

Polymères - I. Classification des polymères

Anne Mertens

Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

I. Liaison ionique

II. Liaison covalente

III. Liaison métallique

IV. Liaison de Van der Waals

V. Pont hydrogène

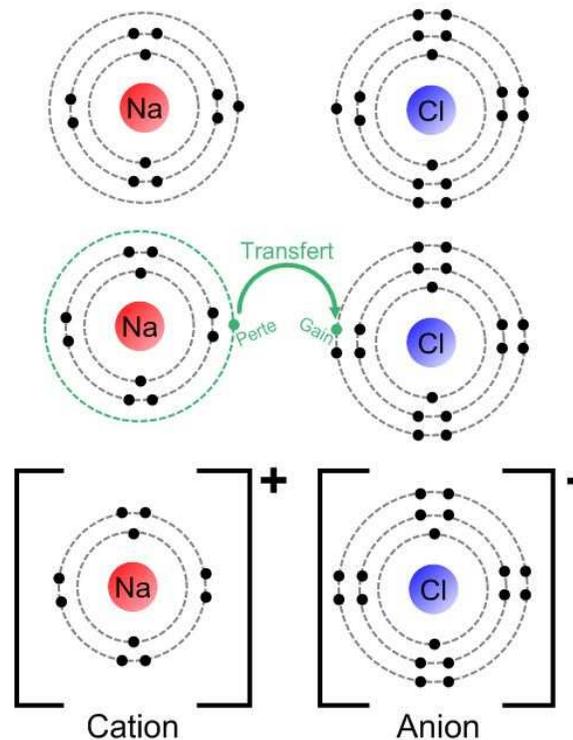
Liaisons fortes

Liaisons faibles

Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

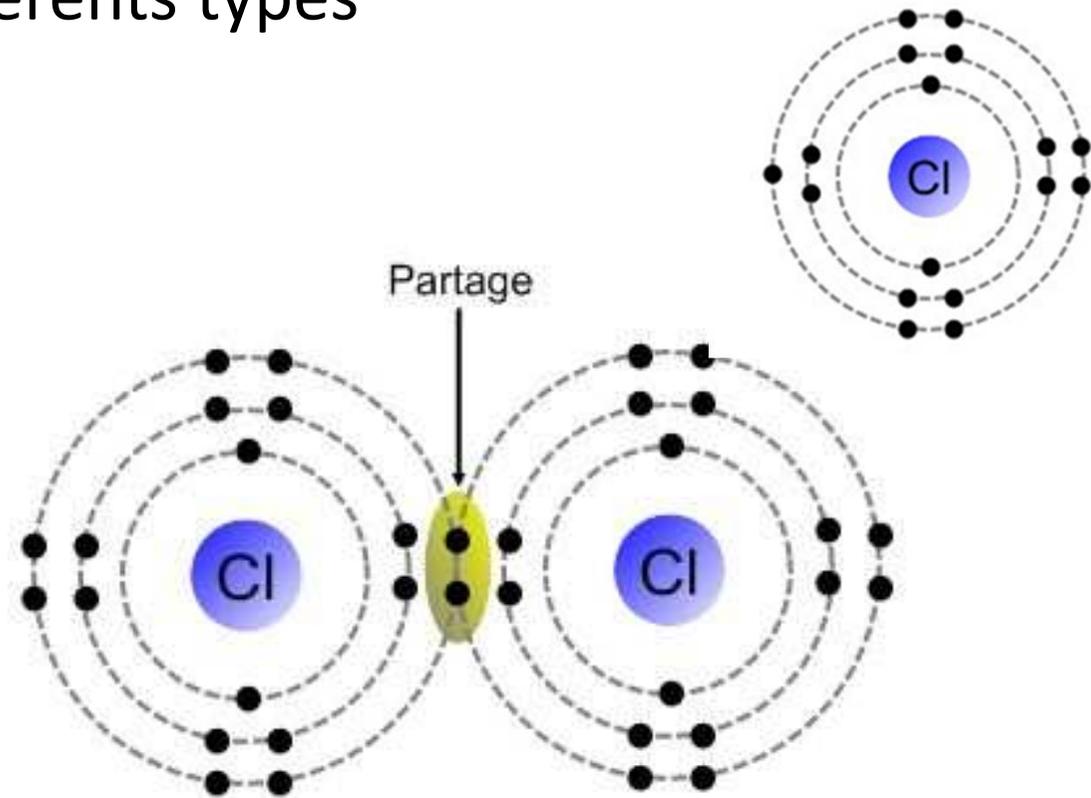
I. Liaison ionique



Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

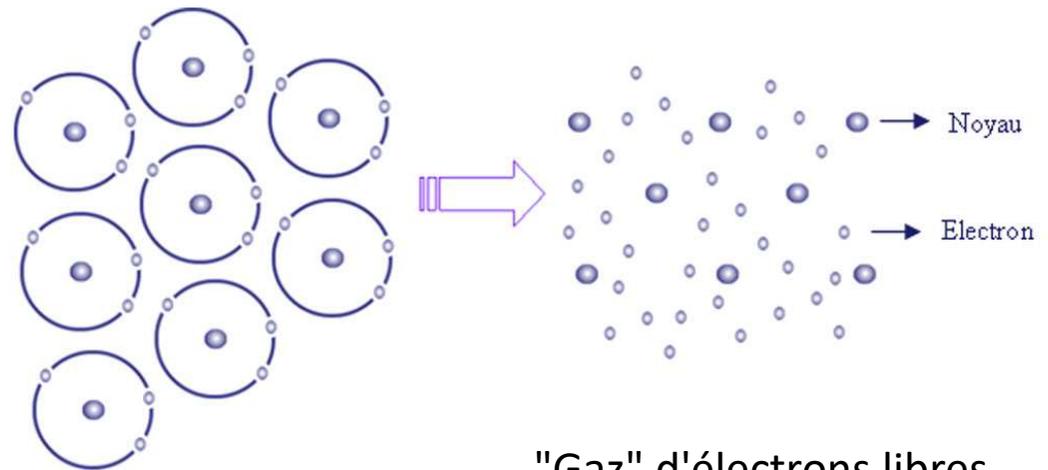
II. Liaison covalente



Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

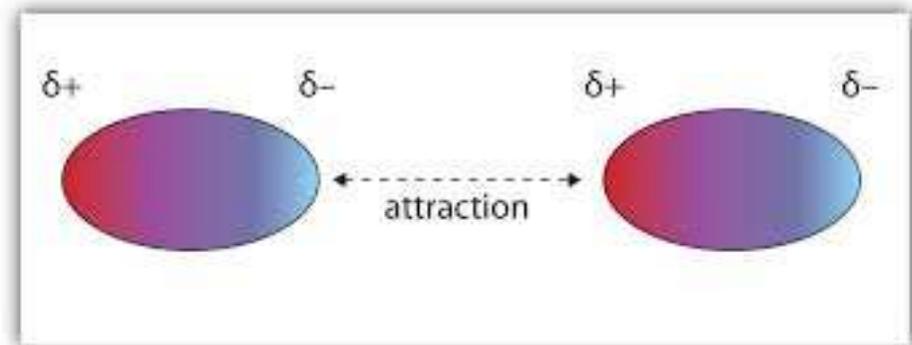
III. Liaison métallique



Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

