

Polymères -

II. Etat structural (1ère partie)

Anne Mertens

Plan

- Liaisons assurant la cohésion des matériaux polymères
- Stéréoisomérisation
- Morphologie (cristallinité)
- Caractérisation du poids moléculaire

Liaisons

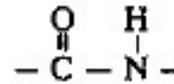
Types de liaisons

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

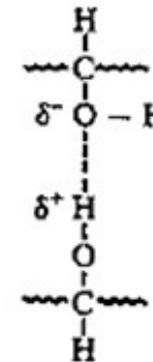
- (1) Les liaisons primaires covalentes
- (2) Les liaisons ioniques
- (3) Les ponts hydrogène
- (4) Les liaisons de van der Waals
- (5) Les interactions dipolaires**

Liaisons secondaires

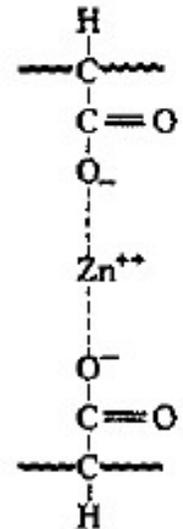
Primary Covalent



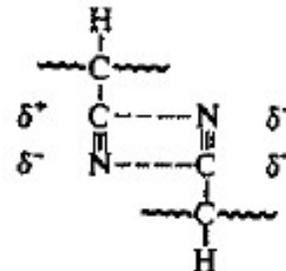
Hydrogen Bond



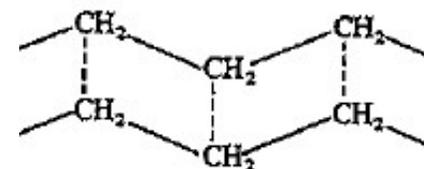
Ionic



Dipole Interaction



van der Waals



Liaisons

Distance et énergie de liaison

Energie potentielle d'interaction entre 2 atomes

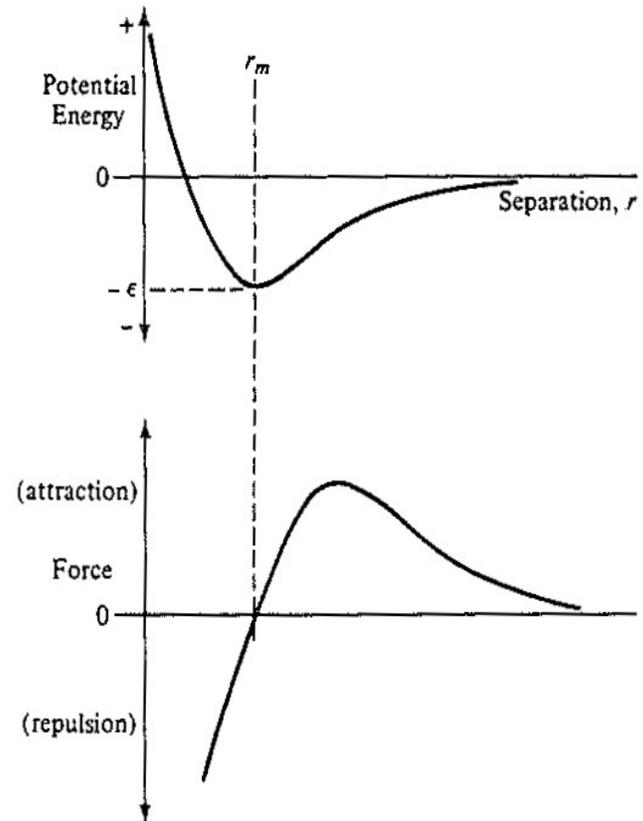
$E_{\text{pot}} = f(r)$ où r : inter-distance

