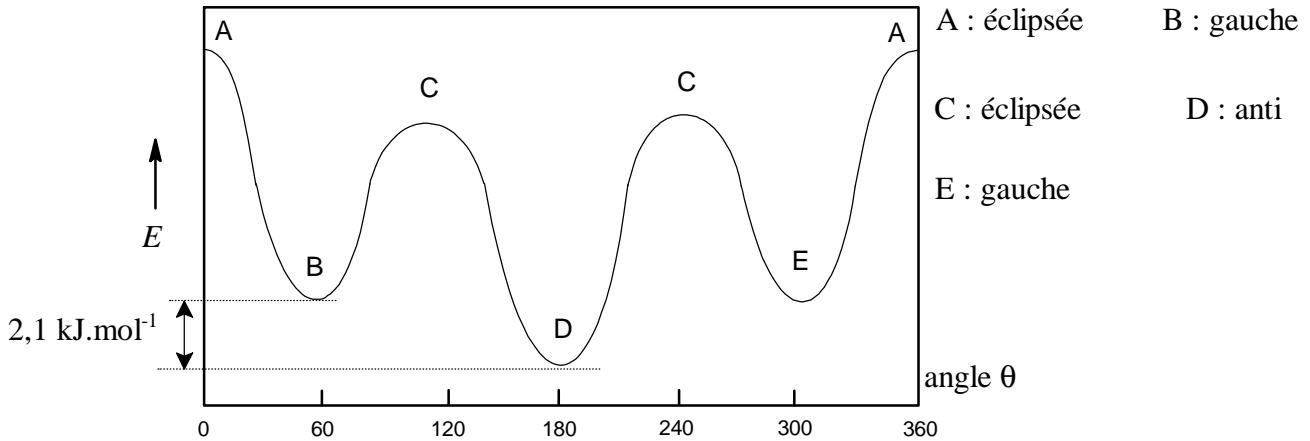


PELOTE STATISTIQUE

CONFORMATIONS D'UNE CHAÎNE FLEXIBLE ISOLEE – LA MACROMOLECULE

Rappel sur le butane



statistique de type Boltzman : $N_{\text{gauche}}/N_{\text{anti}} = 0,85$.

Il y a donc quasiment autant de chance d'avoir une conformation gauche qu'une anti.

La chaîne principale d'une macromolécule est constituée de chaînons de 0,2 à 1 nm de longueur. Elle est très flexible. L'étude statistique montre qu'elle se replie sur elle-même grâce aux conformations gauche et prend l'aspect d'une « **pelote statistique** ». C'est l'état le plus stable qui correspond au **désordre maximal**.

Attention la pelote statistique existe seulement si il y a libre rotation autour des liaisons C-C.

En absence de solvant, **les pelotes sont enchevêtrées les unes dans les autres**. Chaque chaîne interagit avec ses voisines par des liaisons de Van der Waals ou des liaisons H.

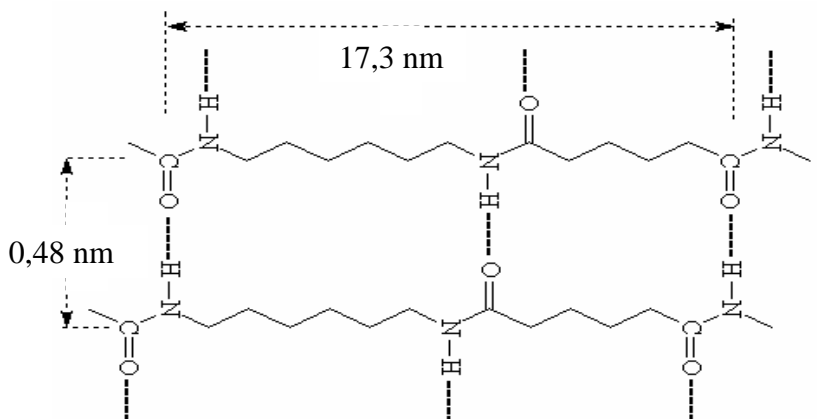
FORCES DE COHESION

force de Keesom : dipôle / dipôle (cela nécessite la présence de groupes polaires)

force de Debye : dipôle / dipôle induit

force de London : dipôle induit / dipôle induit

En présence de LH, la cohésion du matériau augmente fortement.



ÉTAT SOLIDE – LE POLYMERE

Toutes ces forces peuvent s'exercer soit de façon anarchique (polymères amorphes) soit de façon concertée entre segments orientés (polymères cristallins)

ORGANISATION LOCALE

A l'état solide on distingue :

- ***l'état amorphe ou vitreux*** sans structuration à longue distance, désordonné (liquide figé) où ***la pelote statistique*** reste un bon modèle. L'état vitreux est un état hors d'équilibre thermodynamique, métastable et cinétiquement retardé.
- ***l'état semi-cristallin*** où il existe des micro-domaines structurés (lamelles, sphérolites...) ; dans les zones cristallines, les chaînes adoptent des conformations zig-zag, hélicoïdales...qui permettent des empilement réguliers.

$$X_C = \frac{\text{masse des portions cristallines}}{\text{masse totale du polymère}}$$

X_C sera d'autant plus élevé que la chaîne est régulière (tacticité, ramifications, impuretés...) et que les forces intermoléculaires sont élevées (polarité, liaison H...)