IV. Liaison de Van der Waals

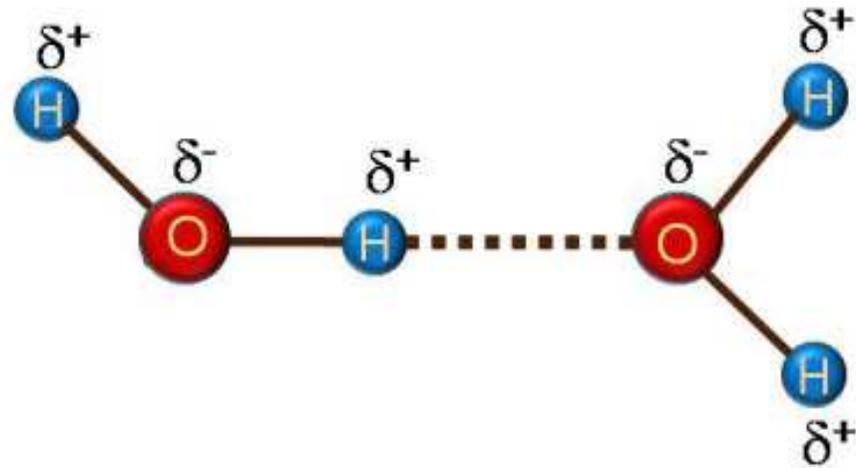


Interaction électrostatique faible
entre 2 molécules

Rappel : Structure de la matière

- Matière: faite d'atomes
- Cohésion assurée par les **liaisons chimiques** qui peuvent être de différents types

V. Pont hydrogène

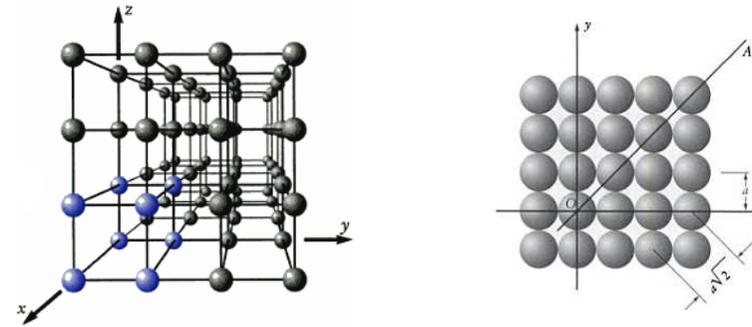


Interaction électrostatique faible
entre 2 molécules

Introduction (1)

Les **métaux**, dont les atomes peuvent être assimilés à des sphères rigides, adoptent une structure cristalline compacte, symétrique et ordonnée dont la structure élémentaire est relativement simple :

- (hc) maille hexagonale compacte
- (cfc) maille cubique à face centrée
- (cc) maille cubique centrée



