

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

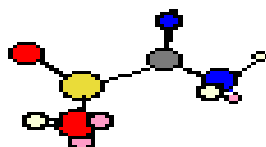
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
MOHAMED BOUDIAF D'ORAN (U.S.T.O)**

FACULTE DE CHIMIE



**DEPARTEMENT DE CHIMIE-PHYSIQUE
PARCOURS : MASTER CHIMIE-PHYSIQUE**

MODULE DE CHIMIE DES POLYMERES : Synthèses, Analyses et Applications



Nom et Prénom du Responsable du module : MARREF Mohamed

Table de matières

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Introduction	1
I. Quelques définitions	1
II. Nomenclature et exemples de monomères et des polymères correspondants	3
II.1. Nomenclature des polymères	3
II.1.a. Homopolymères	3
II.1.b. Copolymères	3
II.2. Exemples de monomères et de polymères correspondants	3
III. Classement des polymères	5
III.1. Classement de polymères selon la structure des chaînes	6
III.1.a. Polymères linéaires	6
III.1.b. Polymères ramifiés	6
III.1.c. Polymères réticulés	7
III.2. Classement de polymères selon leur comportement thermique et mécanique	8
III.2.a. Polymères thermodurcissables	9
III.2.b. Polymères thermoplastiques	9
III.2.c. Polymères élastomères	10
III.3. Classement de polymères selon leur origine	11
III.3.a. Polymères naturels	11
III.3.b. Polymères synthétiques	12

Chapitre 2 : Elaboration et synthèse de polymères

Introduction	15
I. Réactions de polymérisation par étapes	15
I.1. Généralités	15
I.2. Réactions de polycondensation	16
I.3. Exemples de polycondensation	16

I.4. Polyaddition	17
I.5. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes	18
1.5. a Equation de Carothers	18
II. Réactions de polymérisation en chaînes	19
Généralités	19
II. 1. Réactions de polymérisation radicalaire	20
II.1.a Exemples d'amorceurs radicalaires les plus courants	20
II.1.b. Cinétique d'une polymérisation radicalaire	21
II.1.c. Exemple d'une polymérisation radicalaire : monomère vinylique, 2 amorceurs différents	23
II.2. Réactions de polymérisation ionique	25
Généralités	25
II.2.a Polymérisation cationique	25
II.2.b. Exemples de synthèse de polymères par la polymérisation cationique	26
II.2.c. Polymérisations anioniques	27
II.2.d. Etude cinétique	28
III. Les techniques de préparation de réaction de polymérisation	29
III.1. Polymérisation en masse	29
III.2. Polymérisation en solution	29
III.3. Polymérisation en suspension	29
III.4. Polymérisation en émulsion	29
 Chapitre 3 : Analyses et caractérisations de polymères	
Introduction	32
I. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse-température	32
I. 1. Masse molaire d'un polymère	32
I.2. Degré de polymérisation	34
II. Effet de structure sur la nature de polymère	34
Exemple avec le butadiène	34
III. Tacticité des polymères	35

IV. Propriétés mécaniques	37
IV.1. Polymère thermoplastique	37
IV.2. Polymère thermodurcissable	38
IV.3. Polymères amorphes et polymères cristallisés	38
V. Analyse thermique : l'analyse enthalpique différentielle (DSC)	39
V1. La capacité de chaleur	39
V.2. La température de transition vitreuse	40
V.3. La Cristallisation	41
III.4. La fusion	41

Chapitre 4 : Applications de polymères

Introduction	44
I. Principaux polymères vinyliques avec domaine d'applications	44
II. Principaux polymères issus de la polycondensation	45
II.1. Les polyamides aliphatiques	45
II.2. Les polyesters	47
II.3. Les polyuréthanes	47
II.4. La résine	49
Bibliographie	51

Objectif et but du cours

L'objectif du module sur le plan scientifique est de donner aux étudiants les bases indispensables de la science des polymères et les former aux nouvelles voies de développement en matière de synthèse, d'élaboration ou de caractérisation de matériaux polymères à propriétés spécifiques ; ainsi que les vastes domaines d'applications des polymères que ce soit dans l'industrie ou dans la vie quotidienne. Pour cela, l'étudiant du master, option chimie-physique doit

1. Être capable d'identifier les facteurs qui confèrent aux polymères les propriétés caractéristiques.
2. Être familier avec les polymères cités comme exemple (structure chimique, unité répétitive, monomère utilisé, etc.).
3. Savoir calculer les masses moyennes des polymères (M_n , M_w , Indice de polymolécularité I_p).
4. Comprendre la classification des polymères selon les différents critères.
5. Être capable de déterminer les conformations et les configurations possibles d'un polymère.
6. Savoir les transitions de phase majeures thermiques dans les polymères (température de transition vitreuse, température de fusion et la température de cristallisation).

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Introduction

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900. A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories :

- Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.
- Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies.

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères ; et dès cette époque, on a établi la notion de polymères.

L'utilité de la synthèse et caractérisations des polymères, c'est qu'on les rencontre dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc.

I. Quelques définitions

- On appelle **matériau** toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large. On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux :

Matériaux métalliques	Matériaux composites
Matériaux organiques	Matériaux minéraux

Tableau 1 : Différents types de matériaux

- ✓ **Un matériau métallique** : Les matériaux métalliques sont des métaux ou des alliages de métaux (alliage est une combinaison d'un élément métallique avec

- ✓ un ou plusieurs autres éléments chimiques).
- ✓ **Un matériau composite** est constitué généralement de fibres qui assurent la tenue mécanique et d'un liant qui est la plupart du temps une matière plastique.
Quelques exemples de matériaux composites :

Les composites naturels : Le bois et l'os.

Les composites artificiels : Les matériaux rigides tels que les « fibres de verre » et « fibre de carbone ». Le béton armé en génie civil est un composite de béton et d'acier.

- ✓ **Un matériau minéral** : est formé d'un mélange de ciment, de pierre broyée (granulats) et de sable, auquel on ajoute de l'eau.

Les roches, les céramiques et les verres sont des matériaux minéraux.

- ✓ **Un matériau organique** : ce sont des matériaux qui contiennent du carbone, qui sont aussi appelés **matériaux polymères**.

- On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Autrement dit, le **polymère** est un matériau organique composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.



Figure 1. Structure chimique d'un polymère linéaire

- **Une macromolécule** est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères appelée aussi molécule polymère.
- **Un motif** dit aussi **monomère** (unité répétitive) est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.
- **Monomère** : est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.
- **Degré de polymérisation (DP)** : le nombre de motifs monomères dans un polymère.

II. Nomenclature et exemples de monomères et des polymères correspondants

II.1. Nomenclature des polymères

II.1.a. Homopolymères

- Les homopolymères sont formés de monomères (unités de répétition) tous identiques.
- Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe **poly** suivi du nom chimique :
 - soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation

Exemples : polyéthylènes, poly (chlorure de vinyle) ;

- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères.

Exemples : poly (phénylène éther) ou PPE

Poly (hexaméthylène adipamide) ou PA 6-6.

II.1.b. Copolymères

Les copolymères sont constitués de deux ou plus monomères différents.

- Les noms des copolymères sont constitués du préfixe **poly**, suivi entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique.

Exemples : poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) ou ABS

II.2. Exemples de monomères et de polymères correspondants

a) Exemple de Polyéthylène

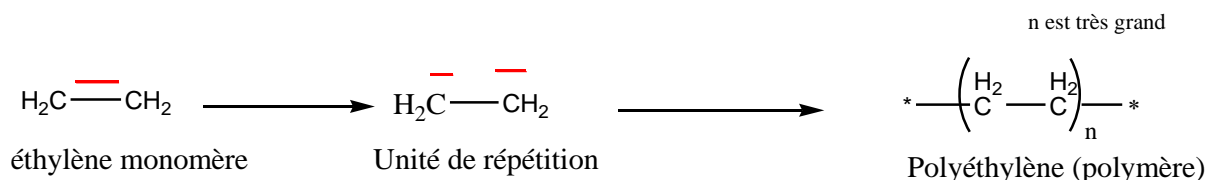


Schéma1 : Réaction de polymérisation de l'éthylène

-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.

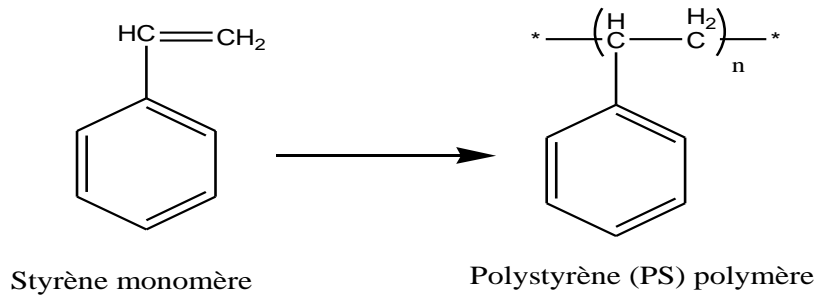


Schéma2 : Réaction de polymérisation du styrène

b) Exemple de polymères usuels (de grande diffusion)

Polymère	Monomère	Représentation
PE (Polyéthylène)	CH ₂ =CH ₂ éthène ou éthylène	-(CH ₂ -CH ₂) _n
PS (Polystyrène)	 styrene	
PP (Polypropylène)	 Propylène	 Propylène
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthylène ou chlorure de vinyle	
POE (Polyoxyde d'éthylène)	 Oxyde d'éthylène	 Polyoxyde d'éthylène

<p>PMMA (Polyméthacrylate de méthyle)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \text{Méthacrylate de méthyle} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C}-\text{C} \right)_n \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \text{Polyméthacrylate de méthyle} \end{array} $
<p>Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)</p>	<p>2 monomères : un diacide et un dialcool</p> $ \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C}-\text{C}(\text{HC}=\text{CH})-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{Diacide} \qquad \qquad \text{Diol ou dialcool} \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array} $	$ \left(\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{HC}=\text{CH})-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)_2-\text{O} \right)_n $
<p>Polyamide Exemple : Nylon 6,6</p>	<p>Diacide :</p> $ \text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{OH} $ <p>Diamine :</p> $ \text{H}_2\text{N}-\left(\text{C}(\text{H}_2) \right)_6-\text{NH}_2 $	$ \left(\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\left(\text{C}(\text{H}_2) \right)_6-\text{NH} \right)_n $

Tableau 2 : Exemples de polymères avec leurs formules développées ainsi que les monomères et leurs applications

III. Classement des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment selon la considération de leurs **structures**, le **type de réaction** qui a servi à les préparer et leurs **propriétés physiques**. Ceci veut dire que les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés (selon la structure).

Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement (semi cristallin), et cristallisés.

➤ **Selon la structure des chaînes**

- Polymères linéaires; Polymères ramifiés; Polymères réticulés.

➤ **Selon leur comportement thermique**

- Polymères thermoplastiques ; Polymères thermodurcissables ; Polymères thermo-élastiques (élastomères).

- **Selon leur origine**
 - Polymères naturels ; Polymères synthétiques et de transformation
- **Selon la nature chimique**
 - Polymères minéraux ; Polymères organiques ; Polymères mixtes.

III.1 Classement de polymères selon la structure des chaînes

III.1.a Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes ; représentés comme suit

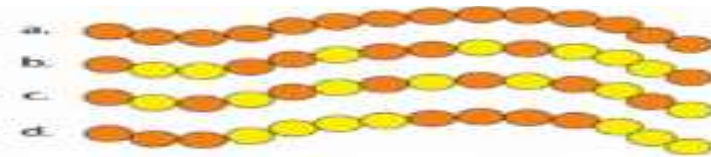


Figure2 : structure d'un polymère linéaire

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse T_g** .

La transition vitreuse correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.



La figure 3. Différents exemples de polymères linéaires.

- a. homopolymère, b. copolymère statistique,
c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé.

III.1.b Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de

transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires, représentés de la façon

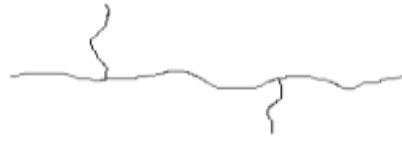


Figure 4 : structure d'un polymère ramifié ou greffé.

Il existe des polymères et copolymères greffés représentés en figure en bas

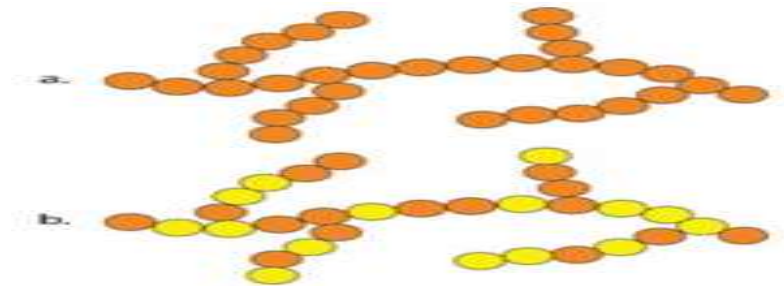


Figure 5 : (a) Homopolymère ramifié ; (b) copolymère ramifié

III.1.c Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un **réseau** (**polymère tridimensionnel dur, non fusible et non soluble**) ; représentés de la façon suivante

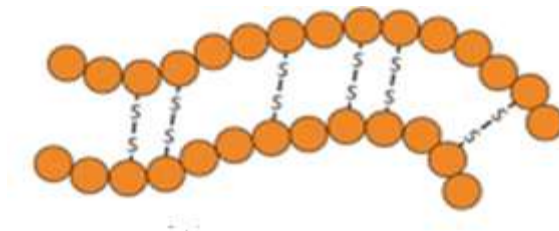
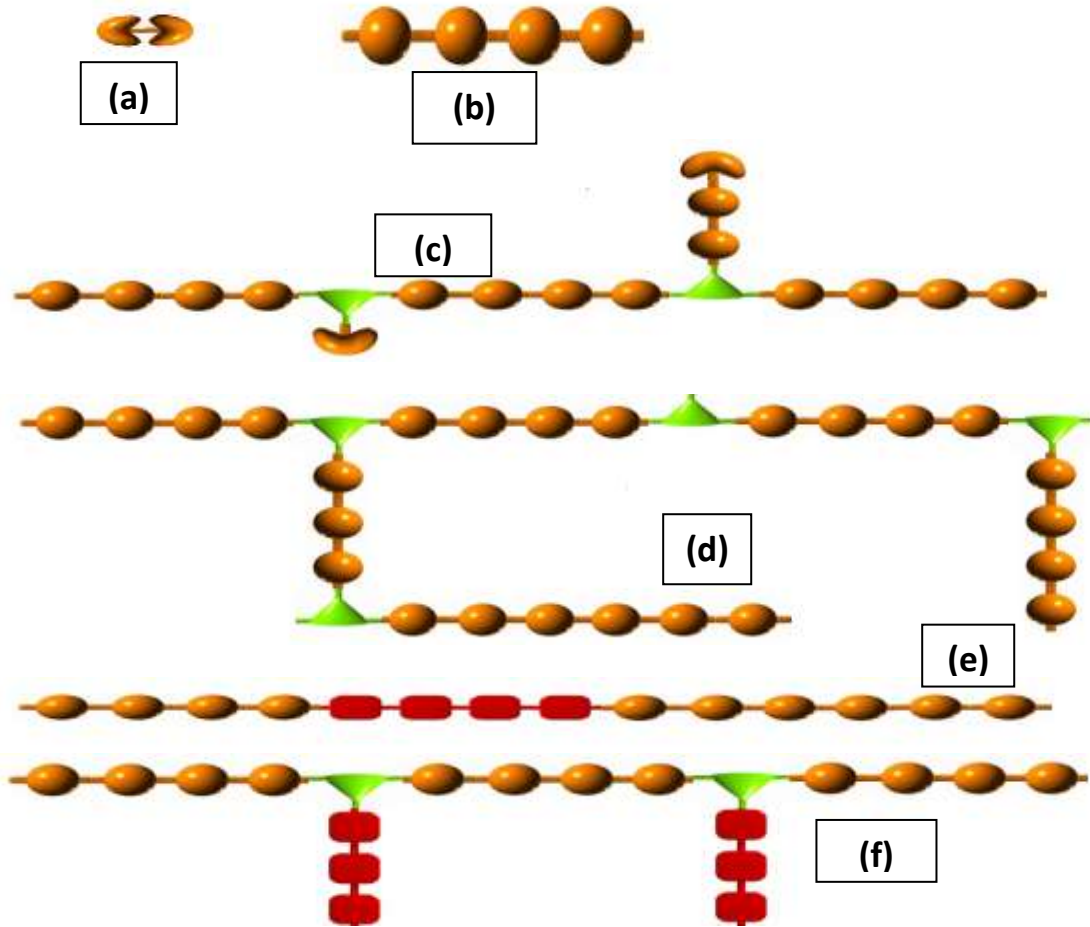


Figure 6. Polymère réticulé avec un pont di-sulfure reliant deux chaînes

Exercice d'application (voir TD N°1)

Parmi les 6 figures présentées ci-dessus, veuillez classer :

1. les différents types de polymères.
2. justifiez vos réponses.



Solution

(a) : petite molécule

(b) : homopolymère

(c) : homopolymère ramifié

(d) : il existe des pontages, homopolymère tridimensionnel, il s'agit d'un réseau.

(e) : copolymère séquencé linéaire.

(f) : copolymère ramifié

III.2 Classement de polymères selon leur comportement thermique et mécanique

Les différences de propriétés thermiques et mécaniques résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

On distingue 3 types de polymères selon le comportement thermique :

III.2.a Polymères thermodurcissables

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.

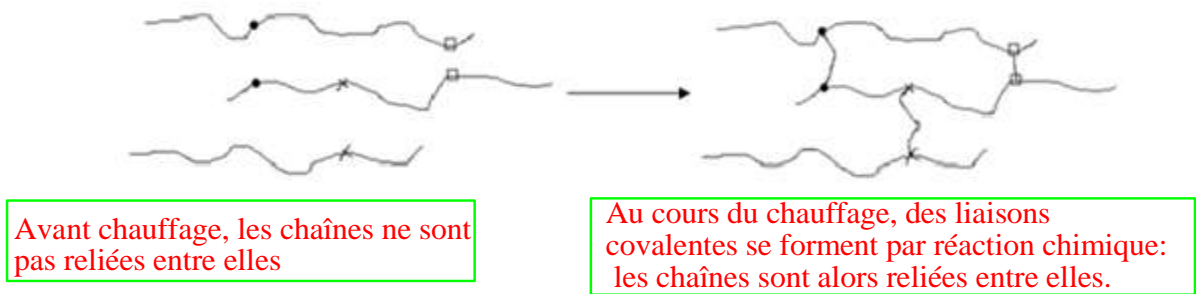


Figure 7 : schéma explicatif de la formation des liaisons au sein d'un polymère thermodurcissable au cours d'un chauffage

III.2.b Polymères thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable (tend à se fondre), en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide.

Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.

