

Polymères -

II. Etat structural (2ème partie)

Anne Mertens

Rappel: Classification des polymères

On peut classifier 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

Rappel: Liaisons

Types de liaisons

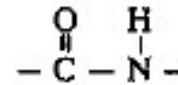
Il existe différents types de liaisons permettant la cohésion des matériaux polymères :

Dans les chaînes

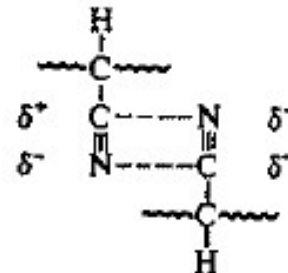
- (1) Les liaisons primaires covalentes
- (2) Les liaisons ioniques
- (3) Les ponts hydrogène
- (4) Les liaisons de van der Waals
- (5) Les interactions dipolaires

Liaisons secondaires,
entre les chaînes

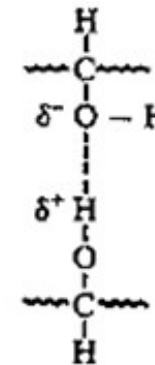
Primary Covalent



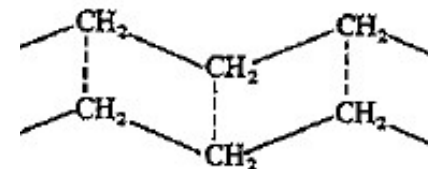
Dipole Interaction



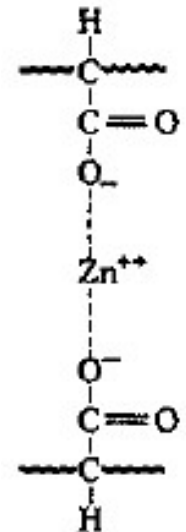
Hydrogen Bond



van der Waals



Ionic

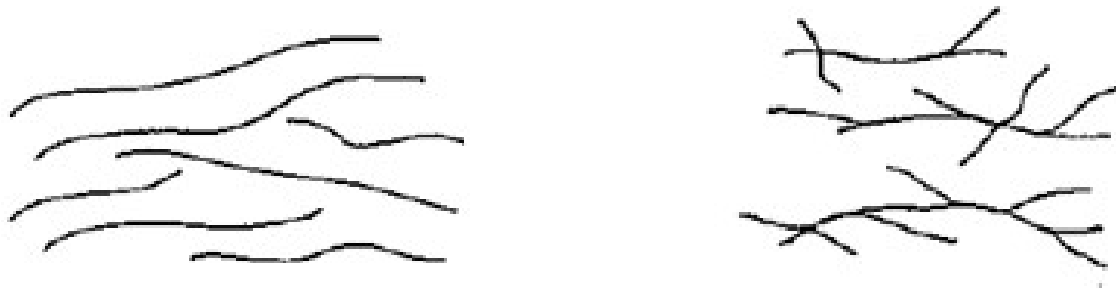


Rappel: Liaisons

Liaison et réponse à la température

- Thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou branchés, et les chaînes polymères sont liées entre elles par des liaisons secondaires.



Une faible $\uparrow$ de la T provoque la rupture de ces liaisons à basse énergie.

→ Fluidification du polymère suite à la mobilité des chaînes entre elles.

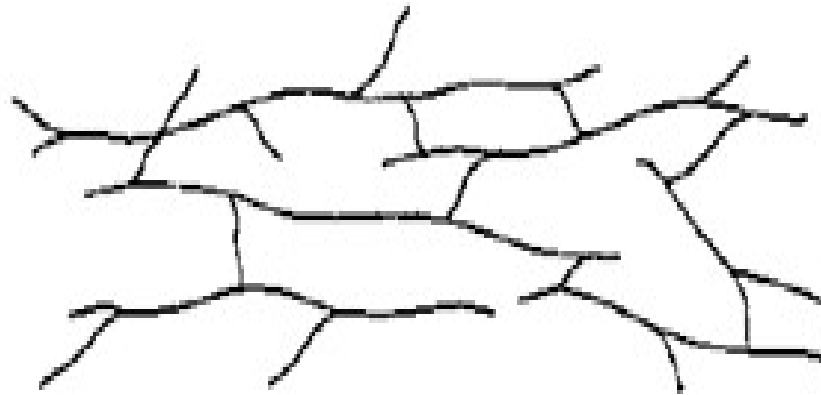
Ce comportement est réversible, c-à-d que si l'on refroidit le polymère, les liaisons secondaires se reforment et il revient à son état rigide dit vitreux.