→ Matériaux **lourds** à haute masse volumique

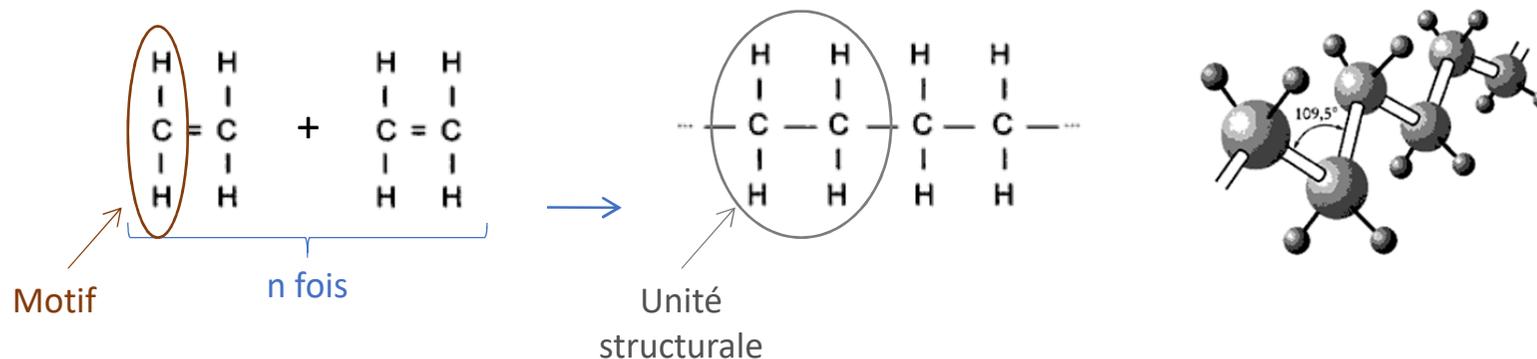
La structure métallique peut se reconstruire par empilement successif des couches d'atomes sphériques.

Dans le cas des métaux et alliages, la « liaison métallique » est due aux charges électriques libres qui circulent entre les particules élémentaires du métal.

Introduction (2)

Les **polymères**, eux, sont formés de très grosses molécules (jusqu'à des centaines de milliers d'atomes) se présentant sous forme de chaînes reliées entre elles par des liaisons de faible intensité.

Ces chaînes se forment par polymérisation c-à-d par adjonction de petites unités (monomère) les unes aux autres. Exemple : polyéthylène (C₂H₄)_n



-CH₂- est un groupement d'atomes divalents ou difonctionnels (2 liaisons possibles)

Les polymères n'adoptent pas une structure à compacité maximum et sont le plus souvent dans un état désordonné :

→ Matériaux **légers** à faible masse volumique

→ Diminution de la possibilité de cristallisation : **structure amorphe ou semi-cristalline**



Classification des polymères

On peut classer les polymères suivant leur :

1. Structure

≠ arrangements de molécules sont possibles
(linéaire, branché et réticulé)

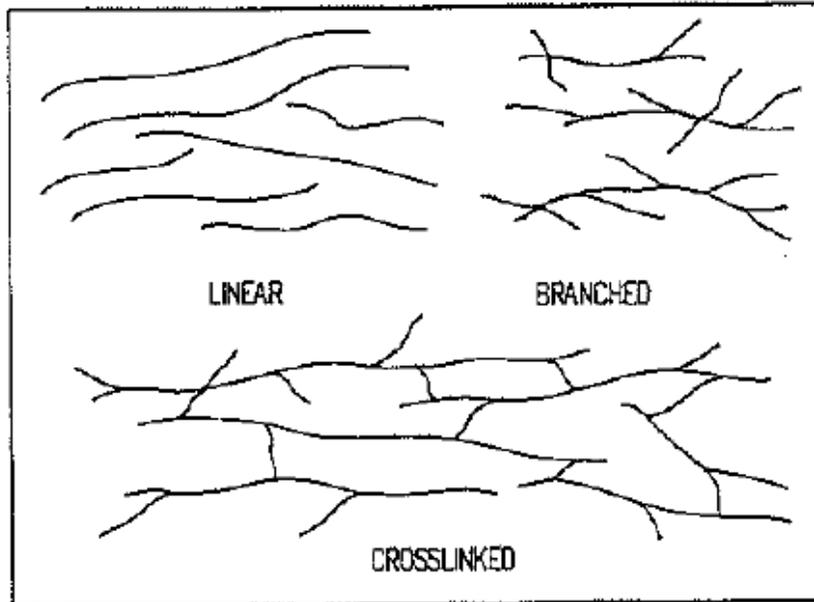
2. Comportement en température

Comportement ≠ suite au chauffage et au refroidissement
des ≠ types de polymères

3. Mode de synthèse

Synthèse des polymères via deux familles de réaction
organiques ≠ : (poly-)condensation et (poly-)addition

Classification basée sur la structure



A. Linéaire :

Structure monodimensionnelle,
longue et flexible
(Thermoplastiques)

B. Branché :

Branchement de molécules à
certains endroits des chaînes
de polymère (Thermoplastiques)

C. Réticulé :

Interconnexion entre les \neq chaînes
→ Structure tridimensionnelle
(Thermodurcissables)

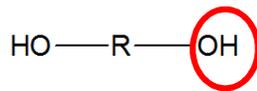
Classification basée sur la structure



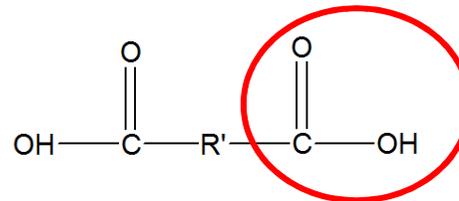
1.A Structure linéaire (Thermoplastiques)

Les polymères en chaîne linéaire sont exclusivement issus de monomères portant deux **groupes fonctionnels** (= deux liaisons possibles).