- ***l'état caoutchoutique*** ou état élastomère

Le matériau subit un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible. Lorsqu'une traction est exercée sur le matériau, l'effort est transmis à toutes les portions de chaînes flexibles. Celles-ci perdent leur désordre et tendent vers la forme la plus étirée possible compatible avec les contraintes dues aux enchevêtrements et aux réticulations du matériau, donc vers une forme plus ordonnée, à entropie minimale. Lorsque la contrainte est relâchée, les chaînes flexibles retournent vers leur forme désordonnée à entropie maximale.

Exemples de polymères cristallins et/ou amorphes

polymères très cristallins

Polypropylène isotactique (PP)
atactique

Polystyrène syndiotactique (PS)

Polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Nylon (PA)

Polyaramides (Kevlar ®)

polymères amorphes

Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

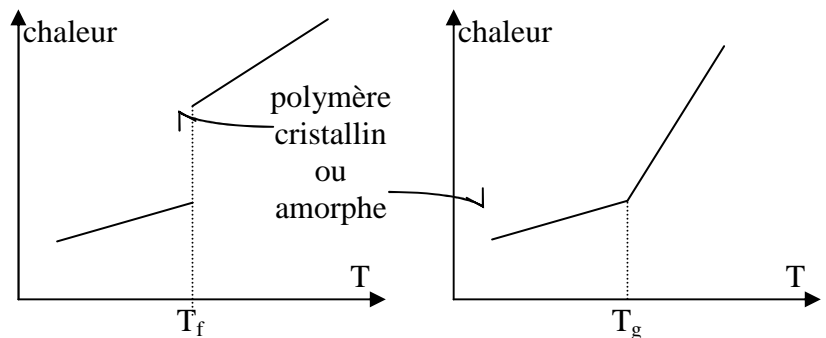
Polychlorure de vinyle (PVC) atactique

Polystyrène (PS) atactique

TRANSITION VITREUSE ET TEMPERATURE DE FUSION

DEFINITION

La fusion se produit dans les matériaux cristallins, alors que la transition vitreuse se produit dans les matériaux amorphes. La fusion est une transition du 1^{er} ordre pas la transition vitreuse.



La température de transition vitreuse est la température de passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (élévation de température).

C'est la température à partir de laquelle le polymère linéaire peut s'écouler.

Un polymère donné aura souvent à la fois des domaines amorphes et cristallins (la partie amorphe représente en général entre 30 et 60 % de la masse du polymère) donc il présentera une température de fusion *ET* une température de transition vitreuse. Mais les chaînes qui fondent ne sont pas celles qui subissent la transition vitreuse.

On a toujours : $T_g < T_F$ et de façon empirique : $T_F / T_g \# 1,5-2$ en Kelvin.

ORIGINE

Mouvement segmentaire à longue distance : alors que la chaîne entière ne peut aller nulle part, les segments de la chaîne peuvent bouger, se balancer d'avant en arrière, et tourner comme un tire-bouchon.

QU'EST-CE QUI MODIFIE LA T_G DES POLYMERES ?

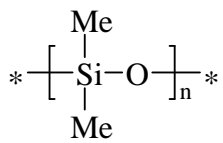
La température de transition vitreuse est le reflet de la mobilité de l'enchaînement principal, des chaînes en dérivation et des substituants latéraux ; elle est donc étroitement liée :

- à la **flexibilité** ou à la **rigidité** des liaisons de ces chaînes et substituants.
- à la place entre les chaînes de polymère donc au **volume libre** dans le polymère. Plus il y a de volume libre, plus la T_g est basse en général.

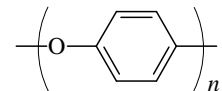
En général, la température de transition vitreuse augmente des élastomères aux polymères thermoplastiques puis aux thermodurcissables.

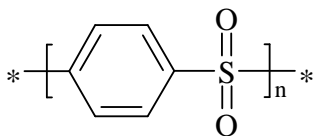
FLEXIBILITE ET POLARITE DE LA CHAÎNE PRINCIPALE (IMPORTANT)

- Plus la chaîne principale est flexible, mieux le polymère bougera et plus la T_g sera basse.