Rappel: Liaisons

Liaison et réponse à la température

- Thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont réticulés, c-à-d que les chaînes primaires de polymères sont liées entre elles par des liaisons covalentes.



$\uparrow T$ ne permet pas de rompre ces liaisons de manière réversible car les liaisons des chaînes primaires se briseraient aussi.

$\Rightarrow$ Il n'est donc pas possible de ramollir de tels polymères en élevant la T.

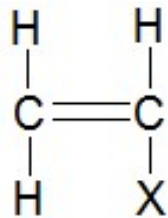
Rappel: Stéréo-isomérisation

Stéréo-isomérisation dans les polymères vinyliques

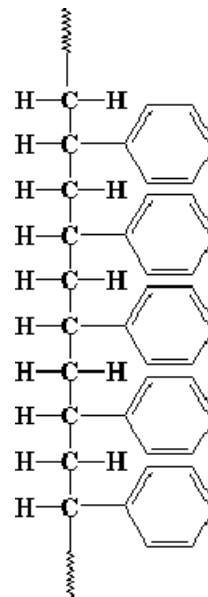
Atactique : Arrangement aléatoire des groupements X. Ce manque de régularité a des conséquences importantes.

Isotactique : Structure pour laquelle le groupement X se trouve toujours dans le même plan.

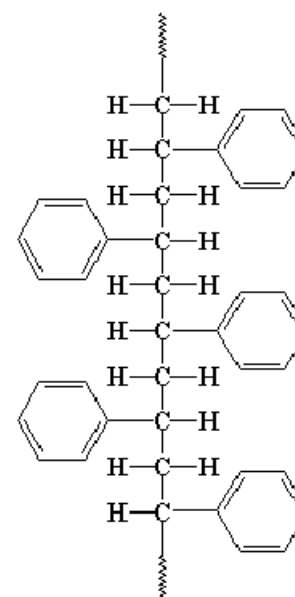
Syndiotactique : Alternance de position du groupement X dans un plan puis dans l'autre.



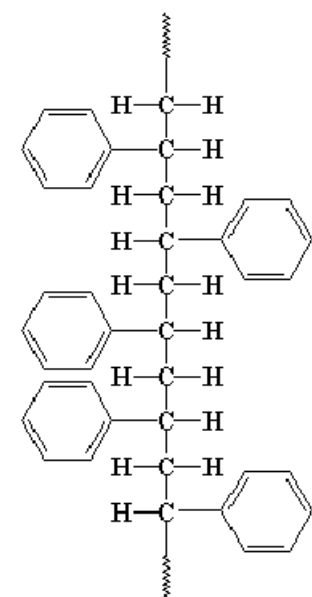
Monomère	-X
Ethylène	-H
Styrène	- 
Chlorure de vinyle	-Cl
Propylène	-CH ₃
Acrylonitrile	-C≡N



Isotactic



Syndiotactic



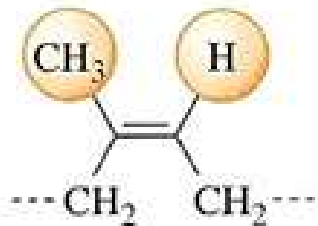
Atactic

Rappel: Stéréo-isomérisme

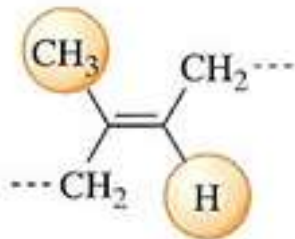
Stéréo-isomérisme dans les polymères diéniques

Polyisoprène-1,4 présente un autre type de stéréo-isomérisme en raison de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison.

