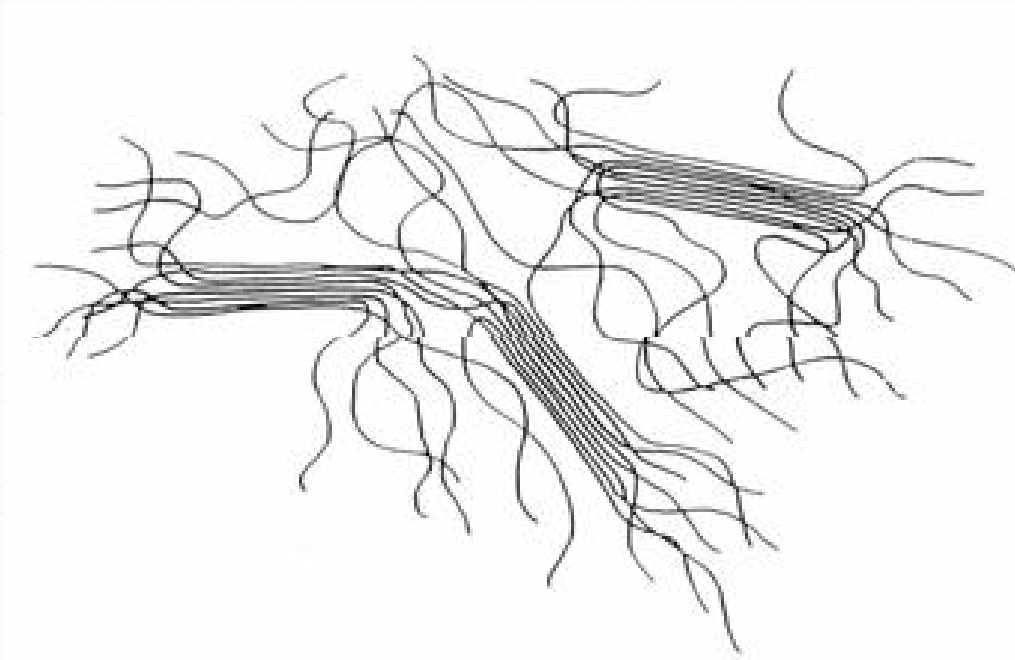
Kevlar^R



Lamelles à chaînes repliées : les chaînes sont repliées sous forme de lamelles dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.



Micelles frangées le polymère se présente sous forme d'un mélange biphasé, les lamelles se retrouvent sous forme de cristallites : zones cristallines (ordonnées) de petites dimensions situées entre phases ou zones amorphes (désordonnées).





Les polymères cristallins sont plus durs, plus rigides, plus opaques et plus résistant aux solvants, de plus haute densité T_f, T_g que leurs homologues amorphes.

Exemple : polyéthylène industriel pour la matière plastique.

PEHD

- polymère linéaire sans ramification
- imbrication des macromolécules les unes sur les autres
- polymère plutôt cristallin → **Plastique plutôt dur**

PEBD

- Polymère ramifié
- polymère amorphe → **Plastique plutôt souple**



Taux de cristallinité

La présence simultanée des zones cristallines et des zones amorphes dans un polymère a une influence importante sur ses propriétés, notamment ses propriétés thermomécaniques. Afin de les évaluer on définit un taux de cristallinité qui peut être en volume ou en masse.

Taux de cristallinité en volume:

$$X_v = \frac{\text{volume des zones cristallines}}{\text{volume total}} = \frac{V_c}{V}$$

Taux de cristallinité en masse:

$$X_m = \frac{\text{masse des zones cristallines}}{\text{masse totale}} = \frac{M_c}{M}$$



La masse totale : $M = M_c + M_a$

Le volume total : $V = V_c + V_a$

En considérant que la masse volumique de la zone amorphe est ρ_a et celle de la zone cristalline est ρ_c , l'expression de la masse totale peut s'exprimer par

$$M = \rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a$$

$$X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

$$X_m = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c V_c}{\rho V} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$



Polymère	Taux de cristallinité (%)	Réseau cristallin
-----------------	----------------------------------	--------------------------

Polyéthylène haute densité	80	orthorhombique
-------------------------------	----	----------------

Polypropylène (isotactique)	65	monoclinique
--------------------------------	----	--------------

Polyamide 6	35	monoclinique
-------------	----	--------------

Polyamide 6,6	70	triclinique
---------------	----	-------------

PVC (atactique)	5	-
-----------------	---	---

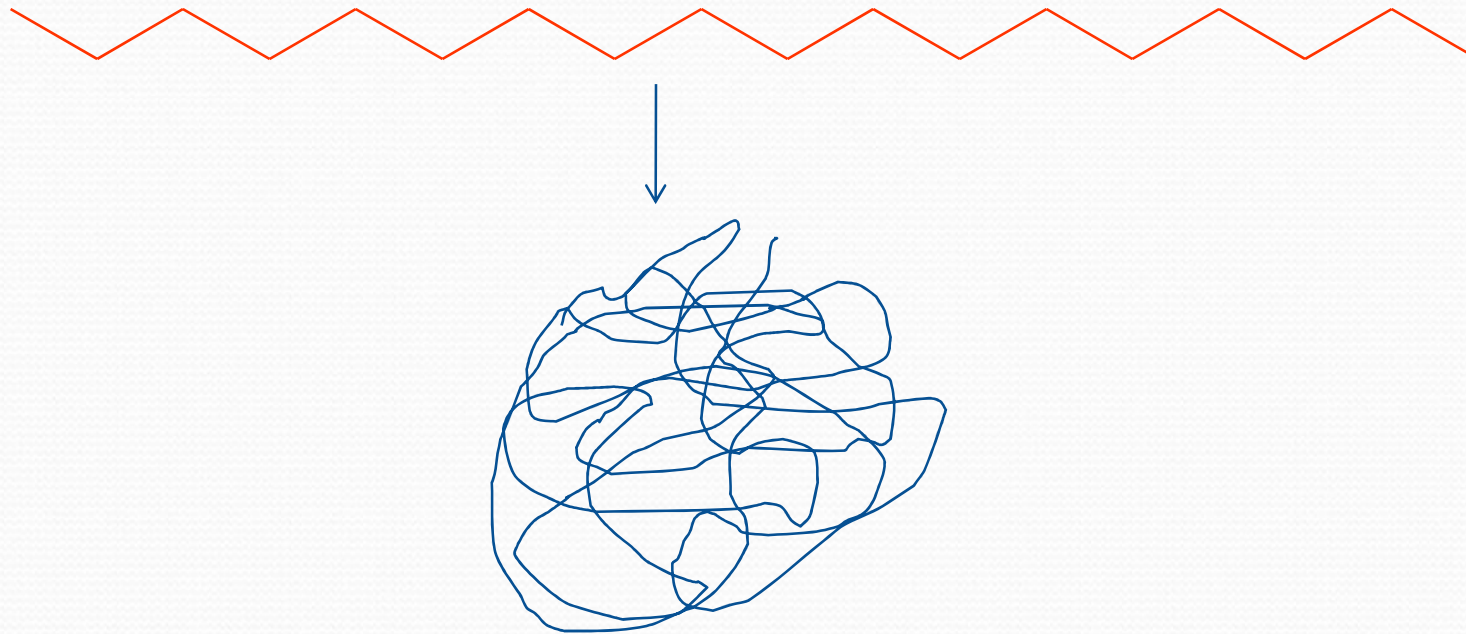
Tableau : exemples de quelques polymères cristallins

CONFORMATION DES POLYMÈRES À L'ÉTAT LIQUIDE ET FONDU

Achtung!