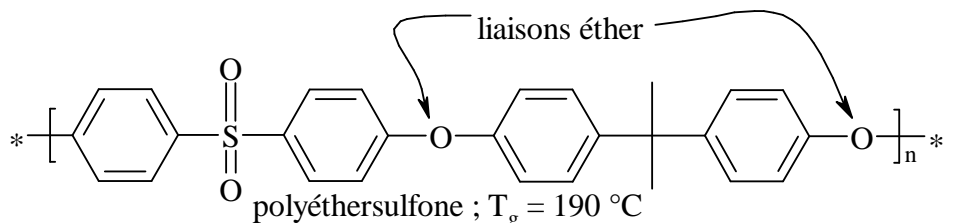


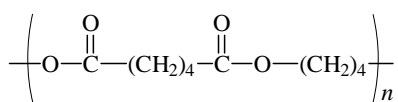
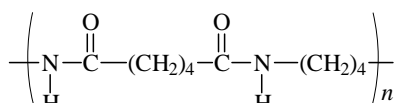
polydiméthylsiloxane
très mou
 $T_g = -127\text{ °C}$

Polyoxyméthylène $-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-$	-50 °C
Poly-1,4-oxiphénylène 	85 °C



polyphénylènesulfone
pas de T_g se dégrade à $T > 500\text{ °C}$



<ul style="list-style-type: none"> Les interactions intermoléculaires influencent fortement la température de transition vitreuse. 	Polyadipate de butanediol		$\approx -50\text{ °C}$
	Nylon 4,6		43 °C

TACTICITE

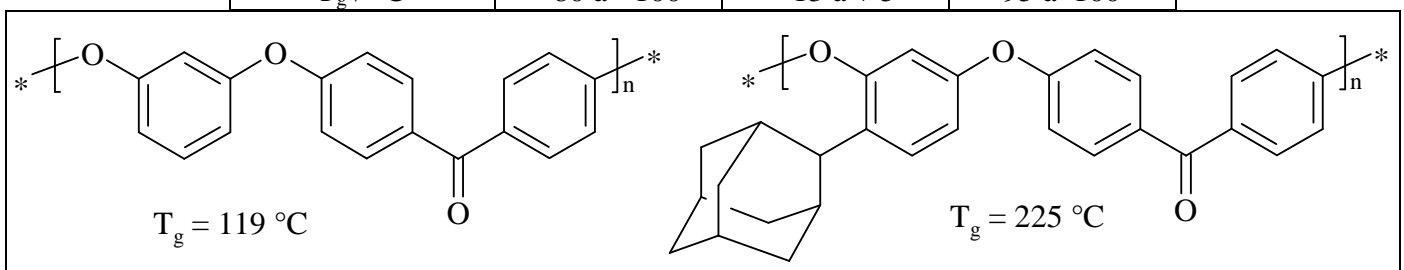
Polymère	Atactique	Isotactique	Syndiotactique	Polymère	Atactique	Isotactique	Syndiotactique
Poly(acrylate d'éthyle)	≈ 8	≈ 10		Poly(méthacrylate de butyle)	≈ 117	≈ 7	≈ 117
PMMA	≈ 100	≈ 45	≈ 150	Polyméthacrylate d'éthyle		≈ 8	≈ 120
PS	≈ 100	≈ 97	≈ 95	PP		≈ -35	≈ -35

DEGRE DE POLYMERISATION (OU MASSE MOLAIRES) $T_g = T_g^\infty \left(1 - \frac{a}{M_n} \right)$.

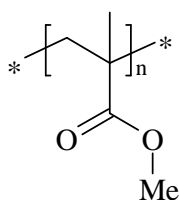
GROUPES SECONDAIRES

ancres et hameçons (petit groupe qui « accroche » la molécule voisine lorsque le polymère essaye de bouger comme un tire-bouchon)

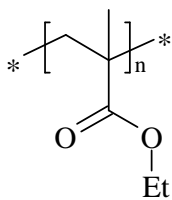
Polymère	PE	PP	PS
$T_g / \text{°C}$	- 80 à - 100	- 13 à + 5	95 à 100



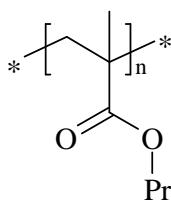
de longs bras (groupes secondaires volumineux qui empêchent les chaînes de polymères de se rapprocher)



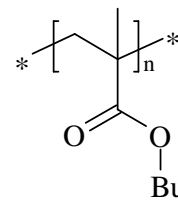
polyméthacrylate de méthyle
 $T_g = 100-120 \text{ }^\circ\text{C}$



polyméthacrylate d'éthyle
 $T_g = 65 \text{ }^\circ\text{C}$



polyméthacrylate de propyle
 $T_g = 35 \text{ }^\circ\text{C}$



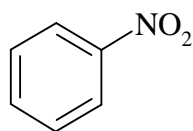
polyméthacrylate de butyle
 $T_g = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

polarité élévation de T_g . Ex : PP : $T_g = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ et PVC : $T_g = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

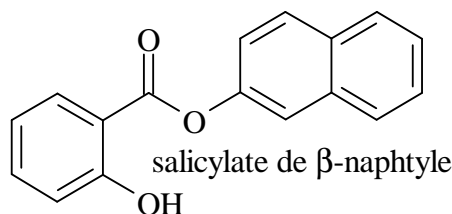
PLASTIFIANT

Ajouter un *plastifiant* va augmenter le *volume libre* car c'est une petite molécule qui va se mettre entre les chaînes de polymère et les éloigner les unes des autres. Par exemple le PVC ($T_g = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) est souvent plastifié. On choisit un plastifiant « lourd et peu volatil » pour éviter que le PVC redevienne rigide..