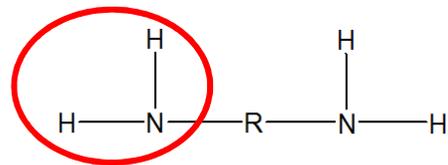
Exemples:



Alcool



Acide carboxylique



Amine

Classification basée sur la structure



1.A Structure linéaire (Thermoplastiques)

Les polymères en chaîne linéaire sont exclusivement issus de monomères di-fonctionnels.

Homopolymère : Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un seul type de monomère (-M₁-M₁-M₁-M₁-).

Copolymère : Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un arrangement de 2 ou plusieurs types de monomères.

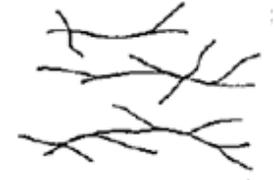
Copolymères Alternés : -M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-M₂-

Copolymères Blocs : -M₁-M₁-M₁-M₂-M₂-M₂-

Copolymères Statistiques : -M₁-M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-

Classification basée sur la structure

1.B Structure branchée (ou ramifiée) (Thermoplastiques)



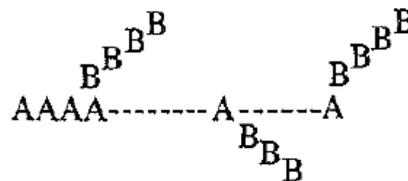
Branchement de molécules possible sur les monomères d'une chaîne de fonctionnalité supérieure à 2.

(Fonctionnalité = Nombre de liaisons possibles ou libres)

→ Influence importante sur les propriétés de ces polymères

Homopolymère : Les chaînes moléculaires contiennent des chaînes ramifiées de même motif monomère.

Copolymères greffés : Des branches formées par l'unité structurale B peuvent se greffer sur un tronc d'unités A alignées.



Classification basée sur la structure

1.C Structure réticulée («pontée») (Thermodurcissables)



Jonction entre les différentes chaînes moléculaires lorsque la longueur et la fréquence des branches augmentent.

→ molécule gigantesque (treillis tridimensionnel)

Il existe deux manières de former un polymère réticulé :

- En initiant une polymérisation à partir d'un grand nombre de monomères qui contiennent 3 groupes fonctionnels ou plus.
- En réticulant un polymère à structure linéaire ou branchée via une opération de réticulation. (ex. vulcanisation par le soufre du caoutchouc)

Comportement à la T° avant et après réticulation est très \neq

Classification des polymères

On peut classer les polymères suivant leur :

1. Structure

≠ arrangements de molécules sont possibles
(linéaire, branché et réticulé)

2. Comportement en température

**Comportement ≠ suite au chauffage et au refroidissement
des ≠ types de polymères**

3. Mode de synthèse

Synthèse des polymères via deux familles de réaction
organiques ≠ : (poly-)condensation et (poly-)addition

Classification basée sur la réaction à la température

B. Thermodurcissables :

Au chauffage → On peut observer un ramollissement du polymère mais celui-ci s'accompagne d'une dégradation (cracking) de sa structure par rupture des chaînes primaires et des liaisons réticulées (ponts)

Après refroidissement → Etat structural reste dégradé

- La cause de cette irréversibilité provient de la réticulation (~ jonction) des chaînes de polymère.



Classification basée sur la réaction à la température

B. Thermodurcissables :

- L'état réticulé peut être obtenu lors de la synthèse de ces polymères, ou par un traitement spécifique (par exemple 1er chauffage du polymère, vulcanisation...).
- Le chauffage ultérieur de polymères thermodurcissables conduit à leur dégradation thermique
>< thermoplastiques: ramollissement réversible avec la possibilité de mise en forme à l'état visqueux
- Légèrement en-dessous de la T° de dégradation thermique, beaucoup de polymères réticulés deviennent légèrement plus mous.

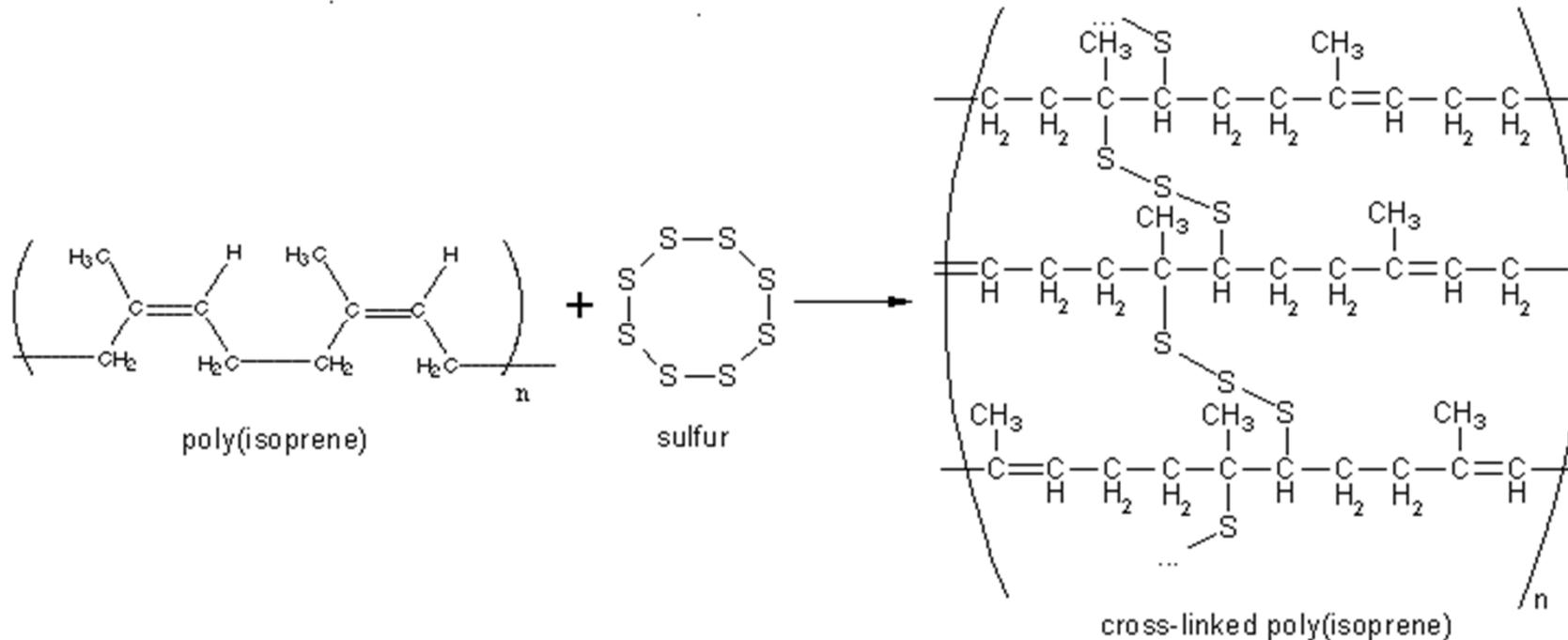
Exemples : Résines (polyesters, epoxydes, phénoliques, polyimides), bakélite, caoutchouc