Avec r_m : distance d'équilibre entre les 2 atomes

Si $r \uparrow$ ou $r \downarrow \Rightarrow E_{\text{pot}} \uparrow$ dans les deux cas

$$F_{\text{int}} = -\vec{\nabla}V$$

\Rightarrow Force interne opposée à la force extérieure



Liaisons

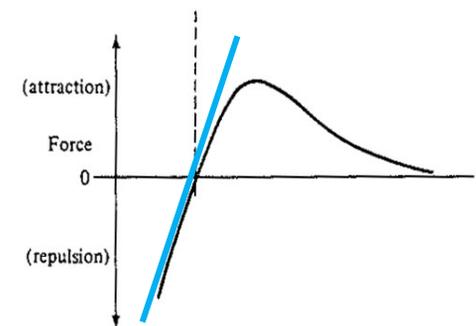
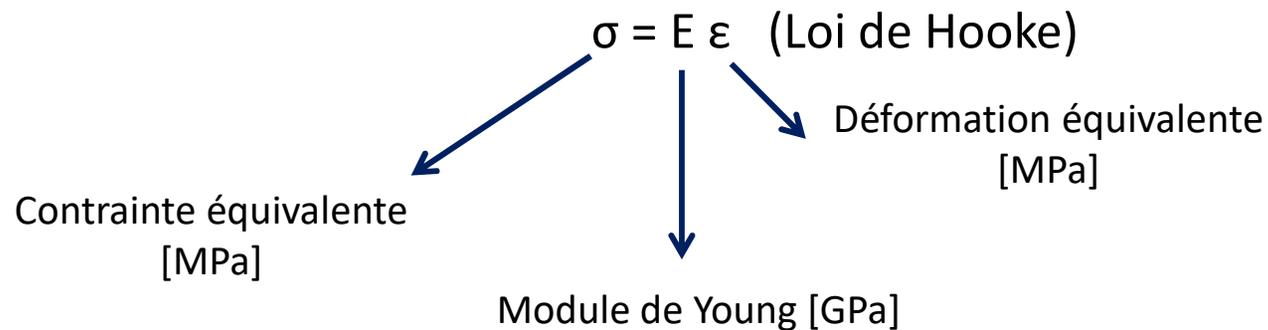
Distance et énergie de liaison (suite)

La force interne est opposée à la force extérieure qui tend à déplacer les atomes les uns par rapport aux autres.

→ Force interne ~ Force de rappel (ressort de rigidité k)

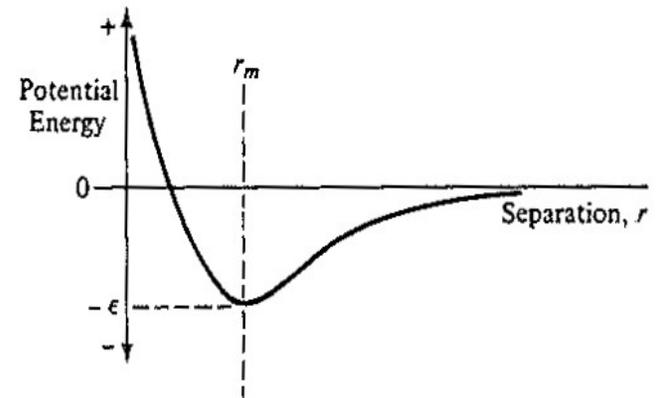
Pour ε petit, la rigidité du matériau est égale à la pente de $F(r)$ lorsque $F = 0$.

La rigidité est représentée par E et on a (en régime élastique):



Liaisons

Distance et énergie de liaison (suite)



Le minimum du potentiel = ε (en $r = r_m$) et représente l'énergie de cohésion entre les atomes.

En effet, pour séparer les atomes de leur interaction, il faut amener ces derniers de la distance d'équilibre r_m à l'infini.

$$E_{\text{cohésion}} = \underbrace{V(+\infty)}_0 - V(r_m) = \varepsilon$$

En calculant le travail réversible de la force extérieure, on peut retrouver l'énergie de cohésion ε :

$$W = \int_{r_m}^{+\infty} F(r) dr = \int_{r_m}^{+\infty} \frac{dV}{dr} dr = V(+\infty) - V(r_m) = \varepsilon$$

Liaisons

Distance et énergie de liaison (suite)

Type de liaison	Distance d'interaction r_m [10^{-1} nm]	Energie de dissociation ϵ [kcal/mol]
Covalente	1-2	50-200
Pont H	2-3	3-7
Dipôle	2-3	1.5-3
Van der Waals	3-5	0.5-2
Ionique	2-3	10-200

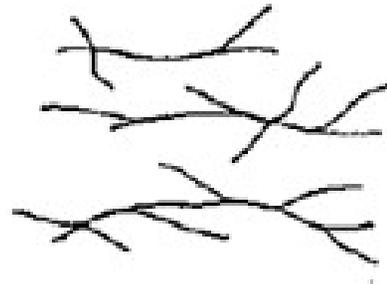
- Les liaisons primaires sont beaucoup plus fortes que les liaisons secondaires.
- Les liaisons Hydrogène, Van der Waals et dipolaires sont de faible intensité.
→ Si T est suffisante, l'énergie thermique ($\div kT$) qui provoque l'agitation des atomes et molécules peut rompre ces liaisons.