$\text{S} = \text{C} = \text{S}$ disulfure de carbone



nitrobenzène



salicylate de β -naphthyle

COPOLYMERE

En général l'introduction d'irrégularité dans la chaîne conduit à une diminution de T_g .

Un copolymère statistique a une T_g intermédiaire entre celles des deux polymères.

Un copolymère bloc présente deux T_g voisines de celles des deux polymères.

QU'EST-CE QUI MODIFIE LA T_F DES POLYMERES ?

T_F doit être mesurée sur des échantillons soigneusement recuits car elle dépend des conditions de formation de l'échantillon.

T_F croît avec la masse moléculaire lorsque celle-ci est faible mais devient presque indépendant à des hauts degrés de polymérisation ($> 200-300$).

Lors du changement d'état : $\Delta_f G^\circ = 0 = \Delta_f H^\circ - T_F \Delta_f S^\circ$ donc $T_F = \Delta_f H^\circ / \Delta_f S^\circ$. T_F est d'autant plus élevée que $\Delta_f H^\circ$ est grande (ce qui est dû à l'existence de forces de cohésion intenses) et $\Delta_f S^\circ$ est petite (ce qui correspond à un accroissement de la rigidité de la macromolécule).

PET : $T_F = 256 \text{ }^\circ\text{C}$ en raison de la rigidité

Nylon-6,6 : $T_F = 264 \text{ }^\circ\text{C}$

Polyamide-6 : $T_F = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ en raison des liaisons hydrogène

POLYMERES EN SOLUTION

INTERACTION SOLVANT-POLYMERE

Dissolution vraie = dispersion des macromolécules individuelles dans le **solvant** (solutions diluées)

Cas des solutions plus concentrées ou de la dispersion de peu de solvant dans le polymère solide amène à étudier les propriétés dites de **plastification**.

L'affinité des éléments de la chaîne pour leurs semblables est en **compétition thermodynamique** avec leur affinité pour les molécules de solvant.

Si les affinités des chaînons pour eux-mêmes et pour le solvant sont égales, la chaîne est libre de prendre une configuration dite **gaussienne**. On donne la distance moyenne entre les deux extrémités de la chaîne à n chaînons de longueur a : $a \cdot n^{0.5}$.

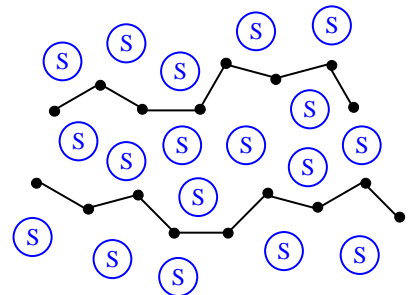
Si l'affinité pour le solvant décroît légèrement à partir de la situation précédente, par suite d'une variation de la température par exemple, la chaîne s'effondre sur elle-même et précipite. Cette situation limite, dite du **solvant Θ** , est thermodynamiquement la même que celle d'une macromolécule entourée d'éléments semblables (polymère fondu). Les dimensions moyennes d'une chaîne sont celles de la **pelote statistique**.

GONFLEMENT

Un solvant qui a une bonne affinité pour le polymère tend à se placer au voisinage de la chaîne et à écarter les chaînons de polymères les uns des autres. Le volume libre s'accroît et la température de la transition vitreuse diminue. La pelote statistique gonfle puis se déplie et à la limite le polymère peut se solubiliser.

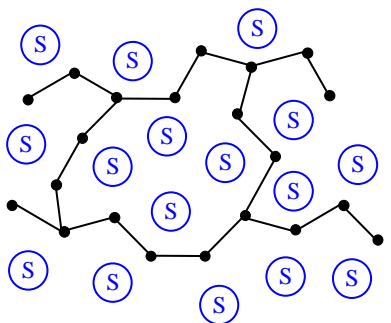
Rq : il est préférable de se trouver au-dessus de la température de transition vitreuse pour faciliter la pénétration du solvant dans les parties amorphes, qui ont une moindre cohésion que les cristallites.

Ex : l'eau est pour les PA-6, 66 un plastifiant non permanent car la liaison H (entre C=O et NH) peut être rompue au profit des molécules d'eau. Les PA absorbent jusqu'à 9 % d'eau et T_g chute de 30 K.