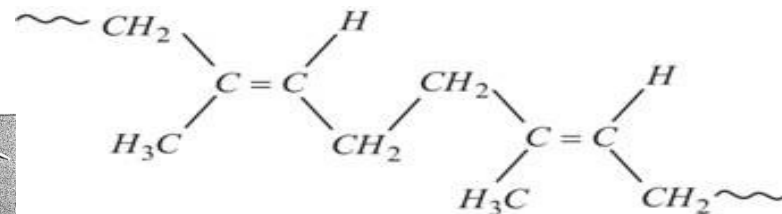
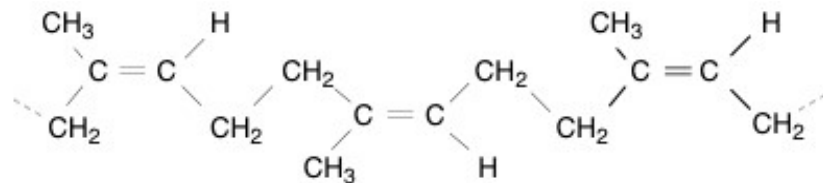
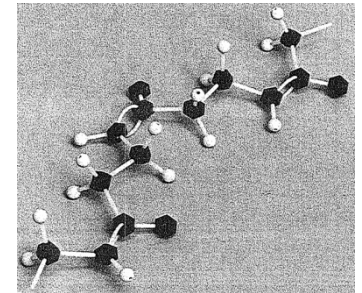
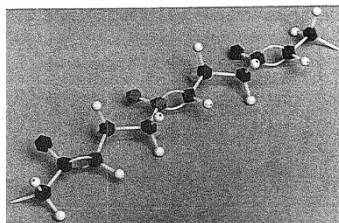
Les groupes de substitution sur les carbones doublement liés peuvent se situer soit du même côté (cis) soit sur des côtés opposés (trans).



cis-polyisoprène



trans-polyisoprène



Plan

- Liaisons assurant la cohésion des matériaux polymères
- Stéréo-isomérisation

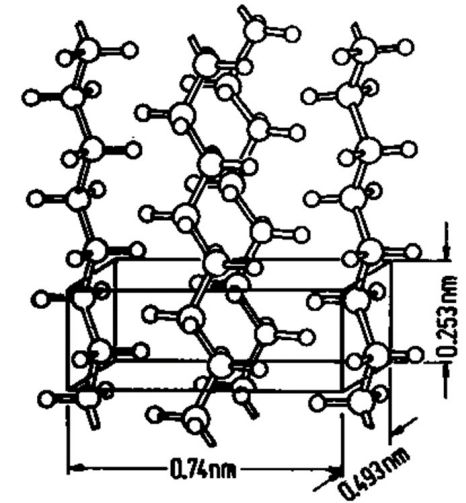
Aujourd'hui:

- Morphologie (cristallinité)
- Caractérisation du poids moléculaire

Morphologie

Conditions de cristallinité

Les molécules peuvent se positionner à des distances d'équilibre les unes par rapport aux autres, pour former un cristal moléculaire.



Une chaîne à structure régulière est requise pour que l'ensemble des chaînes puissent s'empiler dans un réseau cristallin tridimensionnel.

→ Les polymères **stéréo-réguliers** sont plus disposés à être cristallins que ceux qui ont une structure de chaîne désordonnée.

Les espacements irréguliers ou des branchements importants limitent fortement la cristallinité.

→ Les chaînes d'un polymère amorphe sont disposées assez aléatoirement, tordues, torsadées et amassées.

Morphologie

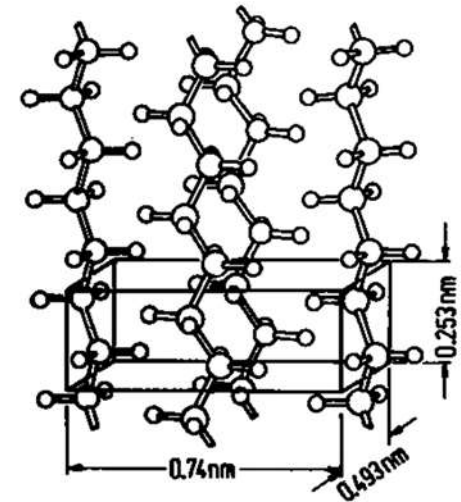
Conditions de cristallinité (suite)

Les forces secondaires qui tiennent les chaînes ensemble dans le réseau cristallin doivent être assez fortes pour surpasser l'effet désordonnant de l'agitation thermique.

La présence de **liaisons hydrogène** ou de **forts dipôles d'interaction** favorise la cristallinité et augmente la température de fusion.

Les polymères qui ne respectent pas ces conditions ne sont pas cristallins.
→ Ils sont complètement amorphes.

Cependant, même dans des cas très favorables, on ne peut atteindre un taux de cristallinité de 100%. Typiquement, on peut atteindre un taux de cristallinité de 98% avec une fraction du matériau qui reste amorphe.