Liaisons

Liaison et réponse à la température

(Thermoplastiques)

Les polymères thermoplastiques ne sont pas réticulés 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.

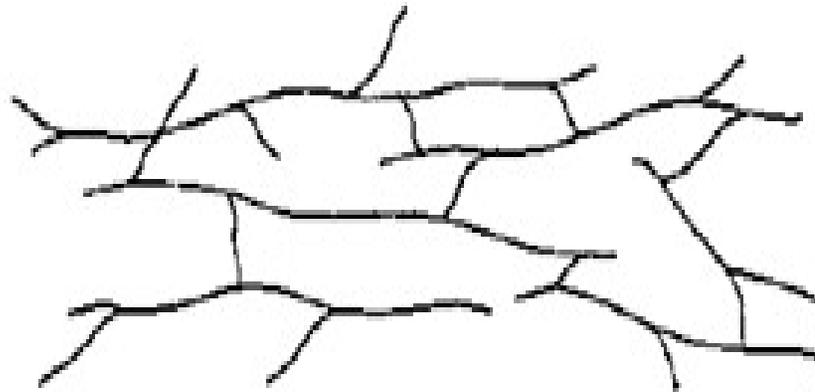
Ce comportement est réversible, c-à-d que si l'on refroidit le polymère, les liaisons secondaires se reforment et il revient à son état rigide ou « vitreux ».

Liaisons

Liaison et réponse à la température (suite)

(Thermodurcissables)

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



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

⇒ Il n'est donc pas possible de ramollir les polymères thermodurcissables en élevant la T°.

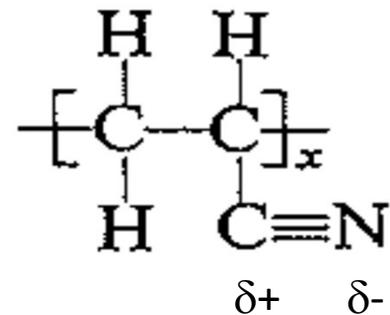
Liaisons

Liaison et réponse à la température (suite)

Il existe des exceptions :

Le *Poly-acrylonitrile* dispose de liaisons dipolaires (C{-}N) assez fortes.

- Pour séparer les chaînes du polymère, il faudrait rompre tous ces dipôles en même temps, ce qui est pratiquement impossible.
- Le poly-acrylonitrile ne se comporte donc pas comme un thermoplastique même s'il est linéaire et non réticulé.



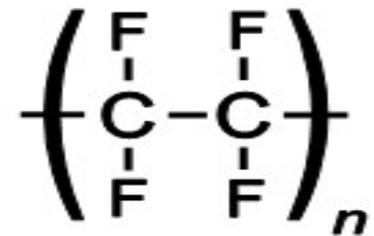
Liaisons

Liaison et réponse à la température (suite)

Il existe des exceptions :

Le *Teflon* dispose de très fortes liaisons dipolaires à cause de ses 4 atomes de fluor par unité structurale.

→ Le Teflon ne se comporte donc pas comme un thermoplastique même s'il est linéaire et non réticulé.



Liaisons

Effet des solvants

Les solvants capables de former des liaisons secondaires fortes avec les chaînes de polymères peuvent s'insérer et se substituer aux liaisons secondaires entre les chaînes.

→ Ces solvants peuvent séparer les chaînes et dissoudre la plupart des polymères.

Les liaisons secondaires entre un polymère réticulé et un solvant ne sont pas suffisantes pour rompre les liaisons primaires qui existent dans le réseau de chaînes réticulées.

→ Les polymères réticulés ne sont donc généralement pas solubles dans des solvants.