- A l'état solide les conformations sont figées
- A l'état liquide ou fondu on peut passer d'une conformation à une autre.

En solution ou à l'état fondu la conformation d'une chaîne change constamment : toutes les microconformations sont possibles, de la chaîne étirée à la pelote.



Comment bougent les chaînes ?

A petite échelle :

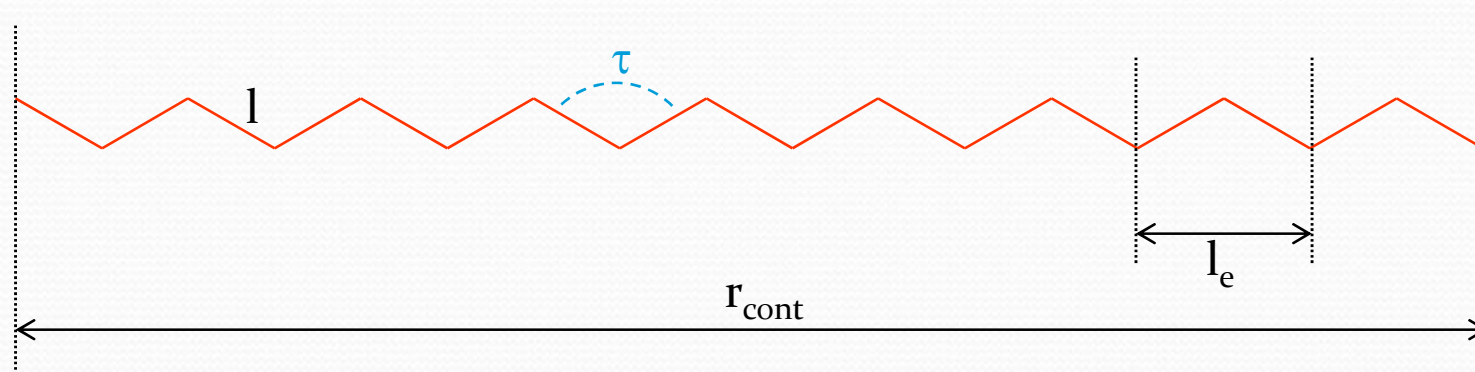
le comportement est comparable aux petites molécules. Ce que l'on observe sont les mouvements de vibration autour d'un puits de potentiel des différents paramètres internes. L'angle de valence varie ainsi entre 1 et 10° à 300 K.

A plus grande échelle :

Les mouvements cités ne prédominent plus, ce sont les mouvements impliquant les rotations des angles dièdres qui donnent au polymère la flexibilité macroscopique.

Conformation "étirée"

Chaîne comportant N liaisons chimiques de longueur l
Séquence régulière $\rightarrow$ conformation en zig-zag



Distance bout-à-bout de la chaîne totalement étirée $\rightarrow$ rayon de contour r_{cont}

$$r_{\text{cont}} = N \times l \times \sin(\tau/2) = N_e \times l_e$$

N_e nombre de liaisons effectives de longueur l_e



Prenons le cas du PE, avec $M \sim 1,4 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, soit 10 000 atomes de C. Si la chaîne est totalement étirée, la longueur totale est de 1260 nm avec un diamètre de 0,3 nm.

Si cette chaîne est grossie 1 000 000 de fois, elle correspondra à un fil de métal de 1,26 m de long et un diamètre de 0,3 mm.

Idée sur le nombre de conformations possibles

Mis à part la conformation totalement étirée, nombreuses conformations sont possibles du fait de la libre rotation autour des liaisons covalentes σ .

En fait, il existe 3 positions *énergiquement favorable* pour chaque liaison (1 anti et 2 gauches).

Pour un polymère ayant $M \sim 1,4 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, soit 10 000 atomes de carbone alors il y a 3^{10000} ou 10^{4771} conformations favorables possibles!!

Quel est la conformation la plus probable



La différence énergétique entre trans et gauche n'est pas tellement significative.



La conformation tout-trans n'est pas la favorite



On a sensiblement la même énergie pour toutes les conformations.