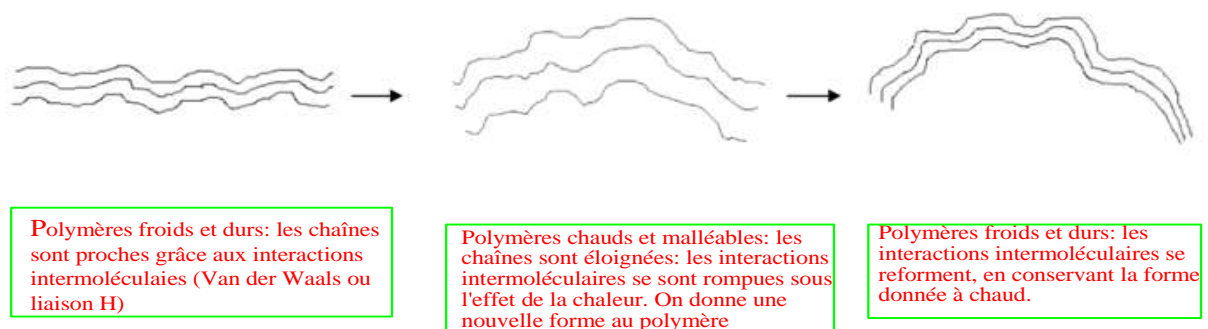


Figure 8 : schéma explicatif de la formation des liaisons au sein d'un polymère thermoplastique au cours d'un chauffage

III.2.c Polymères élastomères

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés :

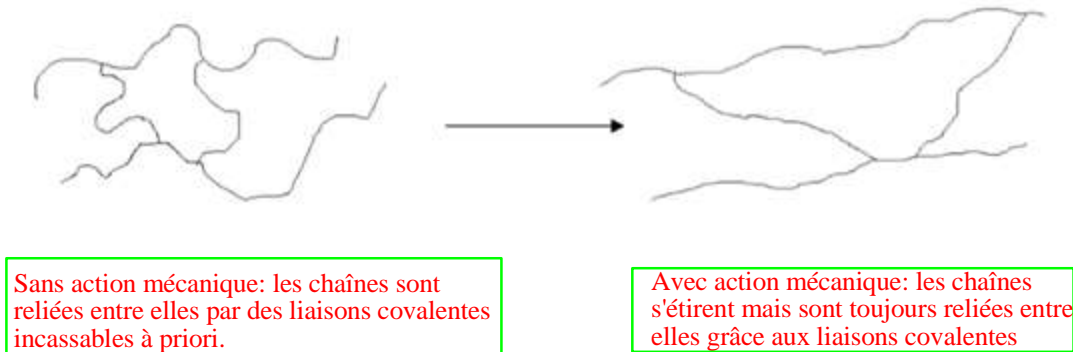


Figure 9 : schéma explicatif de la formation des liaisons au sein d'un polymère élastomère au cours d'un chauffage

Le tableau ci-dessous donne les principales différences entre les 3 polymères :

Thermoplastiques	Thermodurcissables	Elastomères
Polymères fusibles, solubles, recyclables, amorphes ou semi-cristallins, dont les chaînes peuvent être séparées les unes des autres et avec une T_g ou une $T_f > T_{amb}$.	Polymères infusibles, insolubles, non recyclables, amorphes, dont toutes les chaînes sont liées les unes aux autres (réticulé) et avec une $T_g > T_{amb}$.	matériau amorphe, souvent réticulé, et présentant une T_g faible (souvent inférieure à $-40\text{ }^\circ\text{C}$).

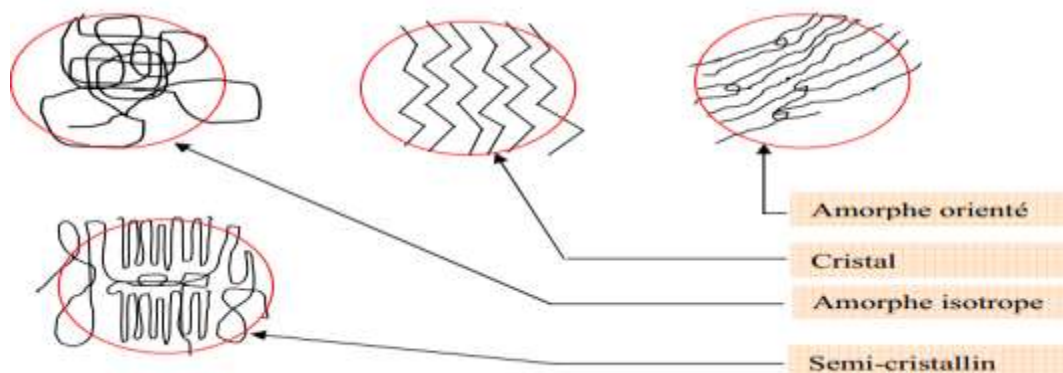


Figure 10 : Différents types de polymères selon l'ordre moléculaire

III.3 Classement de polymères selon leur origine

On distingue deux types de polymères selon leur origine : Polymères naturels et polymères synthétiques et de transformation.

III.3.a Polymères naturels

Ce sont de grandes macromolécules (polymères) qui existent au sein du corps humain et animale et même végétal.

1. Protéines

L'hémoglobine est une protéine dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain. Elle est constituée de quatre chaînes identiques deux à deux : deux chaînes α de 141 acides aminés chacune et de deux chaînes β de 146 acides aminés chacune (ce qui donne un total de 574 acides aminés pour l'hémoglobine).

2. Acides nucléiques

Les acides nucléiques sont des polymères dont l'unité de base, ou monomère, est le nucléotide. Ces nucléotides sont reliés par des liaisons phosphodiester.

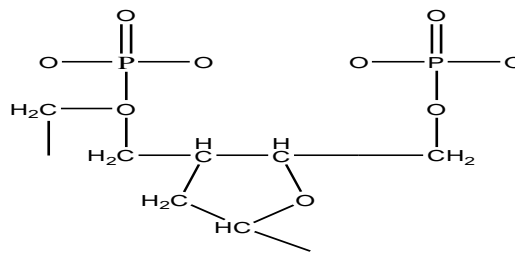


Figure 11 : Structure de la molécule nucléotide

3. Enzyme : Protéine qui a pour but d'accélérer les réactions chimiques dans l'organisme.

4. Cellulose : La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose.

5. Caoutchouc naturel : sont des polymères élastomères qu'on a déjà étudiés.

III.3.b Polymères synthétiques :

On distingue 5 types de **polymères synthétiques** :

1. Polymère plastique : Le polymère plastique est un composé organique, donc il est composé de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N), de soufre (S) et de silicium (Si).



Schéma 4 : Exemples de polymères en plastique

2. Polymères caoutchoucs et élastomères

Un **élastomère** est un polymère linéaire **amorphe** présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation tels que les pneumatiques.

Un composé **amorphe** est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre(état désordonné), ce qui le distingue des composés cristallisés (état ordonné). Les verres, les élastomères et les liquides sont des polymères amorphes.

La plupart des élastomères sont des polymères organiques. Ils sont caractérisés par leur **élasticité** et le **gonflement**.

Les tapis du sol et la céramique sont des exemples de polymères élastomères.

Le caoutchouc naturel contient 99,9 % d'unités 1,4-*cis*-polybutadiène, au nombre d'environ 20 000. Il possède une élasticité, des propriétés mécaniques et une résilience élevées.

3. Fibres

La **fibre synthétique** est une fibre (ou un fil) qui se trouve dans le textile (matériau organique) produit à partir de matière(s) synthétique(s) tel que l'amidon qui est un mélange de deux homopolymères, l'amylose (glucose α 1,4) et l'amylopectine.

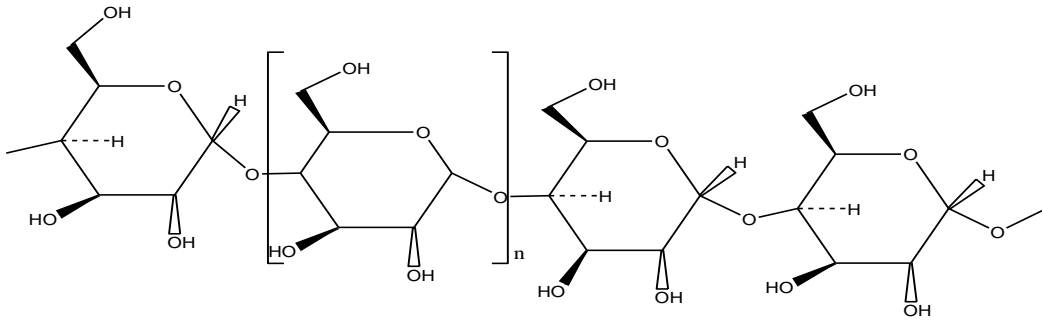


Figure 12 : Structure chimique du glucose 1,4(Amylose)

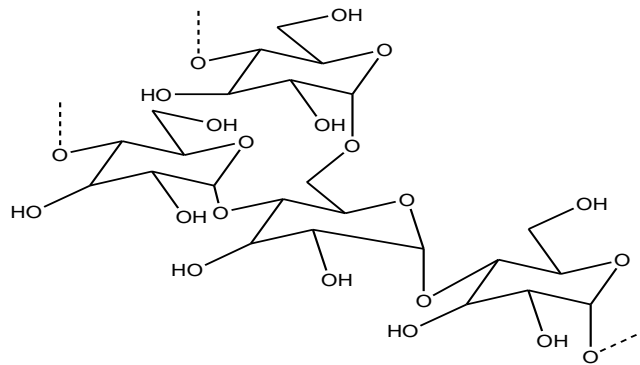


Figure 13 : Structure chimique de l'amilopectine

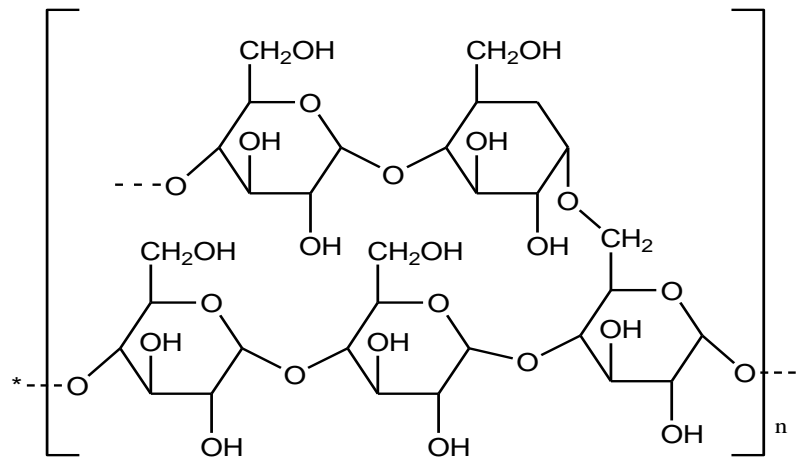


Figure 14 : Structure chimique de l'amidon

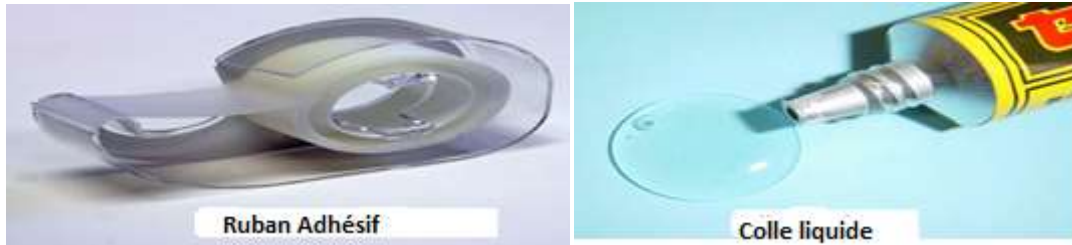
NB : Il existe de fibres polymères haute technologie pour béton armé.