GEL

Les polymères réticulés ne peuvent pas être solubles : ils sont soumis à un gonflement. Ce gonflement est de nature osmotique : les molécules de solvant tendent à diluer les chaînons en les écartant. Du fait de la réticulation, cela revient à étirer les portions de polymère entre nœuds, ce à quoi s'oppose le phénomène antagoniste de l'élasticité caoutchoutique. Cette propriété est utilisée pour mesurer le taux moyen de réticulation. La masse gonflée de solvant est nommée **gel**.



Rappel : effet de gel en polymérisation radicalaire
point de gel en polycondensation

CAS PARTICULIER DES HYDROGELS

Ex : couches de bébés polyacrylique - joint d'étanchéité très efficace, utilisé en particulier pour prévenir les infiltrations d'eau du tunnel sous la Manche.

La capacité d'absorption de solvant, ou gonflement, Q , est définie à partir de la fraction volumique

ϕ_2 du polymère (noté 2) en présence de solvant (noté 1) : $Q = \frac{1}{\phi_2}$.

En considérant l'eau comme solvant, $Q = 1$ pour un polymère n'absorbant pas d'eau (non hydrophile) ; le polymère absorbe d'autant plus d'eau que, à l'équilibre, ϕ_2 est plus petit, donc que Q est plus élevé.

	Symbole	Motif constitutif du polymère	Gonflement Q
Poly(méthacrylate de méthyle)	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C} - \text{CH}_2 \right) \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$	# 1
Poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)	PHEMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C} - \text{CH}_2 \right) \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	1,5 à 1,7
Poly[méthacrylate de 2-(2-hydroxyéthoxy)-éthyle]	PHEEMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C} - \text{CH}_2 \right) \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} - \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_2 \text{H} \end{array}$	5
Poly[méthacrylate de (2,3-dihydroxy)-propyle]	PDHPMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C} - \text{CH}_2 \right) \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	3 à 20

L'augmentation du caractère hydrophile du substituant (hydroxyéthyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, ...) se traduit par un gonflement progressif des hydrogels.

VISCOSITE

Les polymères bougent plus lentement que les petites molécules.

Si on dissout un polymère dans un solvant, la solution sera beaucoup plus visqueuse que le solvant pur.

En fait, la mesure de ce changement de viscosité est utilisée pour estimer une masse moléculaire du polymère selon $[\eta] = KM^\alpha$ où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque. Les paramètres K et α dépendent du polymère.

Viscosité relative : $\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0$

Viscosité spécifique : $\eta_{\text{spé}} = \eta - \eta_0 / \eta_0 = t - t_0 / t_0$

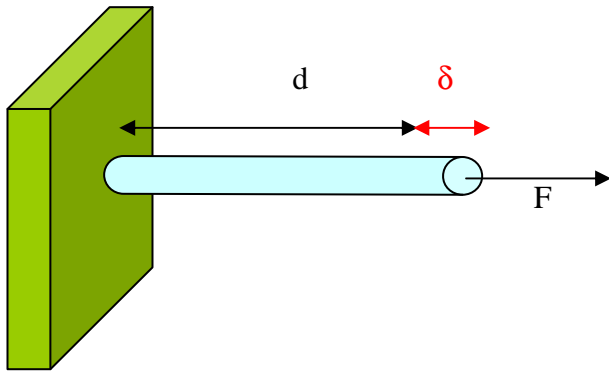
Viscosité réduite : $\eta_{\text{red}} = 1/c \text{ Ln}(\eta_{\text{rel}})$

Viscosité intrinsèque : $[\eta] = \lim (\eta_{\text{spé}} / c)$ quand c tend vers 0.

η_0 est la viscosité du solvant, t_0 son temps d'écoulement.

DEFORMATION ET ÉLASTICITE

REGIMES DE DEFORMATION ET MODULE DE YOUNG



Si la force n'est pas trop forte, on observe un allongement δ qui est proportionnel à d et à F : c'est le **régime linéaire**. Au-delà, la proportionnalité n'est pas respectée.

Si l'on relâche la traction et le cylindre revient à sa forme de départ, la déformation était **élastique, plastique** sinon.

Si la force est trop forte le corps peut se casser (corps **cassant**, p. ex. du verre) ou s'allonger très rapidement (corps **ductile**) avant de se casser.