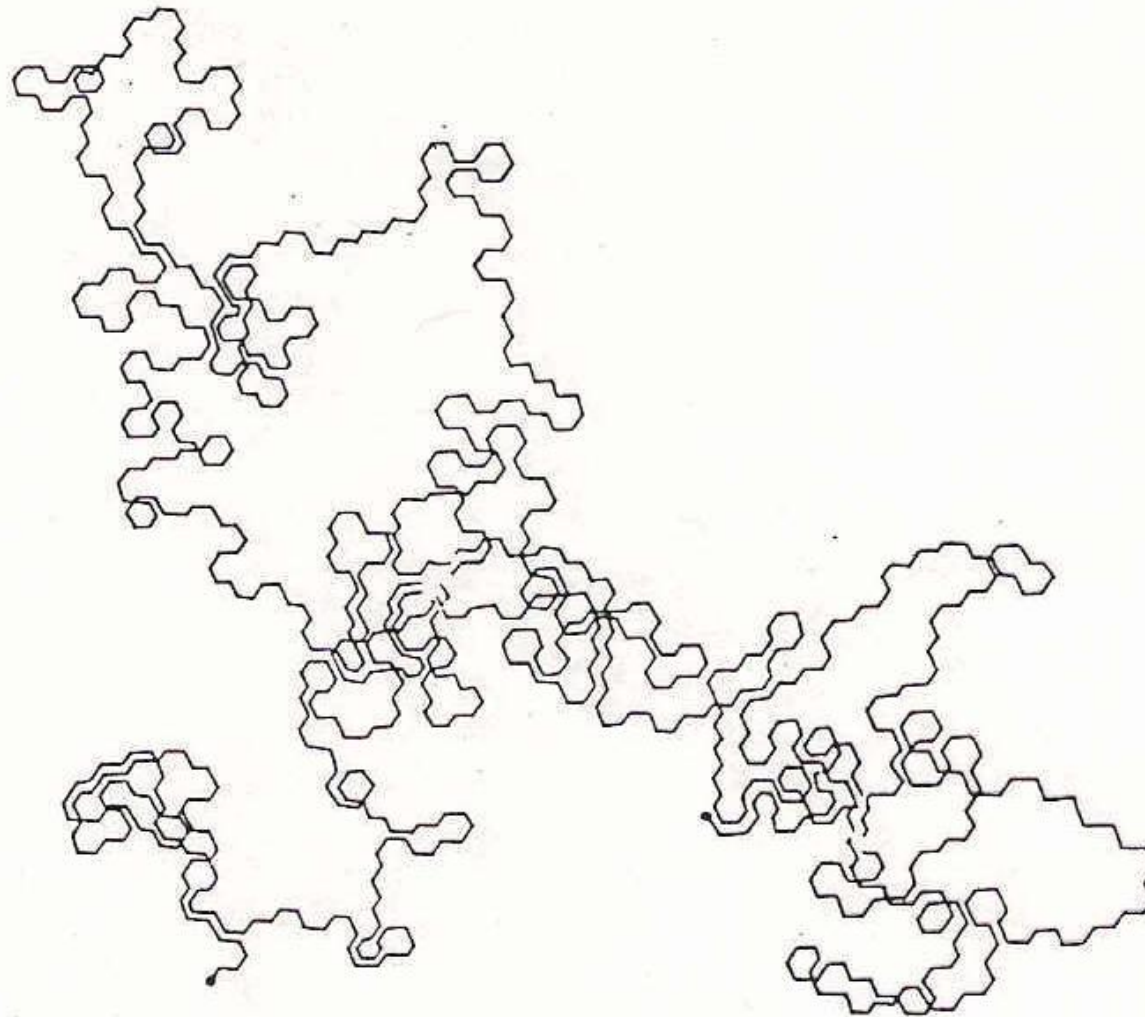


Au final on aura une conformation irrégulière



Notion de **pelote statistique Statistische Knäuel**

Pelote statistique .





Dans quelle mesure ΔH et $T \cdot \Delta S$ dépendent de la macroconformation et de la température .

À haute température $T \Delta S$ augmente → le désordre↑
À basse température $T \Delta S$ diminue → le désordre↓

Il est intéressant d'avoir une idée sur la distribution des conformations gauches et trans le long de la chaîne macromoléculaire.

- **fonction de la température ($T \Delta S$)**
- **fonction de ΔH (Stabilité de la cis)**



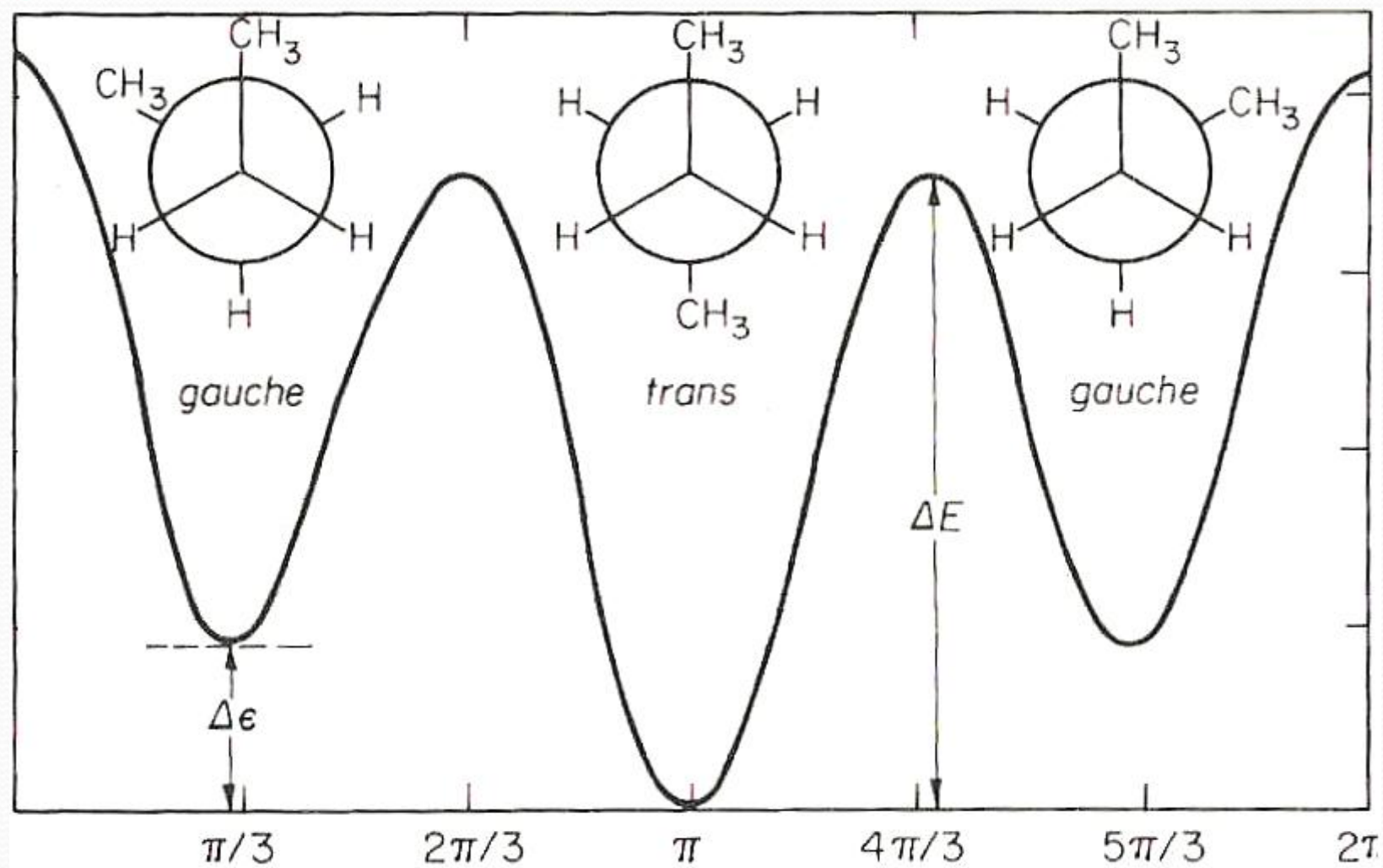
Cette distribution suit la loi de Boltzmann

$$\frac{n_g}{n_t} = 2 \cdot e^{-\frac{\Delta e}{K_b \cdot T}}$$

ng : nombre de conformations gauche

nt : nombre de conformations trans

Cette distribution sera donc quantifiée si on connaît Δe et K_b .