Classification basée sur la réaction à la température

Réaction de vulcanisation (réticulation) du caoutchouc

Le caoutchouc naturel est un exemple pour les polymères thermoplastiques et thermodurcissables.

La réticulation du caoutchouc naturel avec le soufre, le transforme en un polymère thermodur légèrement réticulé.

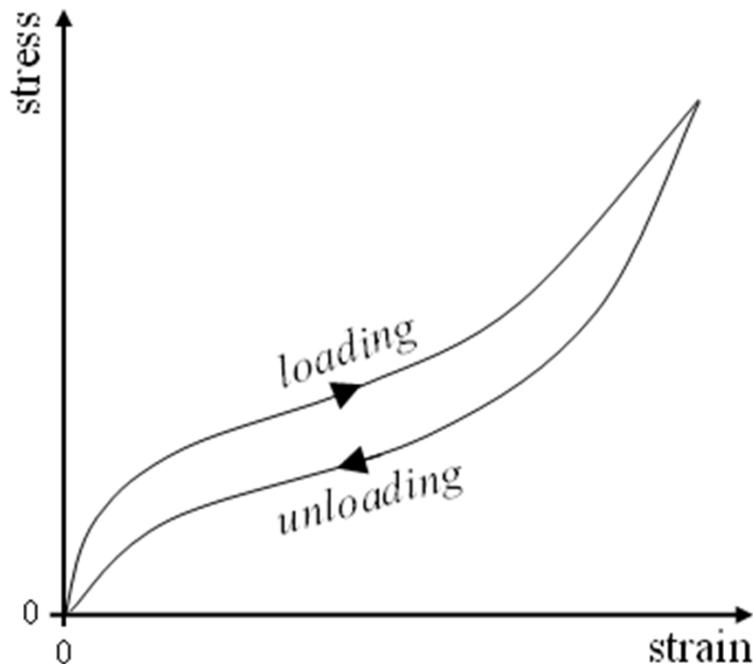


Classification basée sur la réaction à la température

Réaction de vulcanisation (réticulation) du caoutchouc

La réticulation du caoutchouc naturel avec le soufre, le transforme en un polymère thermodur légèrement réticulé.

→ maintient ses propriétés élastiques à de plus hautes T°



Comportement d'un caoutchouc lors d'un cycle charge-décharge en traction

- $E \uparrow$ avec la déformation
- Effet de dissipation (Hystérésis)

Classification des polymères

On peut classer les polymères suivant leur :

1. Structure

≠ arrangements de molécules sont possibles
(linéaire, branché et réticulé)

2. Comportement en température

Comportement ≠ suite au chauffage et au refroidissement
des ≠ types de polymères

3. Mode de synthèse

Synthèse des polymères via deux familles de réaction
organiques ≠ : (poly-)condensation et (poly-)addition

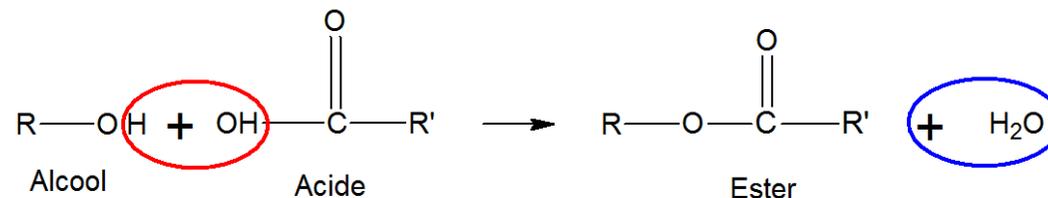
Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

Réaction de condensation : Réaction organique entre deux entités chimiques et formation d'un troisième composé (*polymère condensé*), avec éjection d'une petite molécule (le plus souvent de l'eau).