On est amené à introduire l'**effort** ou **contrainte** :

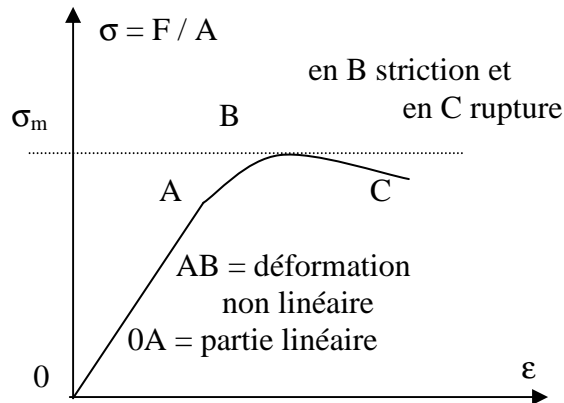
$$\sigma = F/A$$

A = surface de la section

$$[\sigma] = \text{N/m}^2$$

On tient compte de la proportionnalité de δ avec d en introduisant la **déformation** ou **allongement** (relative) ϵ (sans dimension) : $\epsilon = \delta / d$.

La proportionnalité (lorsqu'elle existe) entre déformation élastique et effort s'exprime par le **module d'Young** ou **module d'élasticité** E (N/m^2) : $\sigma = E * \epsilon$



Le module d'Young est de la dimension d'une pression et est en général exprimé en mégapascal (Mpa).

En B, pour une valeur F_m de la force appliquée apparaît une striction qui précède la rupture en C.

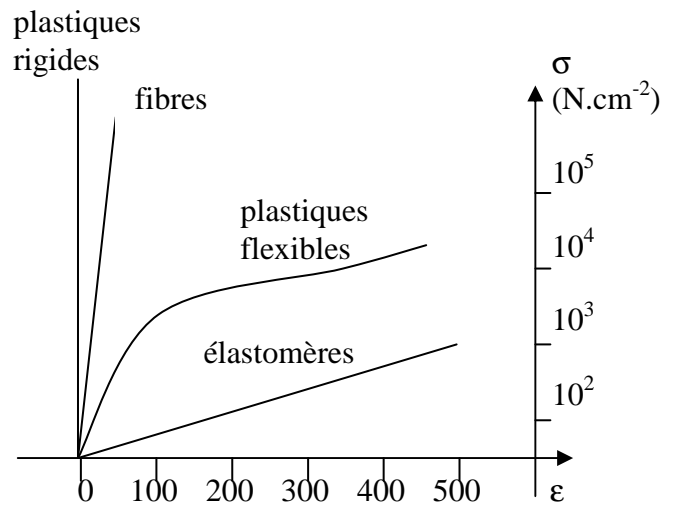
La résistance à la traction est : $\sigma_m = F_m/A_m$

La distinction entre la rigidité et la résistance mécanique d'un polymère est importante. Une grande rigidité correspond à une faible déformation élastique, et une grande résistance correspond à une capacité élevée à éviter l'effondrement par déformation plastique ou par rupture.

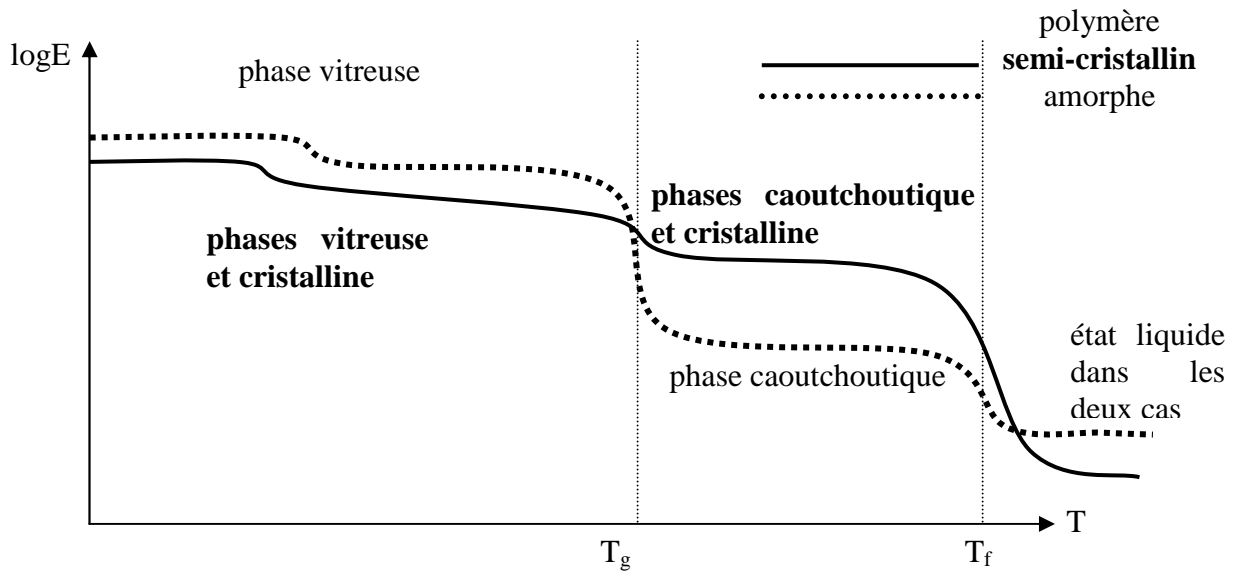
Nanotubes	E (N m^{-2})	Kevlar	E (N m^{-2})	Plexiglass	E (N m^{-2})
(Carbone)	1100000	Brique :	34500	Polycarbonate	2380
Fibre de carbone	190000	Polyamide	20000	Nylon	2300
Acier :	200000	Polystyrène	3000 à 5000	Polyester	2000 à 4000
Al :	70000	Résine epoxy	3000 à 3400	Polyéthylène	1000 à 5000
			3500		200 à 700

INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR E (E dépend du temps, de la température et du matériau).