Diminution de la température:

proportion trans ↑

Chaîne est tendue et la pelote devient plus grande

Augmentation de la température

proportion gauche ↑

Chaîne moins tendue et la pelote devient plus petite.



Structure et réactivité des monomères

En fonction de la nature des monomères, ces derniers ne pourront pas participer à tous les types de polymérisations, même si elles sont thermodynamiquement possible.

d' autre conditions de la polymérisabilité d'un monomère donné sont la cinétique et la vitesse de polymérisation, Taux de polymérisation par rapport à la vitesse des réactions indésirables

Polymérisabilité de monomères vinyliques par des mécanismes différents.

Monomer		mécanisme de la polymérisation			
		radicalaire	anionique	cationique	Ziegler
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethylen	+	-	+	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Propylen	-	-	-	+
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Isobutylen	-	-	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Styrol	+	+	+	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Vinylchlorid	+	-	-	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$	Vinylether	-	-	+	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Acrylnitril	+	+	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$	Acrylester	+	+	-	-
$\text{O}=\text{CH}_2$	Formaldehyd	-	+	+	-
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Acetaldehyd	-	-	+	-

+ *polymérisation techniquement possible.*

1-Cause des différentes réactivités

-Aspect non thermodynamique

Thermodynamiquement toutes les polyréactions indiquées dans le tableau sont possibles. DG_p ne dépend pas du chemin suivie, elle dépend seulement de l'état initial et de l'état final.

-Au fréquentes réactions parasites

- > l'arrêt prématuré des chaînes en croissance
- > Le taux de réactions secondaires sont importante par rapport à la vitesse de croissance de la chaîne.

Les vitesses de ces polymérisations dépendent de l'énergie d'activation et donc l'état de transition —> Mécanisme de Réaction —> Etude des vitesses la réaction de croissance des macromolécules/réactions secondaires.

a-Conditions cinétiques pour une polymérisation

$$V_{\text{liaison}^*} \gg V_{\text{toutes les réactions qui bloquent les sites fonctionnels}}$$

$$V_c \gg S V_p \quad c : \text{croissance}; p \text{ réactions secondaire, terminaison}$$

- Macromolécule (en croissance) suffisamment activée en bout de chaîne pour attaquer un monomère.
- bout de chaîne actif suffisamment stable et ne s'engageant pas trop dans les réactions secondaires.

-Vitesse d'une réaction dépend de l'énergie d'activation(et proportionnelle à k).

$$K = A \cdot e^{-E/R \cdot T}$$



Pour que

la vitesse de croissance de la chaîne $\gg$ la vitesse des réactions parasites

Il faut que

$$E_c/E_p \longrightarrow 0$$

E_c : l'énergie d'activation relative à la réaction de croissance de la chaîne macromoléculaire.

E_p : l'énergie d'activation relative aux réactions parasites

b- les 5 facteurs favorisant les réactions parasites

1-les impuretés

2-le solvant

3-l'amorceur

4-le monomère

5-le polymère

à contrôler par l'expérimentateur

imposés par la synthèse envisagées

c- les facteurs influençant E_c/E_p

-La polarisation de la double liaison par : Effet I ou Effet M

$E_c \downarrow$ ←

-La stabilisation des bouts de chaînes par : Effet I ou Effet M

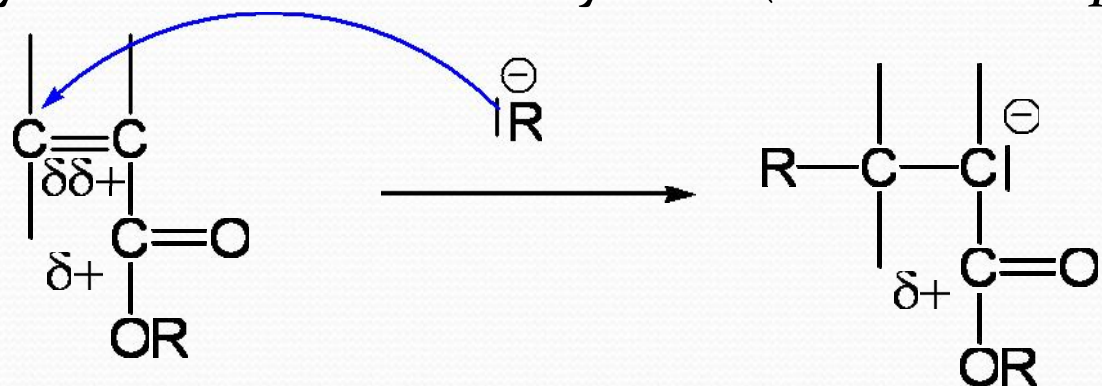
$E_p \uparrow$ ←

-Les effets stériques

d-Effets I

Polarisation de la double liaison par effet électro donneur ou électro tracteur du substituant.

Exemple. Polymérisabilité d'un acrylester(voie anionique)



*Attaque de R^- facilitée
par polarisation*

$E_c \downarrow$ $V_c \uparrow$

*bout de chaîne stabilisé par effet
-I du groupe ester*

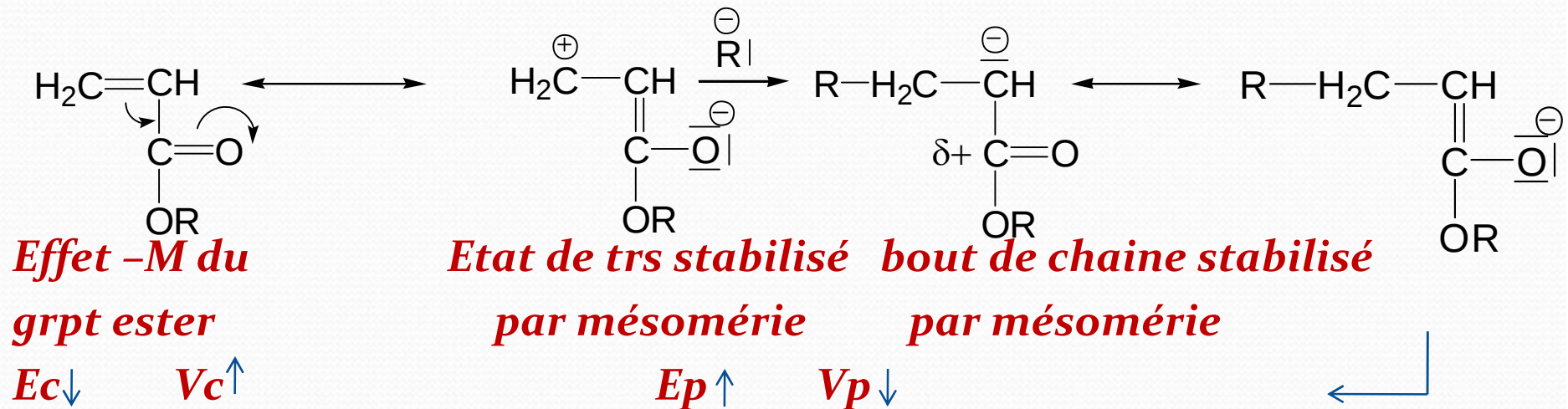
$E_p \uparrow$ $V_p \downarrow$

Conclusion: L'effet-I favorise une polymérisation par voie anionique d'un acrylester.