Effet des solvants est semblable à l'effet de la T

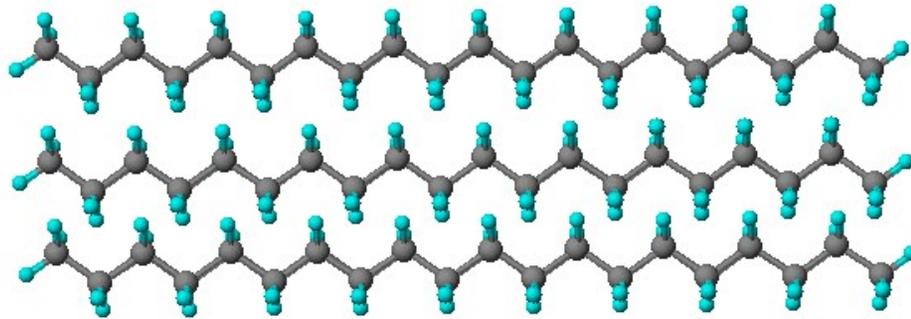
Plan

- Liaisons assurant la cohésion des matériaux polymères
- Stéréoisomérisation
- Morphologie (cristallinité)
- Caractérisation du poids moléculaire

Stéréo-isomérisie

Introduction

Dans une chaîne de polyéthylène, il existe un seul arrangement possible: en forme de zig-zag (et la chaîne carbonée est contenue dans un plan).

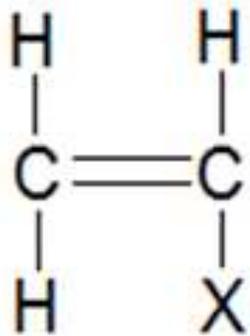


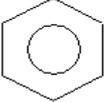
Chaînes de polyéthylène étendues $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)-$

Stéréo-isomérisie

Introduction

Dans le cas des vinyles, d'autres configurations sont possibles.



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

Stéréo-isomérisie

Stéréo-isomérisie dans les polymères vinyliques

Les monomères de type ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$) polymérisent quasi exclusivement en tête-à-queue pour des raisons de répulsion électrostatique ou d'encombrement.

⇒ Le groupement fonctionnel X ne peut être lié à un C qui est adjacent à un autre C lié à X.

Il existe **trois** manières pour le groupement X de s'arranger le long de la chaîne, il s'agit de trois stéréo-isomères...

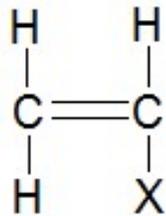
Stéréo-isomérisie

Stéréo-isomérisie dans les polymères vinyliques (suite)

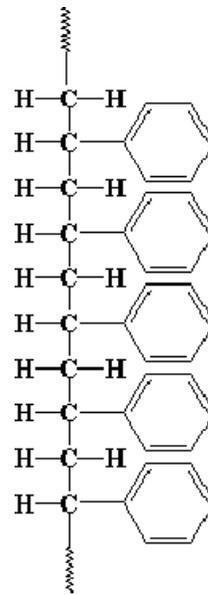
Atactique : Arrangement aléatoire des groupements X. Ce manque de régularité a des conséquences importantes.

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

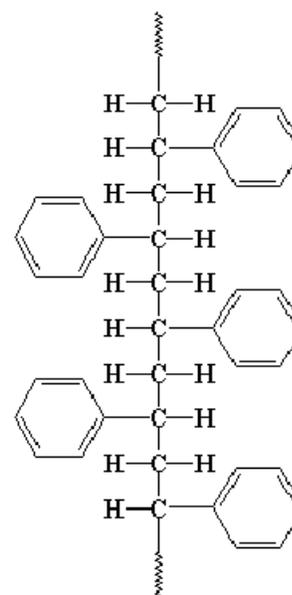
Syndiotactique : Alternance de position du groupement X dans un plan puis dans l'autre.