4. Peintures

La peinture est une composition liquide, liquéfiable ou en mastic, employée pour protéger, décorer ou améliorer la surface d'un objet.

5. Adhésifs

Un **adhésif** est un matériau qui permet de faire adhérer entre eux des objets. Selon la nature des objets à assembler (notamment son aspect de surface : rugosité, porosité), on utilise différents types d'adhésifs, dont la structure chimique va ou non réagir avec la surface des pièces assemblées.



Chapitre 2 : Elaboration et synthèse de polymères

Introduction

La **polymérisation** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Le tableau ci-dessous donne les différentes voies de polymérisations :

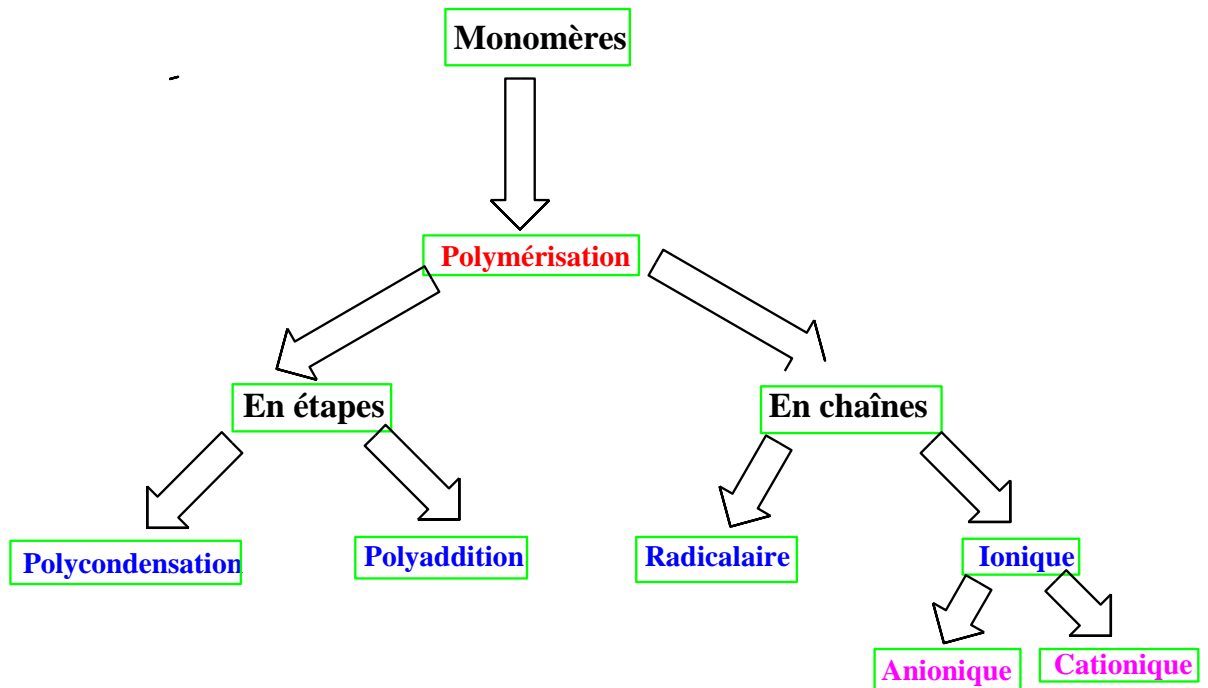


Tableau 1 : Différentes voies de polymérisation pour la synthèse de polymères

On distingue 2 types de réactions de polymérisation : La **polymérisation par étapes** et la **polymérisation en chaîne**.

I. Réactions de polymérisation par étapes

I.1 Généralités

La **polymérisation par étapes** est un mécanisme de polymérisation qui procède par des étapes indépendantes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue.

Deux types de polymérisations par étapes sont à distinguer :

I.2. Réactions de polycondensation

Chaque étape est une réaction de condensation qui se fait avec élimination de petites molécules (sous-produits) telles que H_2O , HCl , NH_3 ou CH_3OH . Ce type de polycondensation présente la plupart de polymérisations par étapes.

Ce mécanisme est à distinguer de la polymérisation en chaîne, qui procède plutôt par l'addition successive et rapide de molécules sur un centre actif.

I.3 Exemples de polycondensation

- Le polyamide

Le polyamide qui est un polymère synthétique reconnu sous le nom commercial de nylon(6,6) qui est souvent utilisé comme fibre textile : synthétisé par une réaction de polymérisation entre l'acide hexanedioïque et l'hexaméthylènediamine.

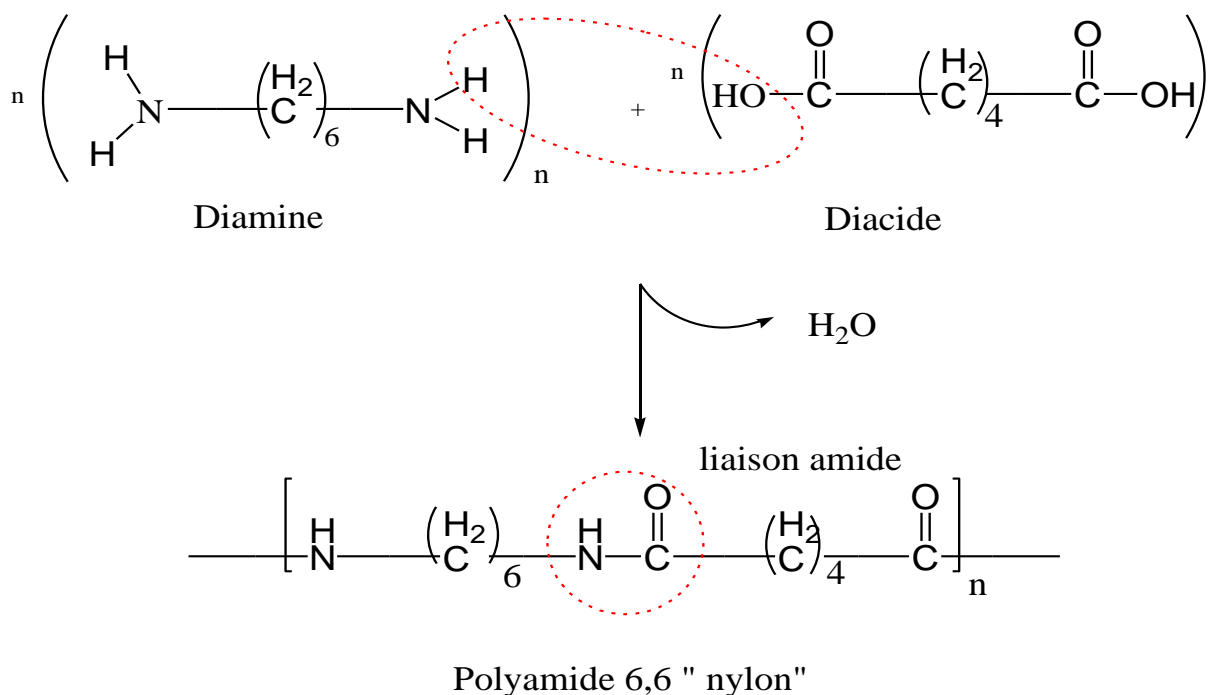


Schéma 1 : Synthèse d'un polyamide de type nylon(6,6) par polycondensation

Le motif de répétition (à l'intérieur des crochets) est plus petit que la somme des deux monomères après la perte de deux molécules de H_2O .

La polycondensation présente une grande importance industrielle : les qualités mécaniques sont accrues, même si les masses moléculaires sont généralement plus faibles qu'avec les autres techniques de polymérisation.