- Les élastomères, comme le polyisoprène, le polybutadiène et le polyisobutène, ont un module d'élasticité très faible. Ils subissent un fort allongement sous l'action d'une contrainte faible.
- Des plastiques flexibles comme le polyéthylène et le polypropylène diffèrent des rigides en résistant moins bien qu'eux à la déformation mais avec une moindre tendance à la rupture.
- Les plastiques rigides (E élevé, faible déformation) :
 - le polystyrène, le polyméthylméthacrylate ou le polycarbonate ont une grande rigidité mais il ne faut pas une très grande énergie pour provoquer la rupture. Ils peuvent être cassants.
 - les fibres, comme les polyamides (nylon), le Kevlar ou les fibres de carbone, ont un fort module d'élasticité mais un allongement à la rupture plus élevé.
- Par rapport à un matériau amorphe, on observe pour un matériau cristallin une augmentation de la dureté mais aussi de la fragilité.



La réticulation de polymères linéaires conduit à établir des liaisons entre macromolécules et entraîne une meilleure tenue mécanique.



Le module d'Young chute d'un facteur de l'ordre de 1000 autour de la température de transition vitreuse lors d'une élévation de température.

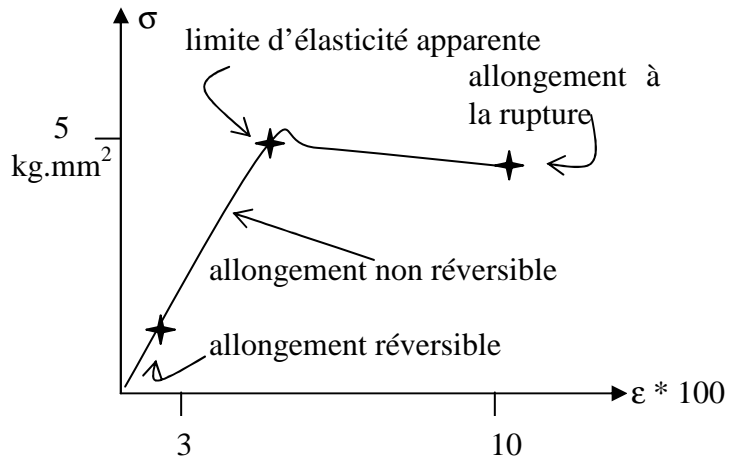
COMPORTEMENT MECANIQUE

MATERIAUX EN DESSOUS de T_g

Un polymère amorphe est rigide et peu flexible (comportement vitreux) et un polymère semi-cristallin est rigide et fragile.

Ci-contre l'allure de la courbe contrainte-allongement pour le PVC rigide.

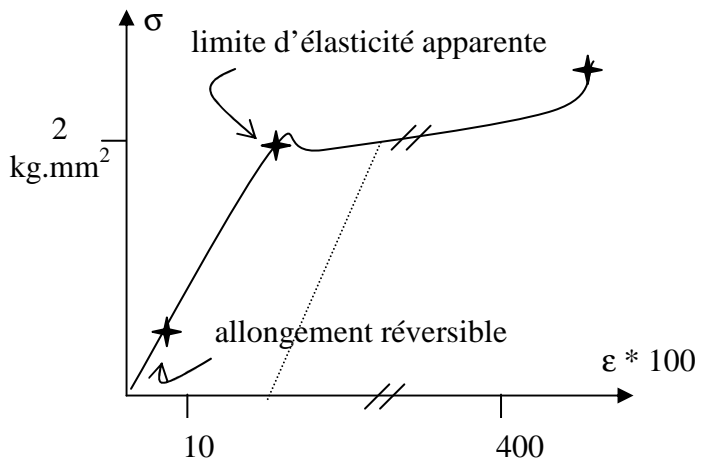
Pour les polymères amorphes, l'éprouvette qui conserve une déformation importante, recouvre une partie de sa déformation si elle est réchauffée au voisinage de T_g (phénomène est observé lorsqu'un textile est lavé ou repassé à une température trop élevée).



MATERIAUX AU DESSUS DE T_g

Un polymère amorphe est mou et a un comportement caoutchouteux. C'est la zone de sa mise en forme par thermoformage (PS, PVC...).