Exemple : réaction d'estérification d'un acide organique et d'une base organique (alcool)

→ Formation d'une molécule d'eau à partir du H de la liaison alcool et du groupement [OH-] de l'acide organique.



Ce sont les groupements fonctionnels qui participent à la réaction.

(-OH pour l'alcool et -OH-C=O pour l'acide organique)

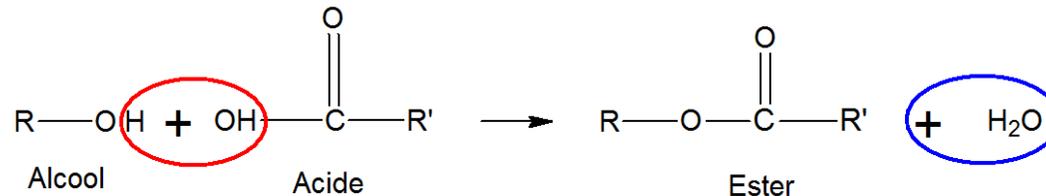
Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

La fonctionnalité est le nombre de liaisons qu'un -mer peut former avec un autre -mer lors d'une réaction. Lors de la polymérisation par condensation, la fonctionnalité est égale au nombre de groupes fonctionnels présents sur le -mer.

Si les réactifs sont monofonctionnels alors il n'est pas possible de former des polymères par condensation.

La molécule d'ester ne forme donc pas un polymère car cette dernière est formée par la combinaison de deux molécules qui, une fois associées, « ferment » la molécule d'ester à une croissance ultérieure par condensation.

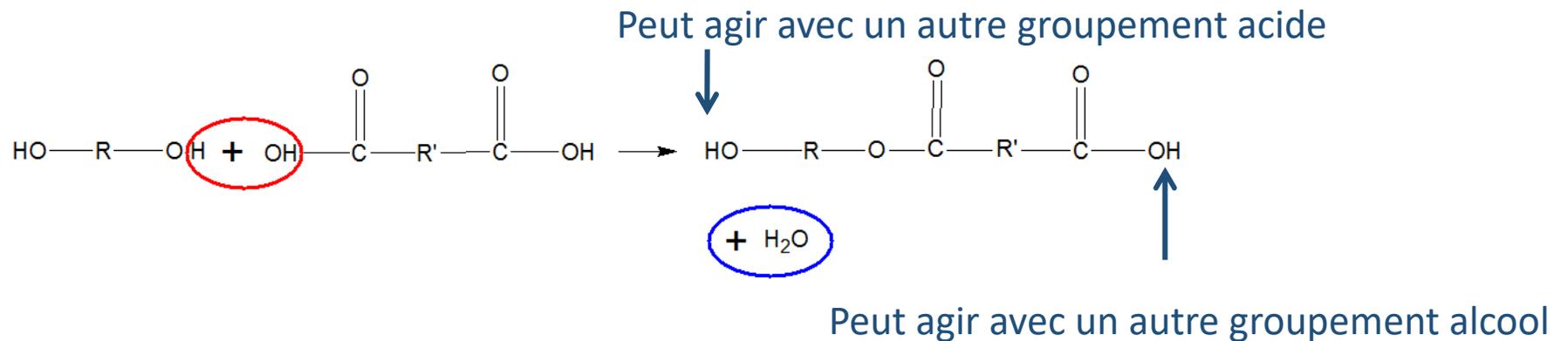


Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

On peut former des chaînes de polymères par réaction entre deux molécules di-fonctionnelles qui peuvent réagir à chaque extrémité (polycondensation).

Exemple : Réaction d'estérification (dialcool + diacide)



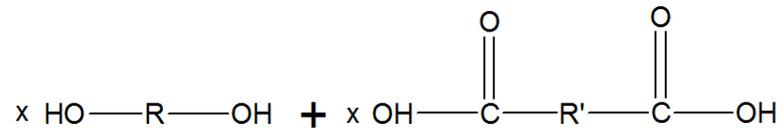
La molécule ainsi formée est toujours di-fonctionnelle (groupement alcool et acide)

(Chaque molécule de monomère possède au moins 2 fonctions chimiques réactives)

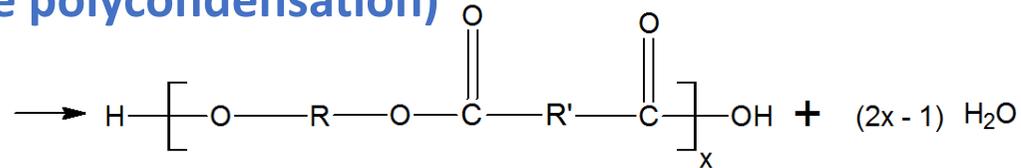
Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

Formation de polyester = x molécules d'un dialcool + x molécules d'un diacide où x est le degré de polymérisation = nombre de fois que l'unité structurale se répète de manière identique dans la chaîne de polymère.