-Le polyester (Tergal)

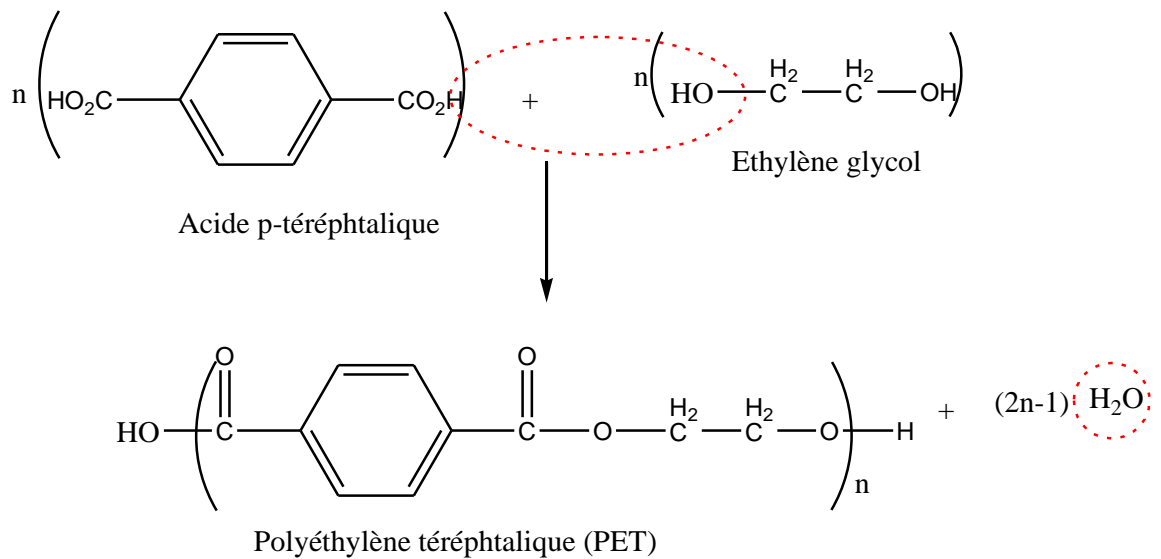


Schéma 2 : Synthèse d'un polyester (Tergal par polycondensation)

- Synthèse du nylon par polycondensation de l'acide-6-aminocaproïque

Le monomère possède une fonction amine (-NH₂) et une fonction acide carboxylique (-CO₂H)

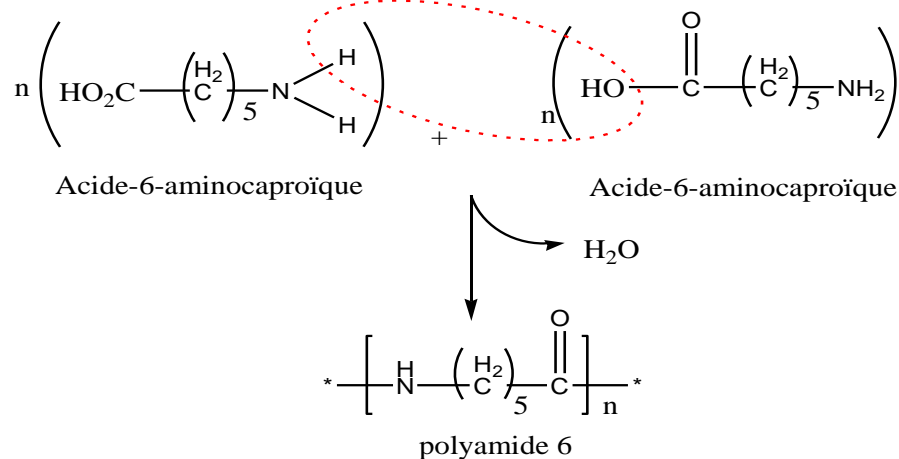


Schéma 3 : Synthèse d'un polyamide par polycondensation de 2 monomères acide aminocaproïque

I.4 Polyaddition: les monomères réagissent sans perte de molécules.

Exemple de synthèse de polyuréthane par polyaddition

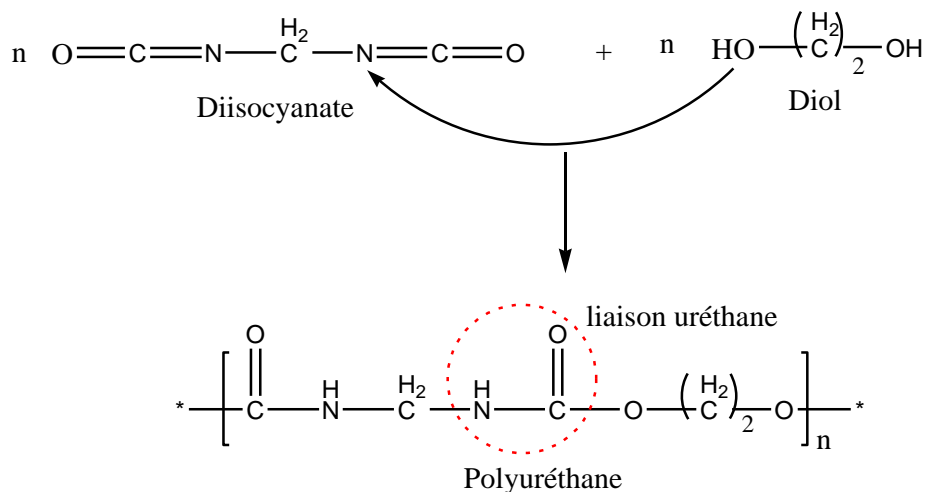


Schéma 4 : Synthèse de polyuréthane par polyaddition

1.5 Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes.

1.5. a Equation de Carothers

Carothers est le premier à avoir fabriqué du Nylon en essayant de synthétiser une fibre en remplaçant la soie naturelle.

Son équation exprime le taux de conversion en fonction du degré de polymérisation \overline{DP}_n .

Il dit que : **Le taux de conversion** de réaction est :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

N_0 est le nombre de molécules initiales à $t=0$ et N le nombre de molécules au temps t .
Le degré de polymérisation en nombre est donné par la formule :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} \quad (2)$$

De (1) et (2), on déduit

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

Il existe une autre définition pour le degré de polymérisation :

$$\overline{DP}_n = \text{Nombre de motifs moyen par chaîne} = \frac{\text{Masse totale d'une chaîne}}{\text{Masse d'un motif}}$$

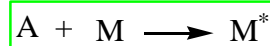
II. Réactions de polymérisation en chaînes

Généralités

Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation. La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

La première phase est la phase d'amorçage

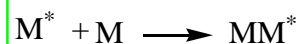
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère **M** se fait grâce à un amorceur **A**. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



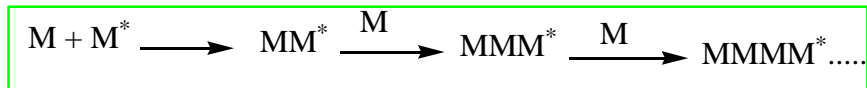
M^* est le monomère activé ou centre actif.

La deuxième phase est la phase de propagation

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

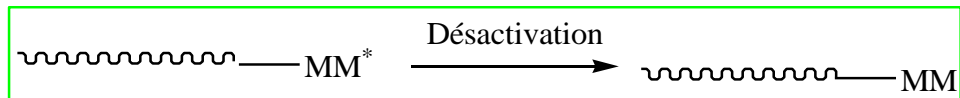


Pour symboliser M_nM^* , on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* (M_nM^*).

On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

La troisième phase est la phase de terminaison

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

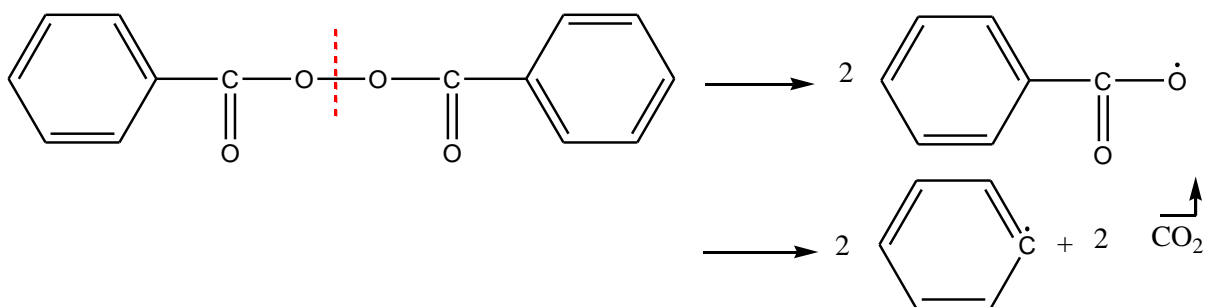
Et le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$.

On classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants : **la polymérisation radicalaire** et **la polymérisation ionique**.

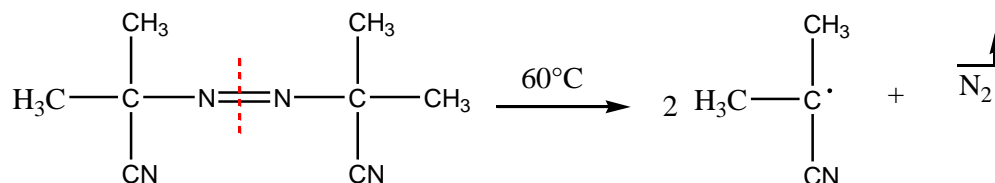
II. 1. Réactions de polymérisation radicalaire

II.1.a Exemples d'amorceurs radicalaires les plus courants

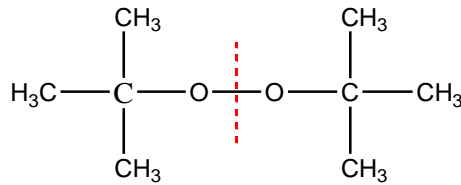
- **Peroxyde de benzoyle (POB)** : L'amorçage radicalaire se fait par rupture homolytique de la liaison (-O-O-).



- **Azo bis Iso Butyro Nitrile (AIBN)**



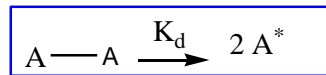
- Peroxyde de tertiobuthyle (POtBu)



II.1.b Cinétique d'une polymérisation radicalaire.

a) Amorçage

Le peroxyde de benzoyle (POB) et l'azo bis Iso Butyro Nitrile (AIBN), deux amorceurs se décomposent en deux radicaux R^* .

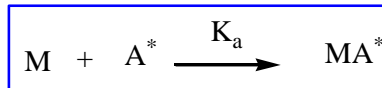


k_d est la constante de dissociation de l'amorceur $[A]$. Et la **vitesse de dissociation** est donnée par la relation suivante :

$$\boxed{V_d = 2 K_d [A] f}$$

D'où $[A]$ est la concentration de l'amorceur, f : est un facteur d'efficacité.