Morphologie

Modèle de micelle en bordure

Régions cristallines = micelles en bordure ou **cristallites** **insérés dans une matrice amorphe.**

Caractéristiques des cristallites :

- Taille ~ quelques 10 nm
- Petits regroupements dans lesquels les chaînes sont régulièrement alignées parallèlement les unes aux autres
- Les chaînes sont fortement concentrées dans le réseau cristallin
- Chaque zone cristalline est séparée d'une autre par une région amorphe

Les chaînes individuelles sont beaucoup plus longues que les cristallites. Une chaîne peut s'insérer dans plusieurs cristallites.



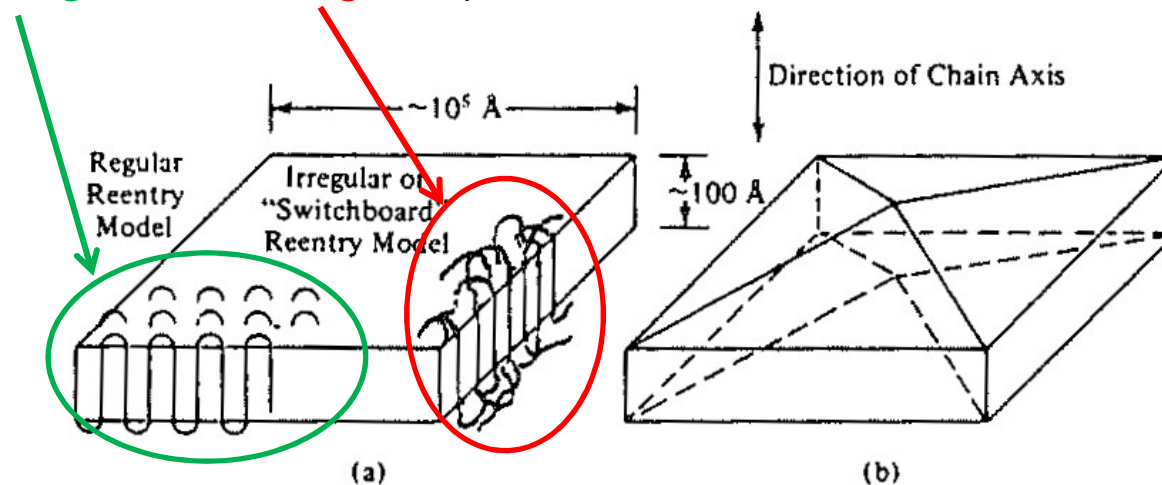
Morphologie

Modèle de micelle en bordure

Taille des cristallites $\sim$ quelques 10 nm

Or longueur de chaîne $\approx 10 \times$ épaisseur du cristal !!!

→ La chaîne se replie sur elle-même pour former une structure en lamelles
(Repli *régulier* ou *irrégulier*)



→ Le repli se trouve toujours dans la partie non cristalline du polymère :

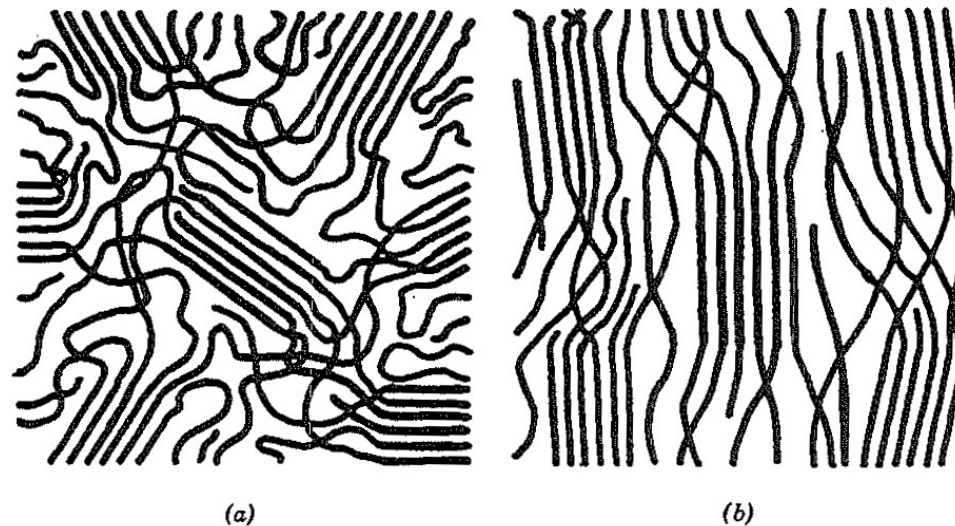
- Repli régulier d'une chaîne ≈ 5 atomes de C dans le repli
- Repli irrégulier d'une chaîne (chemin indirect) > 5 atomes de C

→ Ceci explique pourquoi un polymère n'est jamais cristallin à 100 %

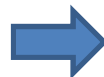
Morphologie

Modèle de micelle en bordure

- Ce modèle explique avec succès la coexistence de cristaux et de parties amorphes dans des polymères $\Rightarrow$ Polymères **semi**-cristallins
- Il explique également l'augmentation de la cristallinité quand les fibres sont étirées
 $\rightarrow$ Lorsque le polymère est étiré, les chaînes s'orientent dans la direction de l'effort et l'alignement augmente dans les zones amorphes.