Un polymère semi-cristallin est rigide et tenace (comportement visco-élastique) s'il n'est pas fondu. Au dessus de T_F , il est mou. Entre T_g et T_F , les parties cristallines non fondues se déforment, se réarrangent et se s'orientent partiellement dans le sens de l'étirage. Cette propriété est mise à profit dans les fibres textiles ou les fils à haute tenacité. Mais en général ces parties cristallines sont un frein à la mise en forme du matériau.

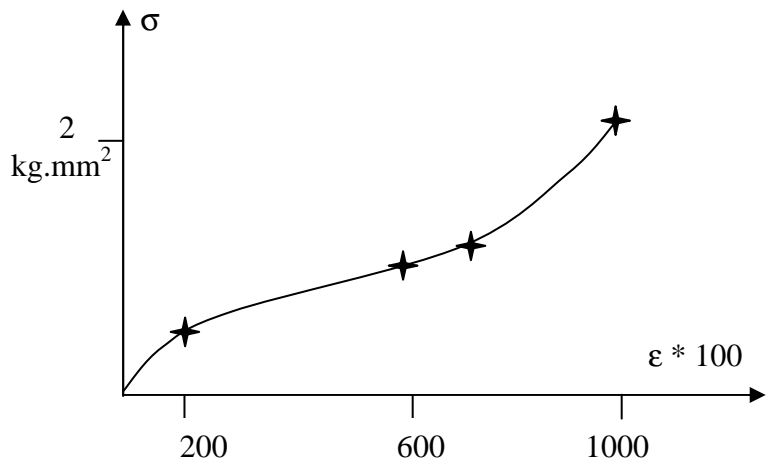


ÉLASTOMERES

Matériaux amorphes au-dessus de T_g élastiques capables de se déformer de façon notable avec une recouvrance immédiate à peu près totale dans une expérience isotherme.

Cela nécessite des chaînes souples (T_g faibles) mais leur déplacement doit être limité par des nœuds de réticulation physiques ou chimiques. L'allongement sans rupture est fonction de la distance entre les nœuds. Parfois il s'accompagne d'un début de cristallisation (ex le caoutchouc naturel).

La courbe traction-allongement présente une partie concave puis une partie quasi-rectiligne et enfin une partie convexe.



Un cas particulier est celui des **élastomères thermoplastiques**, co-polymères constitués d'au moins deux blocs, l'un formé d'un homopolymère cristallisable, fusible à $T_{F2} > T(\text{utilisation})$, et l'autre d'un homopolymère à chaîne souple ($T_{g1} < T(\text{utilisation})$). Donc au dessus de T_{F2} le matériau est un thermoplastique fondu facile à mettre en œuvre et entre T_{F2} et T_{g1} , on a un élastomère.

ex 1 : PET cristallisable et polyéther-polyoxybutène

ex 2 : PP cristallisable et PE-PP

Un autre exemple est l'utilisation de deux blocs de polymères amorphes ($T_{g2} < T(\text{utilisation}) < T_{g1}$)

ex : PS-PB

La partie rigide est souvent composée de PS ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$) et le bloc central est un polybutadiène ($T_g \approx -80^\circ\text{C}$). À l'état solide, les blocs PS forment des nodules dispersés dans le PB. Ces nodules jouent le rôle de liaisons pontales.

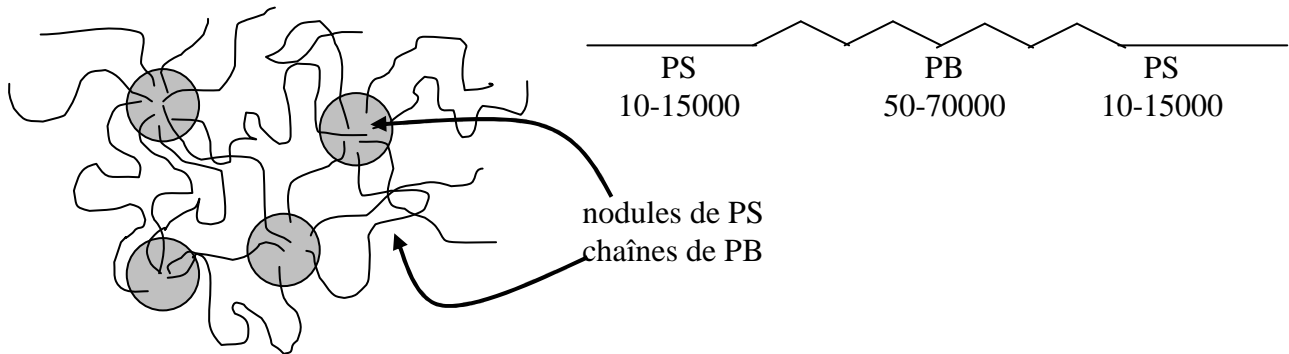


DIAGRAMME D'ETAT