La réaction d'amorçage :



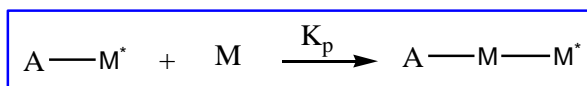
d'où la vitesse d'amorçage est donnée par la formule suivante :

$$\boxed{V_a = K_a [M] [A^*]}$$

D'où k_a est la constante d'amorçage du polymère ; $[M]$: est la concentration du monomère ; $[A^*]$ est la concentration d'amorceur.

b) Propagation

La réaction de propagation continue avec une suite de réactions :

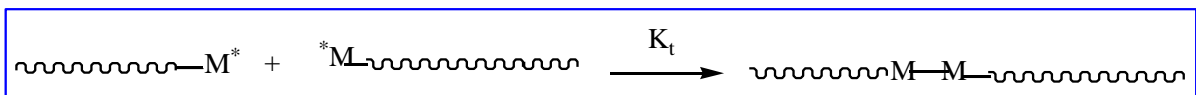


Il y a équiréactivité des centres actifs quelle que soit la longueur de la chaîne portée par le monomère ($AM^* = AMMM^* = A(M_n)M^*$).

c) Terminaison

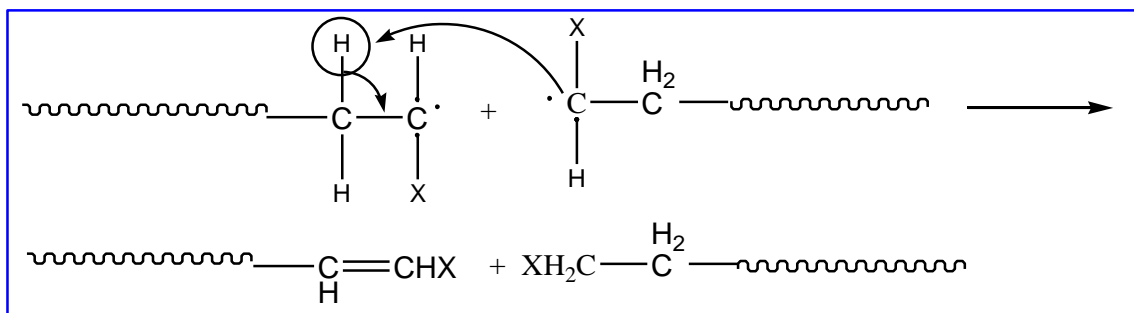
Il va y avoir désactivation du monomère radical. Dans ce cas, on observe deux cas :

La première est une réaction de recombinaison.



Dans ce cas, on a statistiquement un doublement de la masse.

La deuxième est une réaction de dismutation.



Dans ce cas, on a deux espèces inactives. Cette réaction n'a pas beaucoup d'influence sur les masses.

On a alors la vitesse de terminaison v_t .

$$V_t = 2 K_t [M^*]^2$$

La concentration en radicaux libres en milieu réactionnel est donnée :

$$[M^*] = \left(\frac{f K_d [A]}{K_t} \right)^{1/2}$$

La vitesse de propagation est donnée par la relation

$$V_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_p [M][M^*]$$

D'où k_p est la constante de propagation du polymère.

$[M]$ et $[M^*]$ sont respectivement les concentrations des monomères et du centre actif (monomère activé)

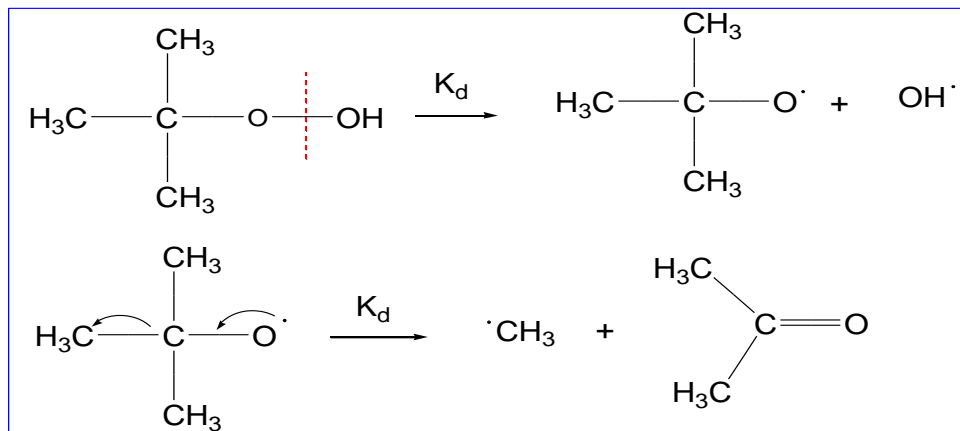
La constante de la **vitesse de polymérisation** est :

$$K = K_p [M^*] = K_p \left(\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t} \right)^{1/2}$$

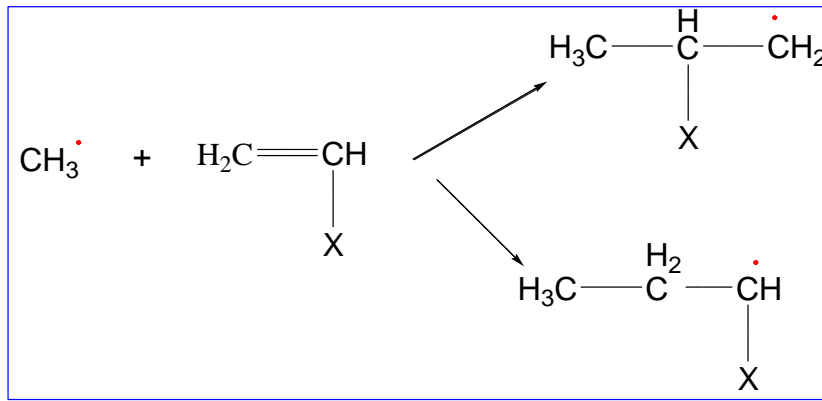
II.1.c Exemple d'une polymérisation radicalaire : monomère vinylique, 2 amorceurs différents

1. Initiation (réaction d'amorçage)

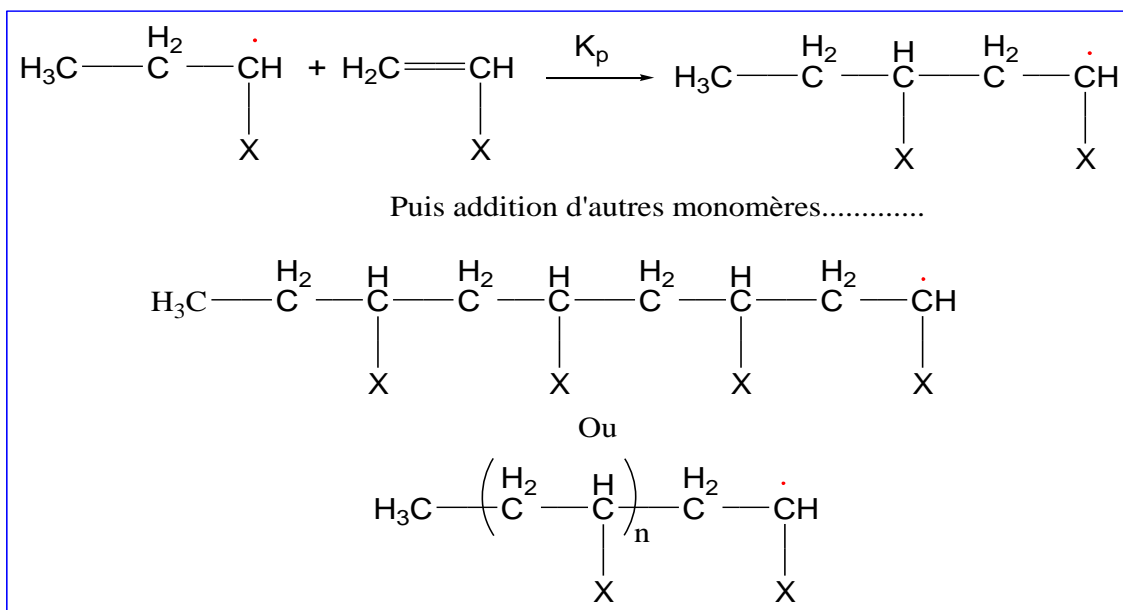
-Par scission d'une liaison covalente (-O-O-) de l'initiateur :



Addition ensuite du radical libre sur le monomère vinylique $\text{CH}_2=\text{CHX}$ et création d'un centre actif sur la molécule.