Polymère semi-cristallin

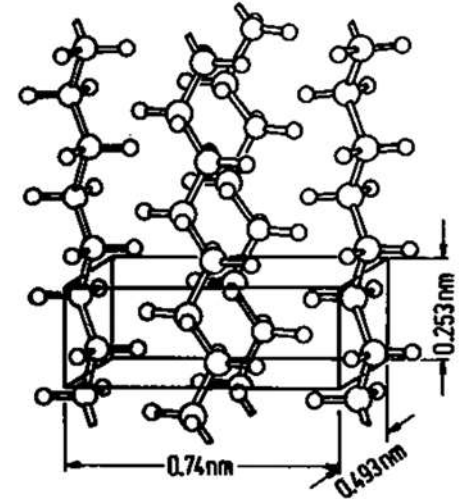


Même polymère après étirement

Morphologie

Modèle de micelle en bordure

- Les effets de la cristallisation sont proches de ceux de la réticulation.
→ La cristallisation permet aux différentes chaînes d'être plus fortement liées entre elles (par des liaisons secondaires).
- A l'inverse des réseaux réticulés, les cristallites fondent généralement avant que le polymère ne se dégrade (cohésion des cristallites due aux liaisons secondaires!)
- Les solvants qui forment de fortes liaisons secondaires peuvent dissoudre les cristallites.



Morphologie

Effet de la cristallinité sur la densité

Les chaînes polymères sont mieux empilées et de manière plus compacte dans les parties cristallines par rapport aux régions amorphes.

→ **Densité ↑ si fraction cristalline ↑**

Densité = mesure du degré de cristallinité d'un polymère

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_c}{\rho_c} + \frac{w_a}{\rho_a} = \frac{w_c}{\rho_c} + \frac{(1 - w_c)}{\rho_a}$$

w_c = Fraction massique de cristallites (c)

w_a = Fraction massique de phase amorphe (a)

ρ_c = densité de la phase cristalline

ρ_a = densité de la phase amorphe

Morphologie

Effet de la cristallinité sur la densité

Densité ↑ **si fraction cristalline** ↑, par exemple:

LDPE (polyéthylène basse densité, 0.92 g/cm^3) → cristallinité $\approx 43 \%$

HDPE (polyéthylène haute densité, 0.97 g/cm^3) → cristallinité $\approx 76 \%$

Ces différences de degré de cristallinité du PE proviennent :

- du **branchement** produit lors de la polymérisation
- de la **vitesse de refroidissement** et du **poids moléculaire** dans une moindre mesure.

Les points de branchement empêchent dans leur voisinage l'empilement qui est nécessaire pour former une matrice cristalline.

→ La cristallinité diminue lorsque le nombre de branchements augmente

Morphologie

Effet de la cristallinité sur les propriétés optiques

Lorsque la lumière passe au travers de 2 phases d'indice de réfraction (η) $\neq$, une partie de celle-ci se disperse à l'interface si les dimensions des discontinuités sont $\geq$ longueur d'onde de la lumière ($\lambda = 0.4 - 0.7 \mu\text{m}$)

- Un bloc de glace est transparent
- La neige est blanche et opaque car dispersion importante de la lumière lors du passage entre la glace et l'air (répété un grand nombre de fois)

Dans un polymère cristallin, on a généralement:

$$\eta_{\text{cristal (phase la + dense)}} > \eta_{\text{région amorphe (phase la - dense)}}$$

→ Les polymères semi-cristallins sont **souvent** peu transparents ou opaques

Morphologie

Effet de la cristallinité sur les propriétés optiques

Les polymères semi-cristallins sont **souvent** peu transparents ou opaques

Quelques polymères cristallins sont transparents:

- Les polymères semi-cristallins dont les cristallites sont $< \lambda_{\text{lumière visible}}$

(flanc des bouteilles en PET)

- Le poly(4-méthyle-1-pentène) isotactique qui, bien que fortement cristallin, est totalement transparent car $\eta_{\text{région cristalline}} \approx \eta_{\text{région amorphe}}$



Morphologie

Effet de la cristallinité sur les propriétés optiques

Les polymères purs complètement **amorphes** sont tout à fait **transparents**.