e-Effet M

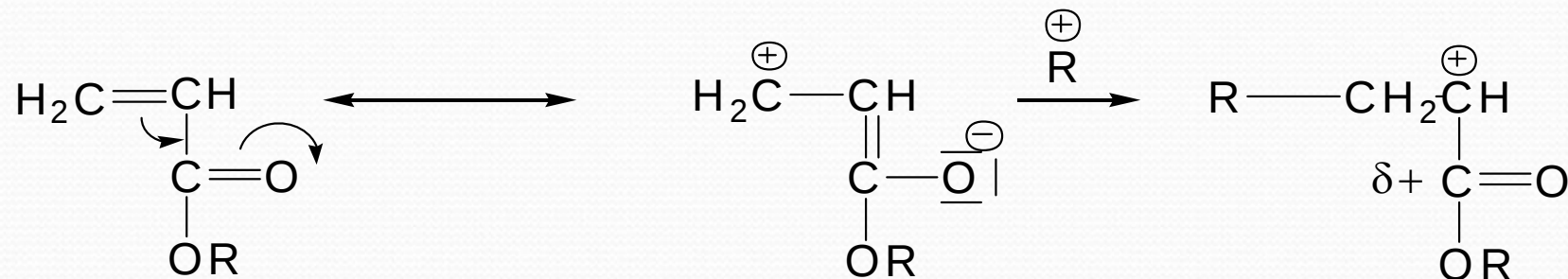
Effet de la délocalisation électronique (effet M) sur la Polymérisabilité.

Exemple. Polymérisabilité d'un acrylester (voie anionique)



Conclusion: L'effet-M favorise une polymérisation par voie anionique d'un acrylester.

Polymérisabilité par voie cationique d'un acrylester



*Très faible réactivité de R^+
avec la dble liaison*

Voir polarisation

$E_c \uparrow \quad V_c \downarrow$

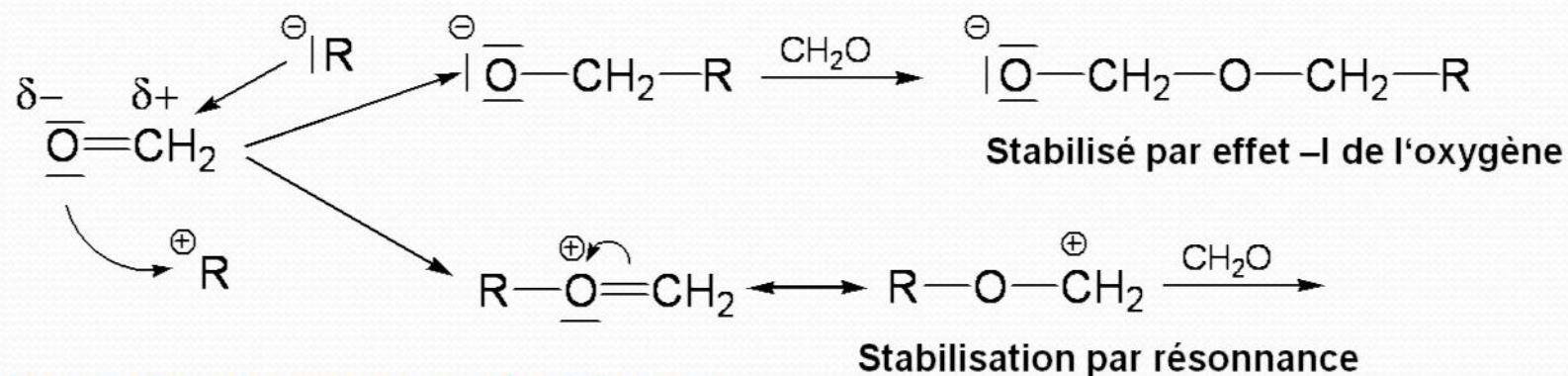
*bout de chaîne instable
voir effet $-I$ et $-M$ sur C^+*

$E_p \downarrow \quad V_p \uparrow$

*Conclusion : Les esters acryliques ne peuvent pas
polymériser par voie cationique*