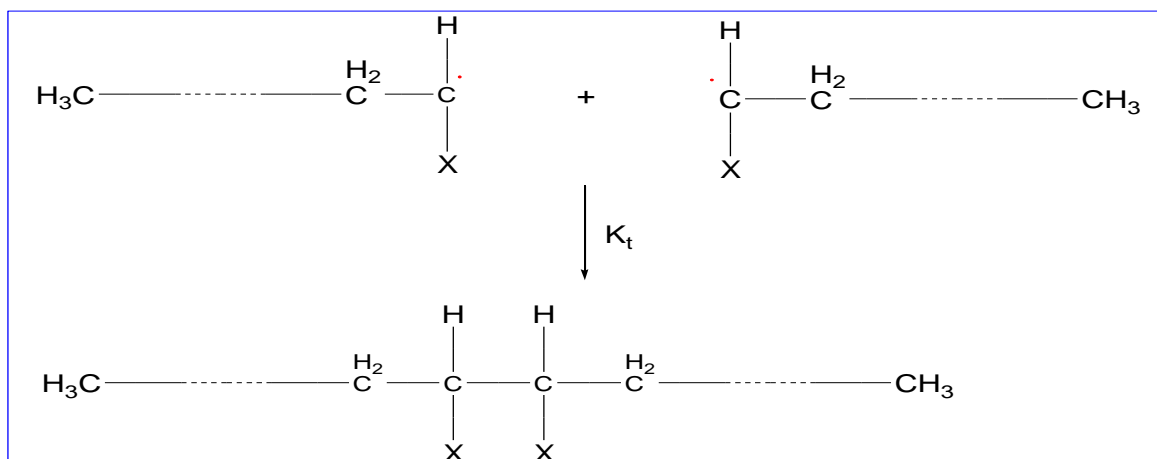


2. Propagation

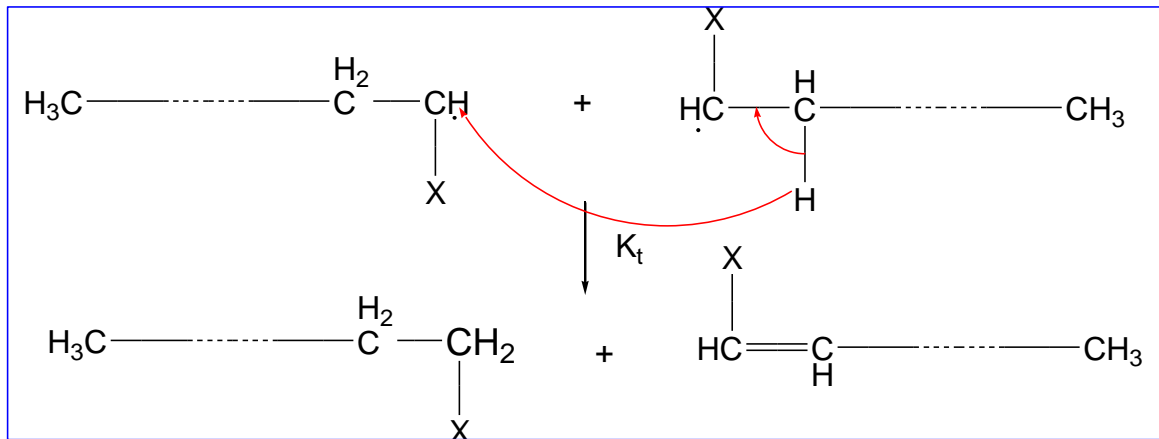


3. La terminaison

-Par combinaison



- Par dismutation



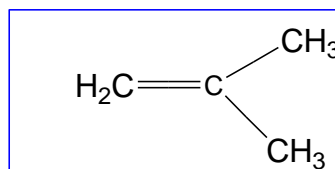
II.2. Réactions de polymérisation ionique

Généralités.

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe 2 types de réactions de polymérisation ionique : les polymérisations anioniques et les polymérisations cationiques.

II.2.a Polymérisation cationique : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une **charge positive**. (R : le radical du monomère doit être donneur)

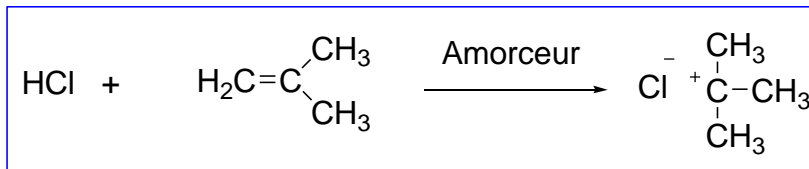
Le monomère de référence pour la polymérisation cationique est **l'isobutylène**.



Il est utilisé pour la fabrication de matériau élastomère tel chambre à air, joint de cocotte minute, intérieur de pneus. L'imperméabilité au gaz est 100 fois supérieure à celle des caoutchoucs naturels. En plus, ces polymères à base d'isobutylène sont résistants thermiquement et peuvent être utilisés comme joints d'étanchéité dans les circuits vapeurs.

Amorçage.

On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique. Les acides **de Brönsted** conduisent très souvent à des **oligomères**.

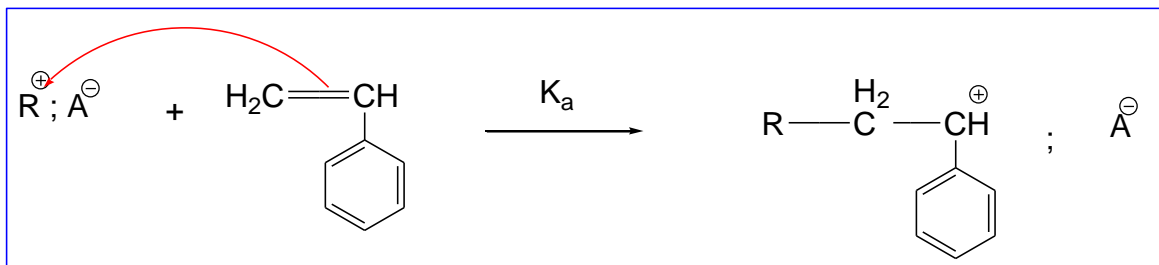


Ce type d'amorçage de polymère est peu utilisé ; c'est pourquoi on utilise les acides de Lewis (les halogénures des métaux de transition) tels que TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 .

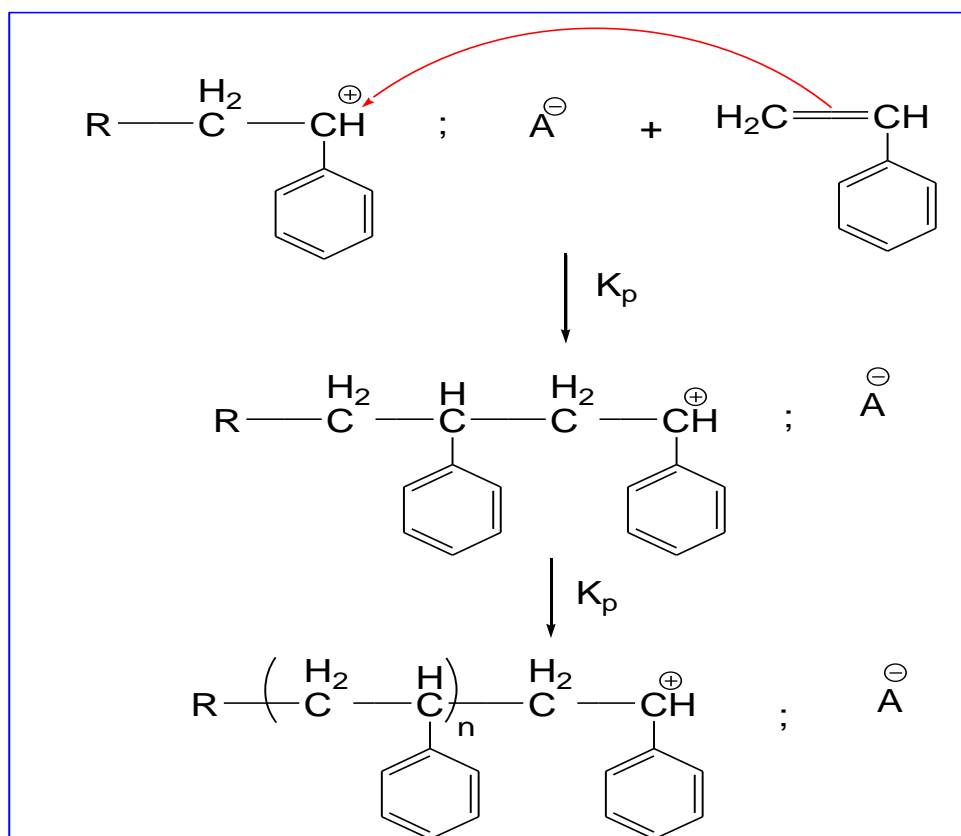
II.2.b. Exemples de synthèse de polymères par la polymérisation cationique

-Exemple de synthèse d'un polystyrène

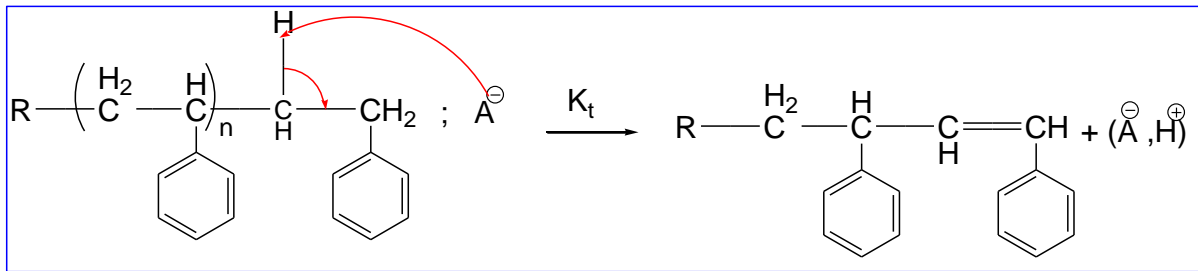
Initiation : étape d'amorçage



Propagation : réactions successives des monomères sur le centre actif (carbocation).



Réaction de terminaison

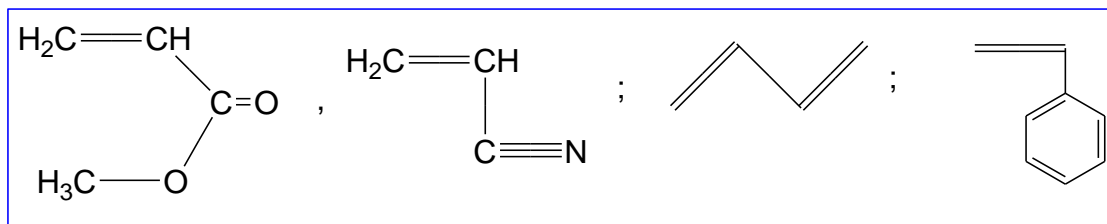


II.2.c. Polymérisations anioniques

Le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une **charge négative**. C'est une polymérisation du même type que celles cationiques mais avec un centre actif chargé négativement (carbanion ou oxanion). (R : le radical du monomère doit être attracteur).

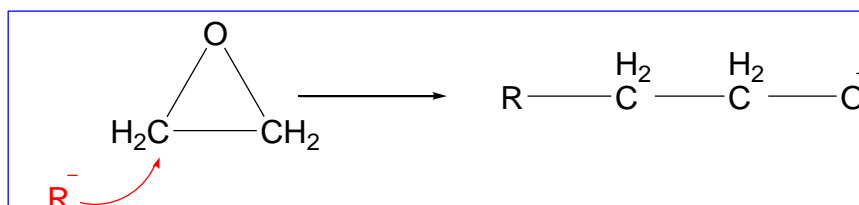
- **Monomères utilisés.**

Les monomères utilisés doivent posséder un **substituant attracteur**. La stabilisation peut se faire **par résonance**.