Un polymère opaque n'est pas forcément semi-cristallin.

L'opacité peut avoir une autre cause:

Présence d'une autre phase ajoutée (charge de core-shell dans les PVC).

Les homopolymères qui sont **translucides** (et non transparents) sont **semi-cristallins**.

Morphologie

Cristaux formés par l'extension de chaînes polymères

Les polymères cristallisés à partir d'un liquide calme ont en général des propriétés **isotropes**.

→ Localement, la matière est orientée (notamment les cristallites) mais aucun angle ou direction d'orientation ne sont globalement privilégiés.



Morphologie

Cristaux formés par l'extension de chaînes polymères (suite)

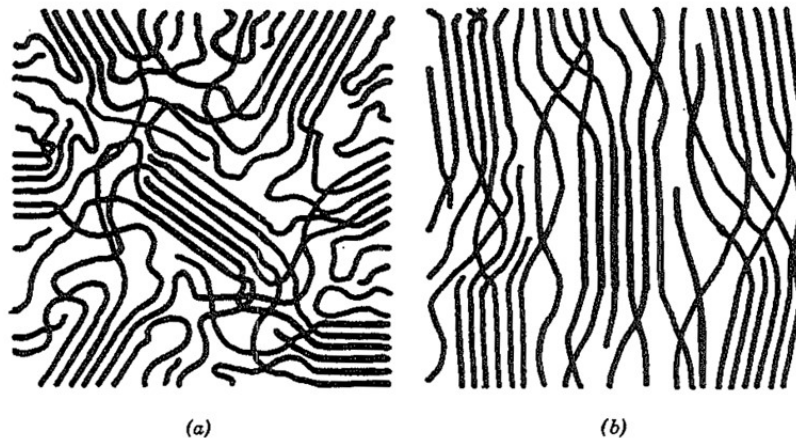
Si l'axe principal des chaînes polymères s'oriente selon une direction privilégiée

⇒ Propriétés mécaniques dans cette direction sont améliorées (**anisotropie**)

⇒ Transmission des efforts dans les chaînes principales à travers les **liaisons primaires et secondaires**.

>< Cas **isotrope**:

Le matériau comporte un grand nombre de directions de faible résistance qui mènent à des propriétés mécaniques moindres. Dans ce cas ce sont les **liaisons secondaires** qui gouvernent la résistance du matériau.



Morphologie

Sphérulites

Les chaînes polymères s'arrangent pour former des **cristallites**.

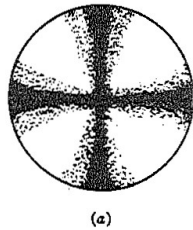
Ces cristallites ont tendance à s'arranger entre elles dans des structures supermoléculaires = **sphérulites** (//grains dans les métaux).

Une sphérulite croît radialement à partir d'un point de nucléation (= **germe**) jusqu'à rencontrer une autre sphérulite ou un obstacle tridimensionnel.

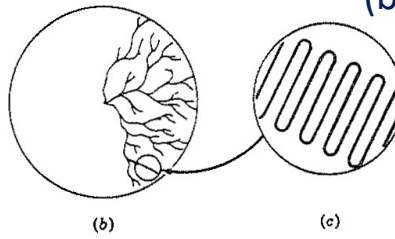
La taille des sphérulites peut être contrôlée par le nombre de germes

⇒ Si nombre de germes ↑, taille des sphérulites ↓

(a) Sphérulite
avec une apparence de
« croix de Malte »



(a)



(b)

(c)

(b) Organisation des chaînes autour
du point de nucléation

(c) Caractère cristallin

Morphologie

Sphérulites (suite)

De grandes sphérulites

- contribuent à la **fragilité** du polymère
- **atténuent** fortement la lumière

⇒ Pour ↓ fragilité et ↑ transparence: ↑ taux de germination

Pratiquement:

- Ajout d'agents de nucléation
- Refroidissement rapide

Plan

- Liaisons assurant la cohésion des matériaux polymères
- Stéréo-isomérisation

Aujourd'hui:

- Morphologie (cristallinité)
- Caractérisation du poids moléculaire

Poids moléculaire

Introduction

Les matériaux polymères présentent généralement une distribution de longueur de chaîne.