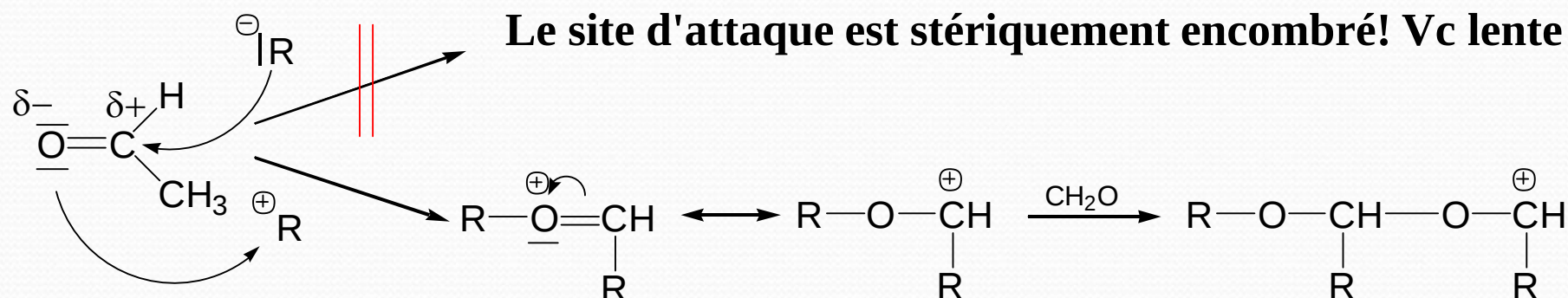
f-Effet stérique

Polymérisation du formaldéhyde



Voie cationique et anionique

Polymérisation de l'acétaldéhyde



Voie cationique favorisée

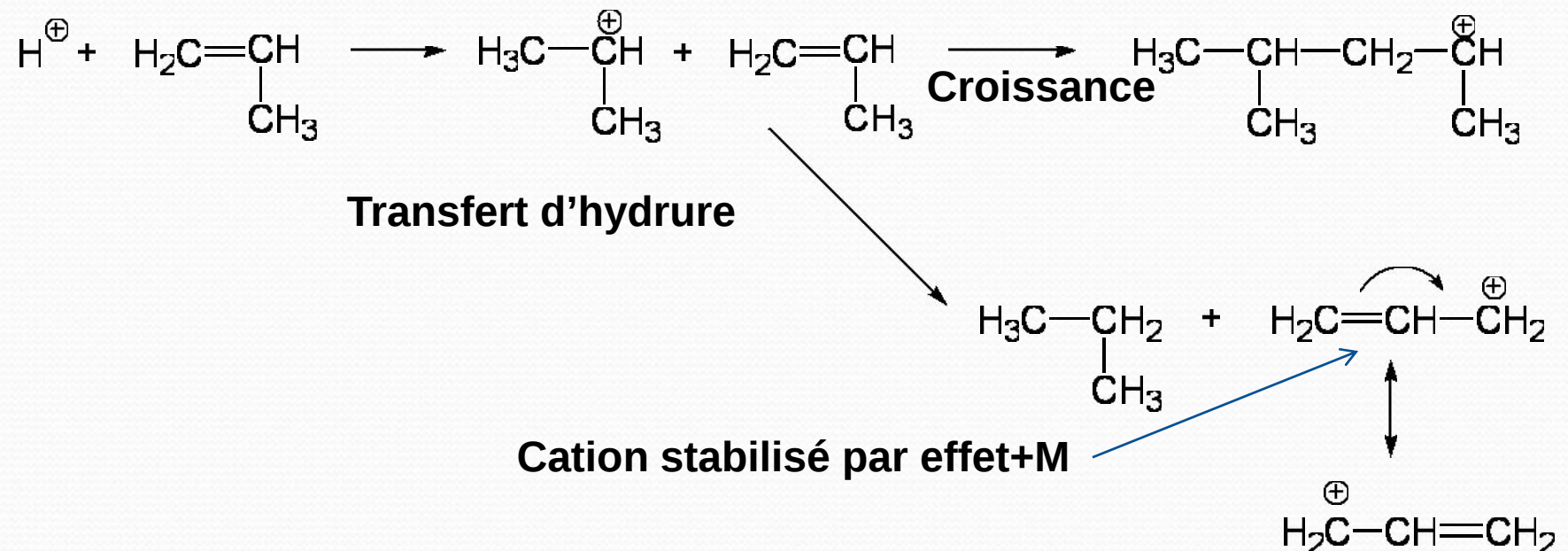
2-Autres monomères

Polymères à base de vinyles alkylés

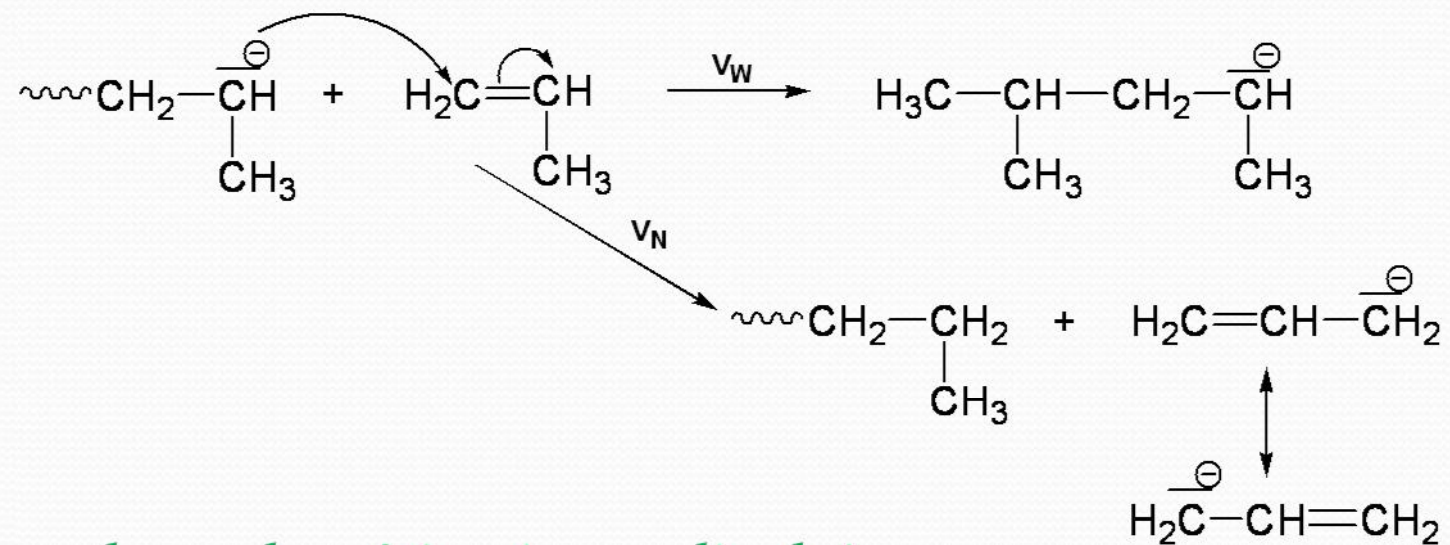
propylène : ne polymérise ni par voie cationique ,
anionique ni radicalaire. $E_c \approx E_p$