(réaction de polycondensation)



Unité structurale du polymère (ce qui différencie un polymère d'un autre)

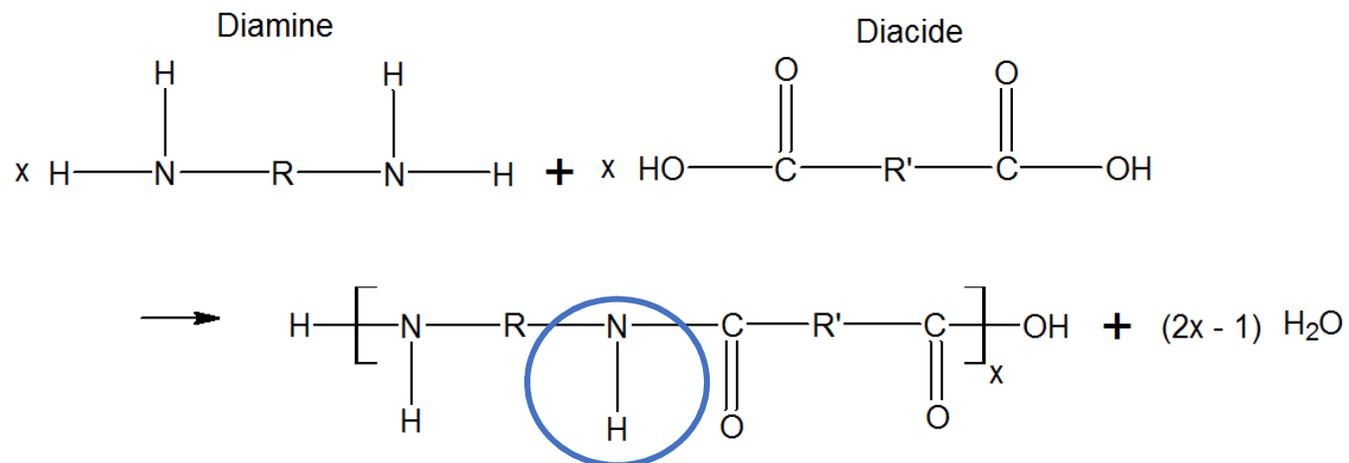
- Le groupement $\left(-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right)$ est caractéristique de tous les polyesters.
- Les groupes généralisés R et R' peuvent largement varier (et modifier les propriétés des polymères).

Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

Un autre groupement fonctionnel qui est capable d'interagir dans les réactions de condensation est l'amine (-NH₂).

Un H de ce groupement peut réagir avec un groupement acide (OH-C=O) ou alcool (-OH) pour former un polyamide ou un nylon.



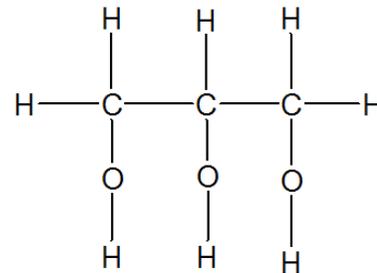
Groupement caractéristique
des nylons ou polyamides

Classification basée sur la synthèse

A. Condensation

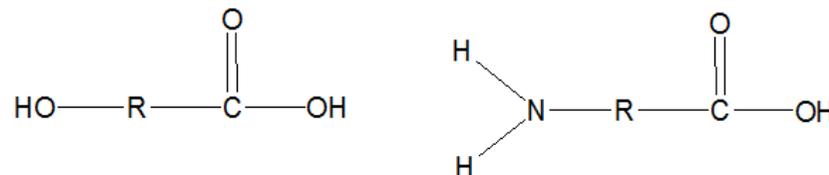
Les molécules avec un plus haut degré de fonctionnalité peuvent aussi conduire à la synthèse de polymères :

Exemple : La glycérine présente trois groupes fonctionnels disponibles pour une réaction d'estérification



Il est également possible de former des polymères par condensation à partir d'une seule molécule qui présente deux groupements fonctionnels compatibles.

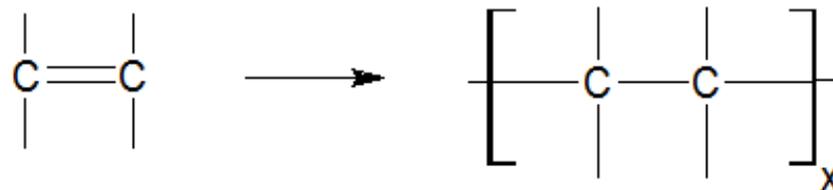
Exemple : acides hydroxylés (gauche) et acide aminés (droite)



Classification basée sur la synthèse

B. Addition

- La réaction de polymérisation implique l'ouverture d'une double liaison.
- Pas de formation d'autre composé en dehors du polymère (\neq condensation)
(l'unité structurale et le monomère ont la même composition chimique)



La réaction ouvre la double liaison du monomère permettant la formation d'une liaison à chaque extrémité, soit deux liaisons.

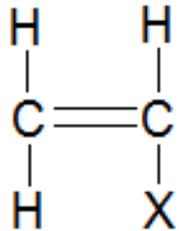
→ La double liaison est un groupe de fonctionnalité 2

Classification basée sur la synthèse

B. Addition

Les monomères vinyliques contiennent une double liaison.