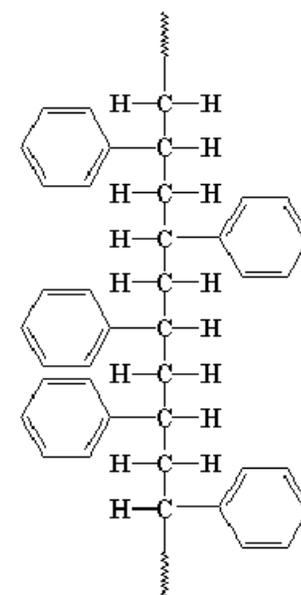
Monomère	-X
Ethylène	-H
Styrène	- 
Chlorure de vinyle	-Cl
Propylène	-CH ₃
Acrylonitrile	-C≡N



Isotactic



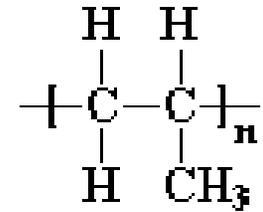
Syndiotactic



Atactic

Stéréo-isomérisie

Stéréo-isomérisie dans les polymères vinyliques (suite)



polypropylène

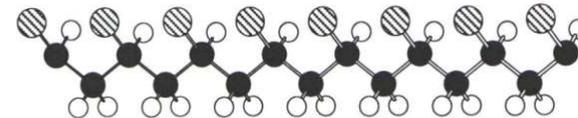
Pour le polypropylène, les arrangements préférés (de plus basse énergie) sont ceux qui sont réguliers (isotactique et syndiotactique) mais disposés autrement que le polyéthylène.

PP atactique : // chewing-gum mâché

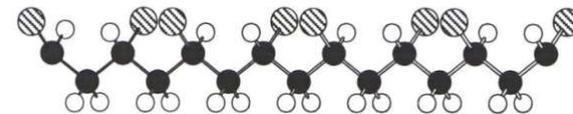
PP régulier : dur et rigide

→ La régularité a un effet prononcé sur les propriétés mécaniques

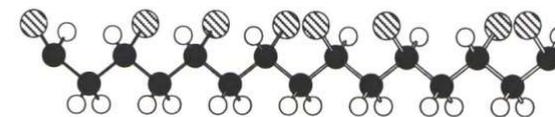
(a) Polypropylène isotactique



(b) Polypropylène syndiotactique



(c) Polypropylène hétérotactique



Stéréo-isomérisation

Stéréo-isomérisation dans les polymères vinyliques (suite)

La stéréo-régularité découle de l'asymétrie des monomères vinyliques.

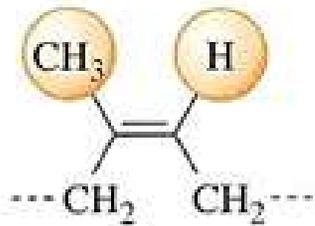
L'arrangement est établi lors de la réaction de la polymérisation et aucun mouvement (rotation, distorsion) des liaisons ne peut transformer un stéréoisomère en un autre.

Stéréo-isomérisie

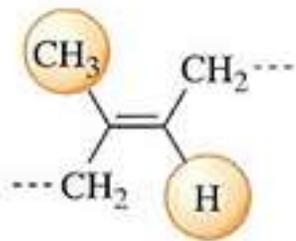
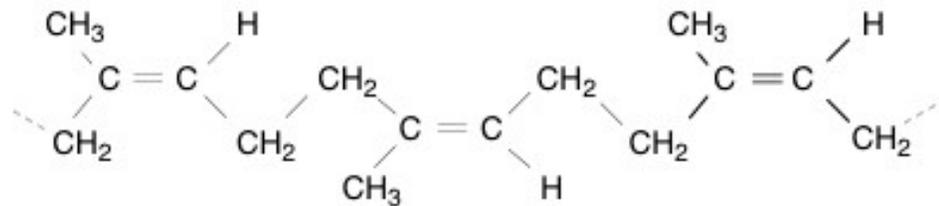
Stéréo-isomérisie dans les polymères diéniques

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

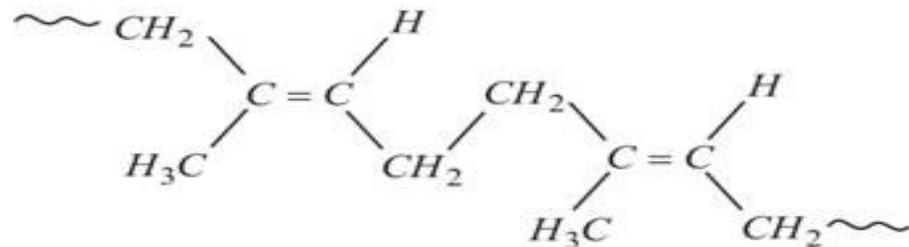
Les groupes de substitution sur les carbones doublement liés peuvent se situer soit du même côté (cis) soit sur des côtés opposés (trans).