→ Auto inhibition

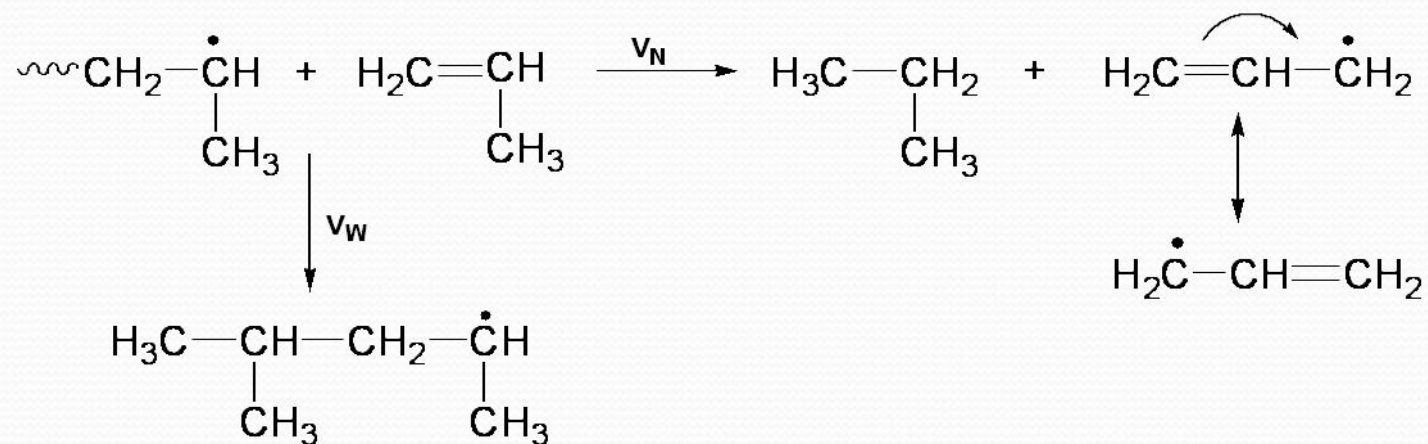
Exemple: polymérisation cationique



Exemple : polymérisation anionique



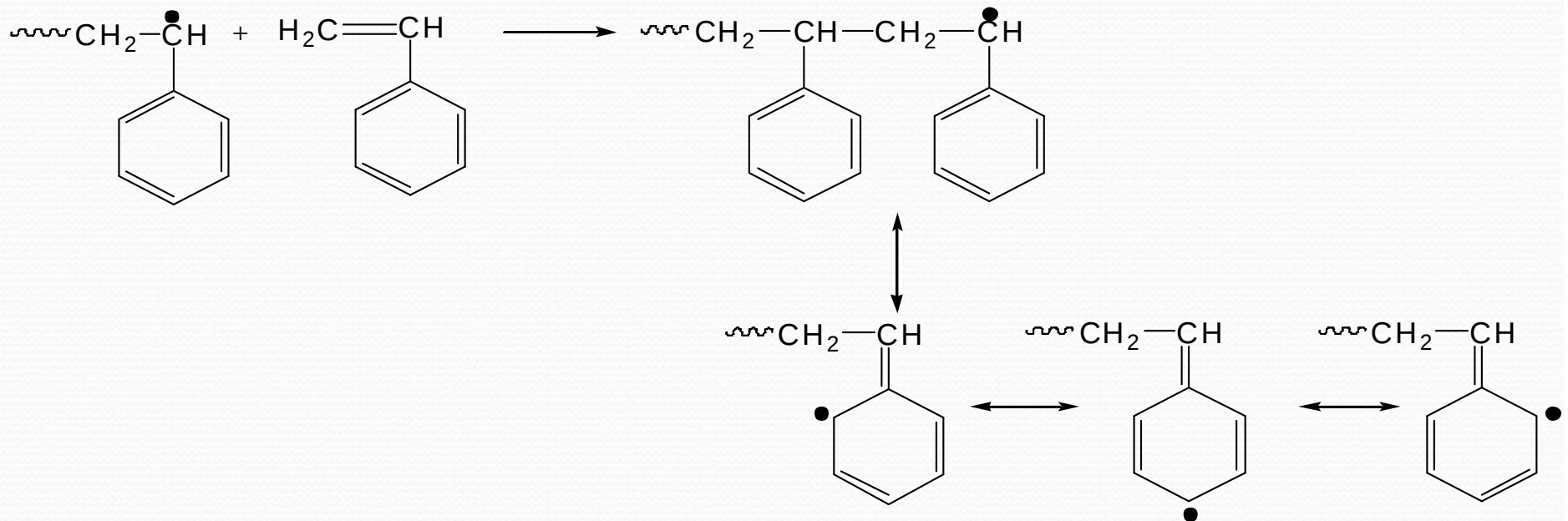
Exemple : polymérisation radicalaire



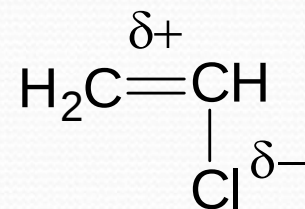
Styrène

Donne tout type de polymérisation car le noyau benzénique stabilise et active le bout de chaîne, en plus inexistence du phénomène de transfert d'hydrogène. Faible probabilité des réactions parasites.

Exemple : polymérisation radicalaire



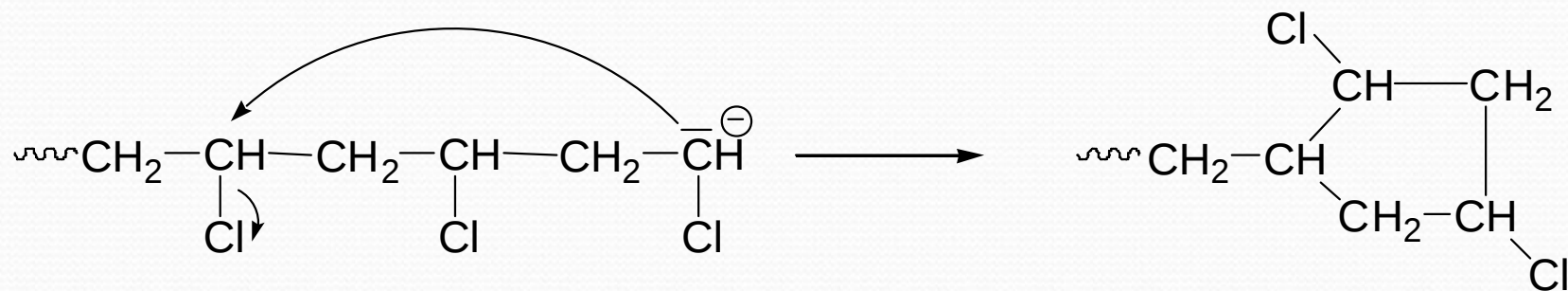
Chlorure de vinyle



L'effet -I imposé par le chlore ne favorise pas une **polymérisation cationique** : absence de site d'attaque- δ sur la double liaison.

Idem pour une **polymérisation radicalaire**.

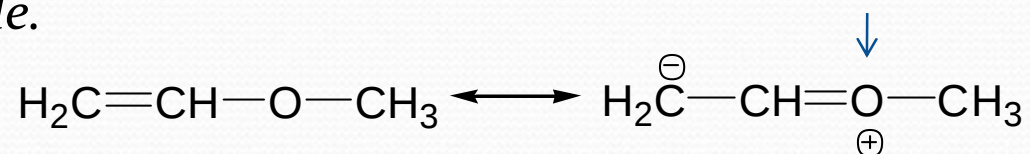
La **polymérisation anionique** est potentiellement possible mais elle est freinée par une cyclisation interne rapide.