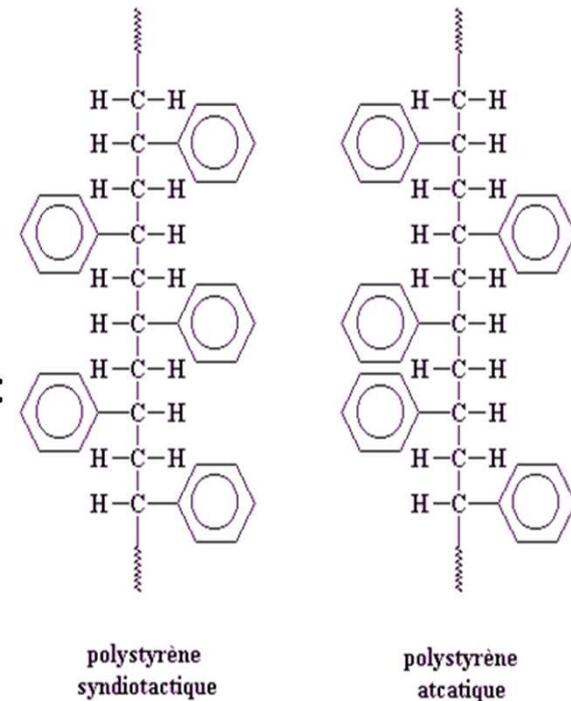
(→ La polymérisation par addition est parfois appelée polymérisation vinylique)



Monomère	-X
Ethylène	-H
Styrène	- 
Chlorure de vinyle	-Cl
Propylène	-CH ₃
Acrylonitrile	-C≡N

Le taux de cristallinité est lié à la nature du vinyle (-x) :

- *Polyéthylène* cristallise partiellement
- *Polychlorure de vinyle* ne cristallise pas
- *Polystyrène* cristallise suivant sa stéréo-isomérie



Réaction exothermique car on remplace une double liaison (1x C=C 602 kJ/mol) par 2 liaisons simples (2x C-C 346 kJ/mol).

Classification basée sur la synthèse

B. Addition

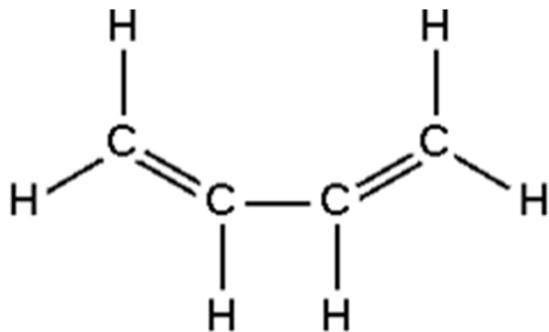
La polymérisation par addition des diènes permet la formation de polymères insaturés (comportant une ou plusieurs doubles liaisons C-C).



R=H → butadiène

R=CH₃ → isoprène

R=Cl → chloroprène



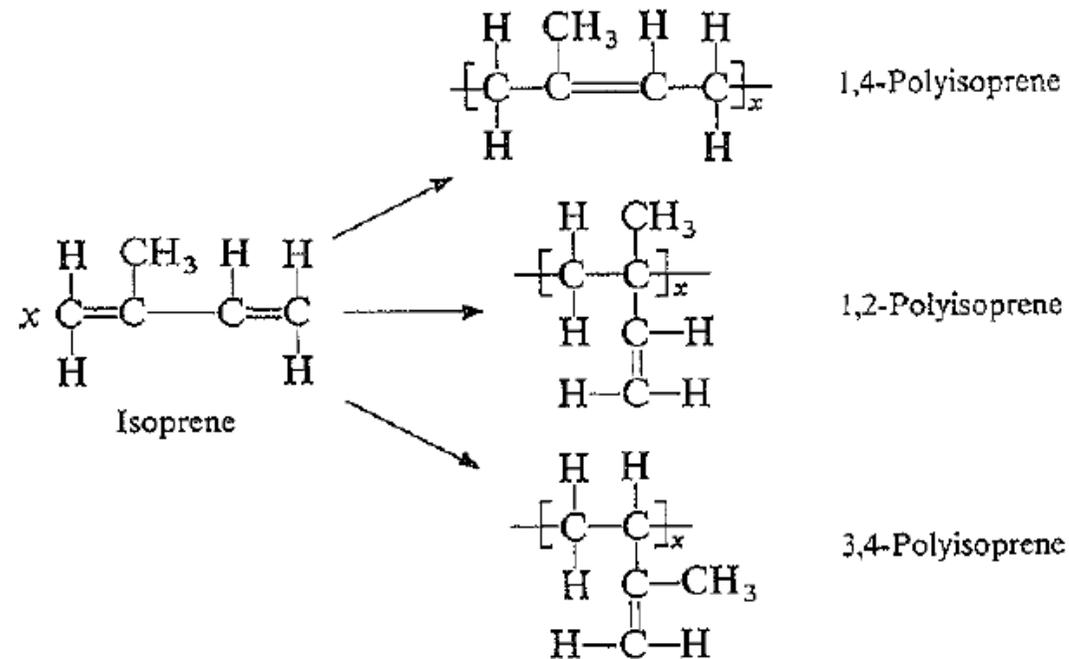
Molécule de buta-1,3-diène
(Monomère avec 2 liaisons doubles)

Classification basée sur la synthèse

B. Addition

Une double liaison peut entraîner l'existence de plusieurs molécules différentes de même formule chimique.

- Un ou plusieurs isomères peuvent se former simultanément



- La double liaison peut être le siège d'une réaction chimique ultérieure à la polymérisation (addition, radicalaire, réticulation, branchement,...)

Classification des polymères - Résumé

On peut classer les polymères suivant leur :

1. Structure

≠ arrangements de molécules sont possibles: linéaire, branché et réticulé

2. Comportement en température

Comportements ≠ suite au chauffage et au refroidissement des ≠ types de polymères: thermo-plastiques vs thermo-durcissables

3. Mode de synthèse

Synthèse des polymères via deux familles de réaction organiques ≠ :
(poly-)condensation et (poly-)addition