Or, les longueurs moyennes de chaînes ou les poids moléculaires moyens de ces matériaux influencent fortement leurs propriétés.

→ Nécessité de caractériser qualitativement la distribution entière ou au moins de définir et mesurer des grandeurs caractéristiques (ex : moyenne, écart-type).

Si toutes les molécules du polymère ont un poids égal, le **poids moléculaire M** est défini par :

$$M = \frac{W}{N}$$

← Poids total de l'échantillon

← Nombre de moles dans l'échantillon

Poids moléculaire

Poids moléculaire moyen

Quand une distribution de poids moléculaire existe, le **poids moléculaire moyen** $\bar{M}_n$ peut être défini comme :

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} = \frac{n_1 M_1}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} + \frac{n_2 M_2}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} + \dots = \sum_{x=1}^{\infty} \left(\frac{n_x}{N} \right) M_x$$

W = poids total de l'échantillon, $\sum_{x=1}^{\infty} w_x = \sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x$

W_x = poids total de x-mère

n_x = nombre de moles de x-mère

M_x = poids moléculaire de x-mère

N = nombre total de moles dans l'échantillon, $N = \sum_{x=1}^{\infty} n_x$

n_x/N = fraction molaire de x-mère

⇒ **Masse moléculaire moyenne en nombre**

= sur base du nombre de molécules de poids donné

Poids moléculaire

Poids moléculaire moyen (suite)

Plutôt que de comptabiliser le nombre de molécules de masse moléculaire donnée, on peut les compter sur base de la **masse** de molécules de masse moléculaire donnée → **Masse moléculaire moyenne en masse** $\bar{M}_w$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_x M_x}{\sum w_x} = \frac{w_1 M_1}{\sum w_x} + \frac{w_2 M_2}{\sum w_x} + \dots = \sum \left(\frac{w_x}{W} \right) M_x = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

w_x est la masse des x-mères dans l'échantillon: $w_x = n_x M_x$

$\frac{w_x}{W}$ est la fraction massique de x-mère dans l'échantillon

Poids moléculaire

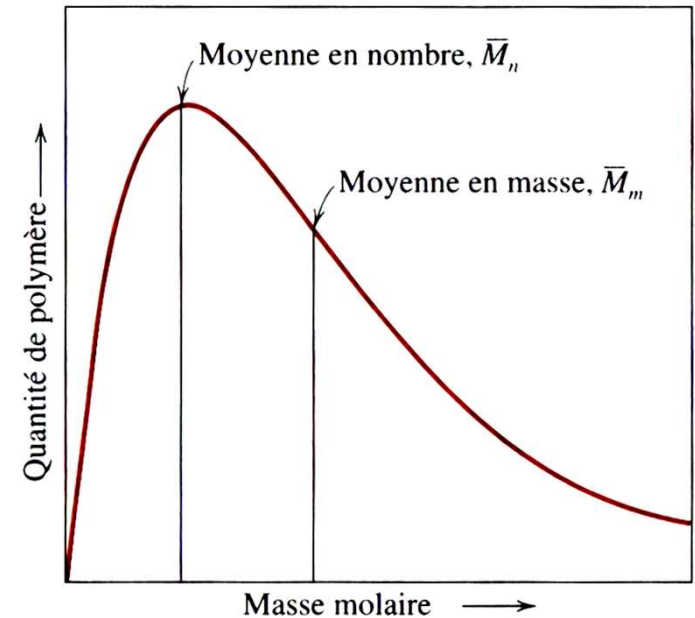
Poids moléculaire moyen (suite)

La **masse moléculaire moyenne en nombre** $\overline{M}_n$:

- est une moyenne arithmétique
- est sensible aux molécules de petite taille

La **masse moléculaire moyenne en masse** $\overline{M}_w$:

- est une moyenne géométrique
- est plus sensible aux molécules de grande taille



Poids moléculaire

Poids moléculaire moyen (suite)

Si on veut représenter la taille des molécules polymères en termes de **degré de polymérisation** ou de longueur de chaîne x plutôt que par la masse moléculaire, on a :

$$M_x = mx$$

m = masse moléculaire de l'unité structurale

$$\overline{M}_n = m\overline{x}_n$$

$\overline{x}_n$ = degré de polymérisation moyen en nombre

$$\overline{M}_w = m\overline{x}_w$$

$\overline{x}_w$ = degré de polymérisation moyen en masse

On peut aussi calculer les longueurs de chaînes moyennes respectivement en nombre :

$$\overline{x}_n = \frac{\sum n_x x}{\sum n_x} = \sum \left(\frac{n_x}{N} \right) x$$

et en masse par :

$$\overline{x}_w = \frac{\sum n_x x^2}{\sum n_x x} = \sum \left(\frac{w_x}{W} \right) x$$