cis-polyisoprène



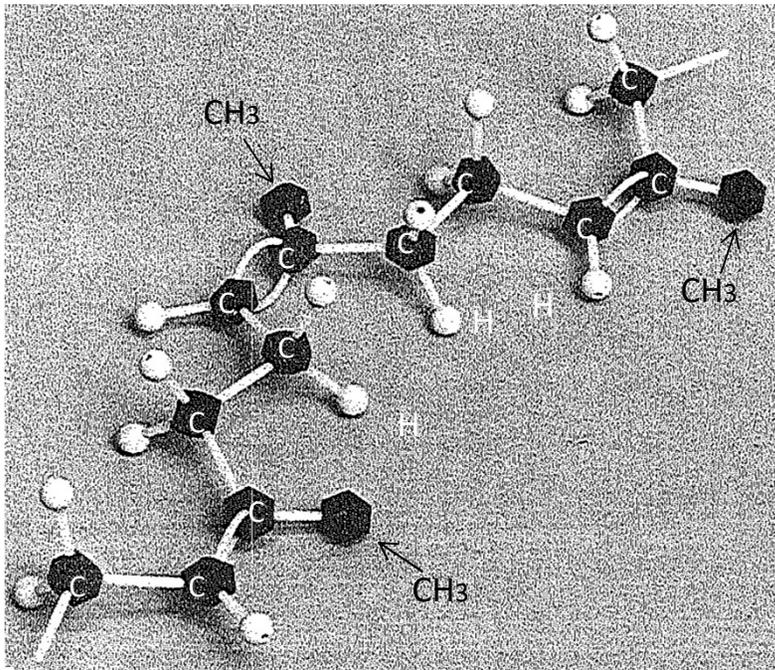
trans-polyisoprène



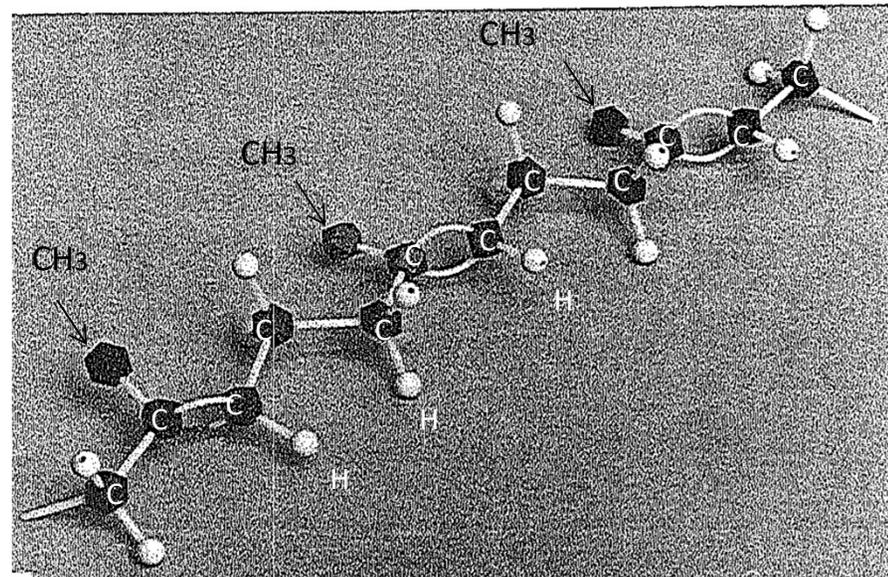
Stéréo-isomérisie

Stéréo-isomérisie dans les polymères diéniques

cis



trans



Les chaînes du cis-1,4-polyisoprène sont tortueuses et irrégulières.
Les chaînes du trans-1,4-polyisoprène sont régulières.

Plan

- Liaisons assurant la cohésion des matériaux polymères
- Stéréoisomérisation

... A suivre

- Morphologie (cristallinité)
- Caractérisation du poids moléculaire