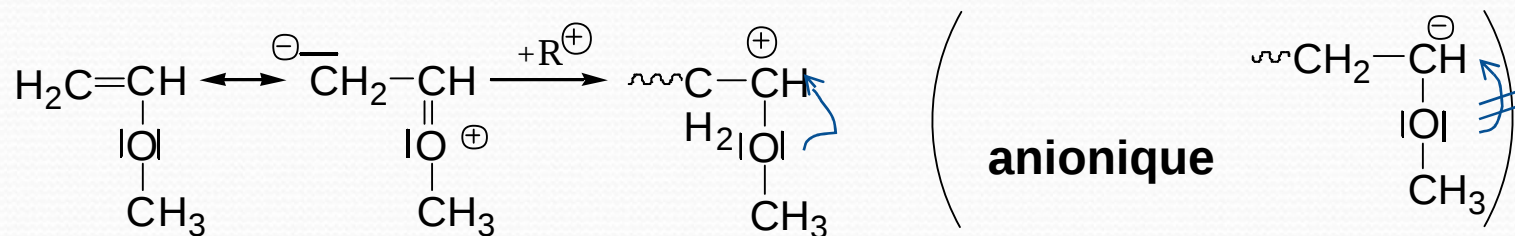
Vinyléther

Exemple : vinylméthyléther

polymérisation radicalaire : la forte polarisation de la double liaison par le groupement métoxy (+M), rend un mécanisme radicalaire inenvisageable.



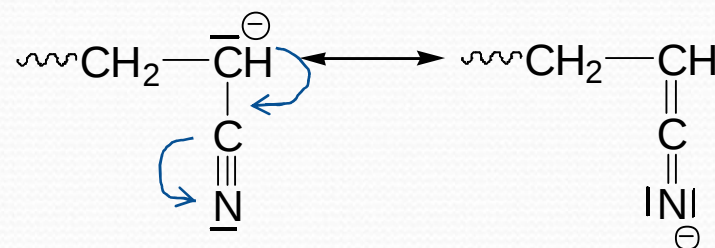
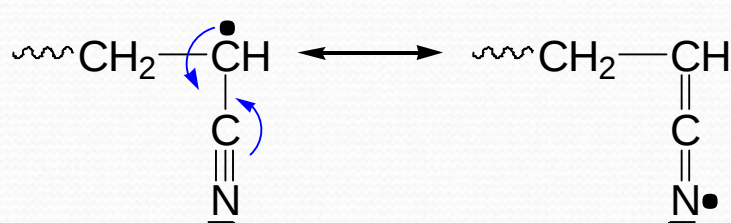
polymérisation cationique la seule fortement envisageable du fait de l'activation de l'état de transition et de la stabilité des bouts de chaînes par l'effet +M du groupement métoxy (contrairement à une polym.anion.)



Acrylnitrile

L'effet mésomère –M du groupement nitrile stabilise les bouts de chaines anioniques et radicalaires, mais pas cationiques.

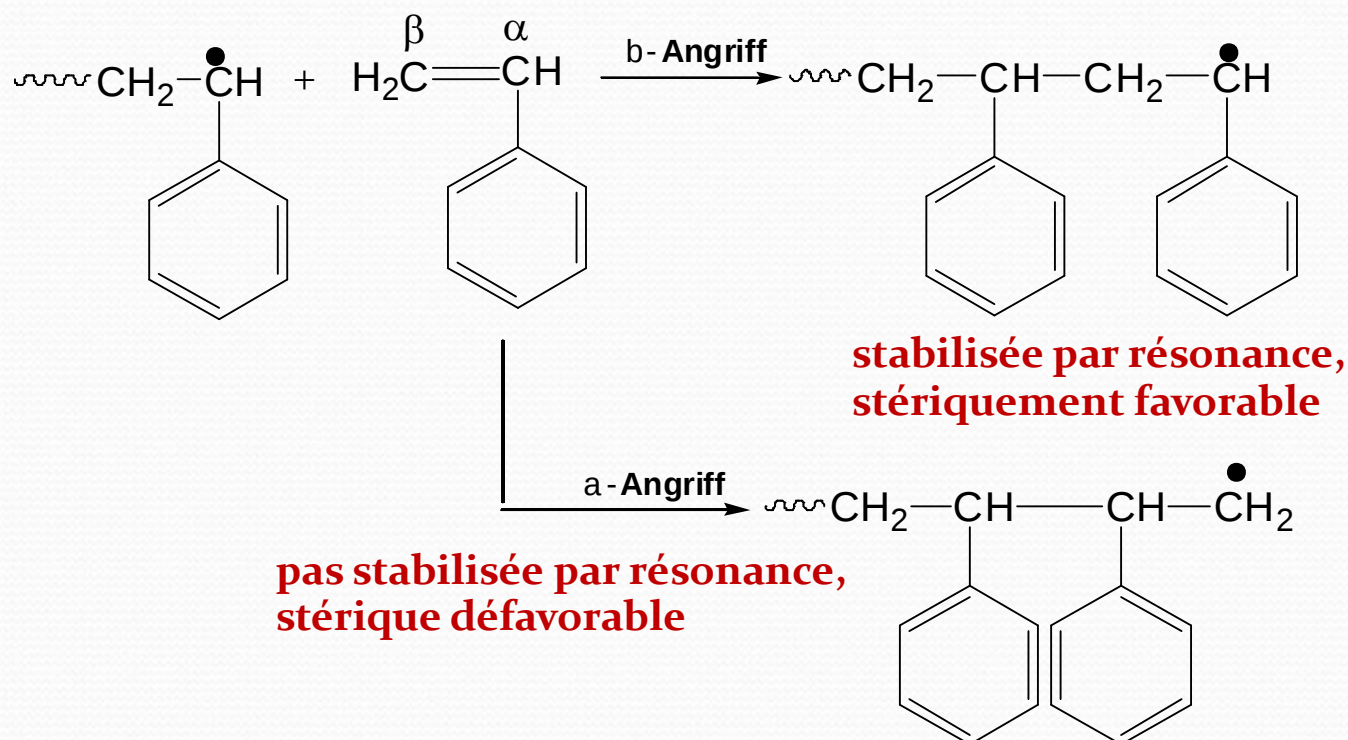
—> polymérisations plutôt radicalaires et anioniques



3-Exemple d'orientation de la polymérisation

Styrène : la polymérisation du styrène conduit préférentiellement à une structure **tête à queue** pour deux raisons :

- *Gène stérique provoqué par le noyau benzénique*
- *L'effet mésomère du noyau benzénique*



Acétate de vinyle

En plus de la structure tête à queue (prépondérante), il peut se former un léger % de structure tête à tête.