Poids moléculaire

Poids moléculaire moyen (suite)

Enfin, on peut évaluer la dispersion de masse moléculaire au sein d'un échantillon par l'**indice de dispersion** U ou PI (polydispersity index) :

$$PI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{x}_w}{\overline{x}_n}$$

Dans des cas extrêmes:

	PI	Dispersion
Polymères synthétisés par addition anionique	~1.02	Très faible
Polymères commerciaux	~50	Importante

Poids moléculaire

Détermination de la masse moléculaire moyenne

Deux catégories de techniques pour mesurer les masses moléculaires moyennes :

- Méthodes **absolues** : Les quantités mesurées sont théoriquement liées à la masse moléculaire moyenne $\Rightarrow$ Relations connues
- Méthodes **relatives** : Une quantité qui est en rapport avec la masse moléculaire est mesurée, mais la relation exacte doit faire l'objet d'une calibration grâce à une méthode absolue.

Poids moléculaire

Détermination de la masse moléculaire moyenne (suite)

A. Méthodes absolues - Analyse du **groupe de terminaison**

Techniques analytiques standardisées pour déterminer la concentration en groupes de terminaison

⇒ Masse moléculaire moyenne en nombre.

Condition: il faut connaître la nature des groupes de terminaison!

Quand le poids moléculaire $\uparrow$, la concentration en groupes de terminaison $\downarrow$, et la sensibilité de la mesure chute rapidement.

⇒ Méthodes limitées à $\overline{M}_n < 10000$

Poids moléculaire

Détermination de la masse moléculaire moyenne (suite)

A. Méthodes absolues – **Propriétés colligatives**

Si on ajoute un soluté à un solvant → variation de l'activité et du potentiel chimique du solvant (énergie libre molaire partielle de Gibbs)

L'amplitude de la variation est directement liée à la concentration en soluté.

Exemple :

Lorsque l'eau bout, les potentiels chimiques des phases (liquide et vapeur), sont égaux.

Si on ajoute du sel à l'eau, le potentiel chimique de l'eau (liquide) diminue.

⇒ Pour rétablir l'équilibre avec l'eau pure en vapeur, la T° du système doit s'élever.

⇒ Point d'ébullition devient supérieur à celui de l'eau pure.

//: l'addition de glycol-éthylène dans l'eau ↓ son point de fusion.

Poids moléculaire

Détermination de la masse moléculaire moyenne (suite)

A. Méthodes absolues – **Propriétés colligatives** (suite)

La ↓ du point de fusion, l' ↑ du point d'ébullition et une 3^{ème} technique, la pression osmotique, peuvent être utilisées pour déterminer le nombre de moles de polymères par unité de volume de solution

⇒ masse moléculaire moyenne en nombre.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v \bar{M}_n} : \text{Élévation du point d'ébullition [3.6]}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = \frac{-RT^2}{\rho \Delta H_f \bar{M}_n} : \text{Abaissement du point de fusion [3.7]}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} : \text{Pression osmotique [3.8]}$$

c = concentration en soluté (polymère), masse/volume

T = température absolue

R = constante des gaz parfaits

ΔH_v = enthalpie de vaporisation du solvant

ΔH_f = enthalpie de fusion du solvant

ΔT_b = élévation du point d'ébullition

ΔT_f = abaissement du point de congélation

π = pression osmotique

ρ = densité

Valables pour une solution **idéale** (coefficient d'activité=1)

En pratique: pour des solutions diluées

Poids moléculaire

Détermination de la masse moléculaire moyenne (suite)

B. Méthodes relatives

Méthodes **absolues** : Les quantités mesurées sont théoriquement liées à la masse moléculaire moyenne $\Rightarrow$ Relations connues

>< Méthodes **relatives**: On mesure quelque chose en rapport avec la masse moléculaire mais la relation exacte avec la masse moléculaire n'est pas connue. Une méthode absolue doit être utilisée pour calibrer les mesures.

Exemple : La **viscosité** des solutions

Une quantité relativement petite de polymères dissous peut entraîner une augmentation considérable de la viscosité. De plus, toutes choses restantes égales, les plus grandes molécules empêchent plus l'écoulement que les plus petites.

$\Rightarrow$ Augmentation de la viscosité plus importante avec de grandes molécules