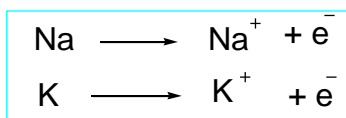
Dans les exemples précédents de monomères, leur caractère attracteur diminue de gauche à droite. Dans le cas du styrène, on peut l'utiliser pour les polymérisations radicalaires, anioniques et cationiques.

On peut également utiliser des **hétérocycles** pour les polymérisations **anioniques**.



- **Les amorceurs**

Les amorceurs appartiennent le plus souvent à la famille des organométalliques comme le BuLi. Comme on utilise des « bases » comme amorceur pour les polymérisations anioniques. Les meilleures bases sont les métaux potassium et sodium.



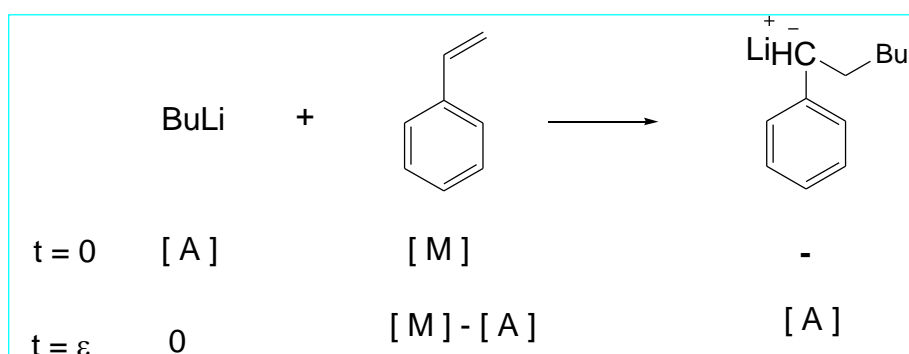
Le problème est que ces deux bases sont extrêmement réactives et qu'elles vont réagir violemment avec H₂O.

II.2.d. Etude cinétique.

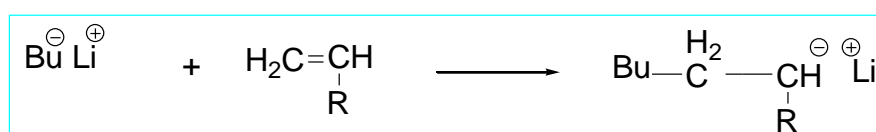
Elle est limitée au cas des polymérisations sans terminaison et ayant un amorçage (centre actif) complet avant le début de la propagation. Cet amorçage doit être complet en temps et en quantité.

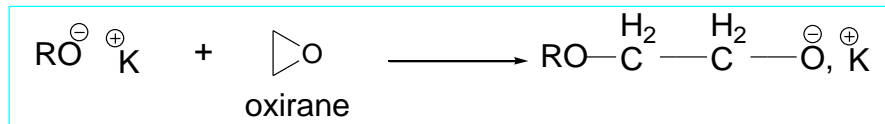
Dans notre cas, tout l'amorceur se transforme en anion monomère : [A] = [M] = [centre actif] ≡ [C*]. Ainsi, si on utilise du BuLi, il va réagir avec du styrène pour donner BuCH₂-CH(Ph) Li⁺.

Exemple 1



Exemple 2





N.B Les polymérisations ioniques sont relativement peu utilisées industriellement par rapport à la polymérisation radicalaire, du faite que les réactions de terminaison sont rares.

Applications industrielles

En dehors des polymérisations par ouverture de cycle, on trouve peu d'applications industrielles de la polymérisation anionique, à l'exception des copolymères à blocs styrène-butadiène.

III. Les techniques de préparation de réaction de polymérisation

III.1 Polymérisation en masse

Monomère pur auquel l'initiateur est ajouté directement (il y est donc soluble). Le polymère précipite ou non dans le milieu réactionnel. Le contrôle de la réaction est délicat : contrôle difficile de la température.

- Pas de solvant, pas de sous-produits pour la polymérisation radicalaire.
- Le polymère obtenu est pur.

III.2 Polymérisation en solution

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Intéressant quand le solvant du monomère est non solvant du polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation).

III.3 Polymérisation en suspension

On a : une phase dispersée : monomère + amorceur et une phase dispersante : eau + un stabilisant. Le stabilisant est un polymère tensioactif préalablement dissous comme l'alcool polyvinylique.

III.4 Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est interfaciale ; elle est mise en œuvre industriellement de manière courante comme dans le cas de la fabrication du (poly acétate de vinyle). La vitesse et les masses molaires sont élevées.

Le tableau2 ci-dessous donne les différents types de polymérisations avec leurs avantages et inconvénients. Par contre, le tableau 3 donne les principales différences entre polymérisations radicalaires et celles anioniques.

Type de polymérisation	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	<ul style="list-style-type: none"> - Souvent possible - Pas d'addition de solvant 	<ul style="list-style-type: none"> - Température haute, donc risque de dégradation - Réactions secondaires possibles.
Polymérisation en solution	<ul style="list-style-type: none"> - Température maîtrisée 	<ul style="list-style-type: none"> - Il faut éliminer le solvant - Domaine dilué, la réaction est plus lente
Polymérisation en suspension	<ul style="list-style-type: none"> - Température maîtrisée - Polymère facile à récupérer 	<ul style="list-style-type: none"> - Impossibilité d'avoir des masses molaires importantes - Temps de réaction long - Il faut éliminer le solvant
Polymérisation en émulsion	<ul style="list-style-type: none"> - Grande surface de contact, donc grande réactivité, et grande rapidité - Obtention de masses molaires importantes - Maîtrise de la température 	<ul style="list-style-type: none"> - Il faut séparer polymère et produit d'émulsion après réaction

Tableau 2 : Différentes types de réactions de polymérisation pour la synthèse de polymères

Polymérisation radicalaire	Polymérisation ionique
Le groupement R doit avoir une importance moyenne .	<p>Pour la polymérisation anionique, R devra stabiliser le centre réactif qui est chargé négativement : R doit être attracteur.</p> <p>Pour la polymérisation cationique, R devra stabiliser le centre réactif positif : R doit être donneur.</p>
Pour la polymérisation radicalaire, les solvants doivent être compatibles avec le radical .	Pour les polymérisations ioniques, on va utiliser des solvants polaires .
Le déroulement de la réaction est le suivant : un radical approche vers une double liaison dans un milieu peu polaire.	Le déroulement de la réaction est le suivant : une molécule neutre s'approche vers une paire d'ions (le centre actif et le contre ion). Le phénomène de propagation va dépendre essentiellement de la nature de l'extrémité active de la chaîne de croissance.
Il existe deux types de terminaison : la terminaison par dismutation (terminaison unimoléculaire) ou par recombinaison (lien entre deux molécules)	Pour les polymérisations ioniques les terminaisons formelles sont rares. En effet, les recombinaisons entre molécules sont impossibles et l'attraction de H^+ est peu fréquente.

Tableau 3 : Les principales différences entre polymérisations radicalaires et celles anioniques

Chapitre 3 : Analyses et caractérisations de polymères

Introduction

Un bon matériau polymère est celui qui acquit les meilleures caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et thermomécaniques, ..., et qui répond aux normes de construction qui lui est confié.

Donc, l'analyse des polymères est la partie de la science des polymères qui concerne leurs analyses, c'est-à-dire leurs identifications, leurs caractérisations et leurs dosages.

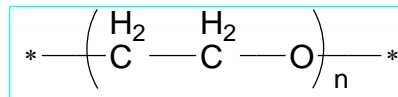
I. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse-température

I. 1 Masse molaire d'un polymère

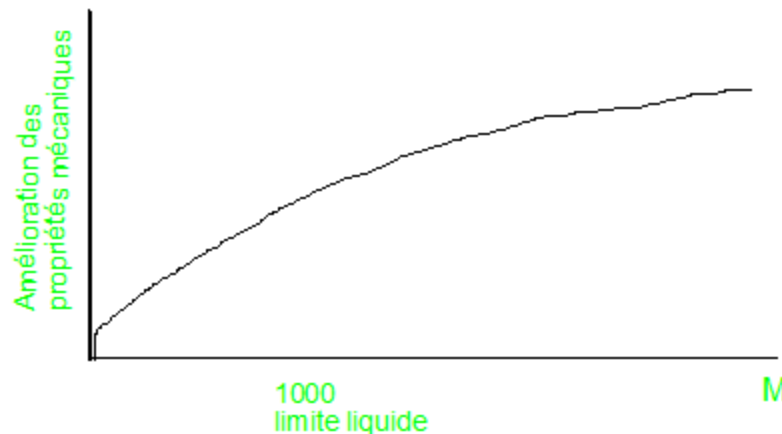
Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent très fortement de sa masse ; et selon la valeur de cette dernière, le polymère acquit une morphologie bien spécifique, qui lui confère une utilisation bien déterminée dans l'industrie.

En plus, la masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué des molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires. Quelque soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

Exemple : Le polyoxyde d'éthylène (POE)



Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.



Comment définir la masse d'un polymère ?

Soit un échantillon de polymère qui est un mélange de N_i chaînes de masse M_i .

On ne va pouvoir traiter ce problème que de manière statistique. On parlera alors de masse statistique car leur distribution respecte à peu près une gaussienne.

La masse molaire en nombre \overline{M}_n d'un échantillon est donnée par la relation :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{m}{N} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = X_i \cdot M_i$$
$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \sum \frac{W_i}{M_i}$$

où n_i est le nombre de moles,
 X_i est la fraction molaire
 W_i est la fraction massique

La masse molaire moyenne en poids d'un polymère \overline{M}_w est donnée par la relation :

$$\overline{M}_w = \sum W_i \cdot M_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{1}{\overline{M}_n} \sum X_i \cdot M_i^2$$

où w_i est la fraction massique.

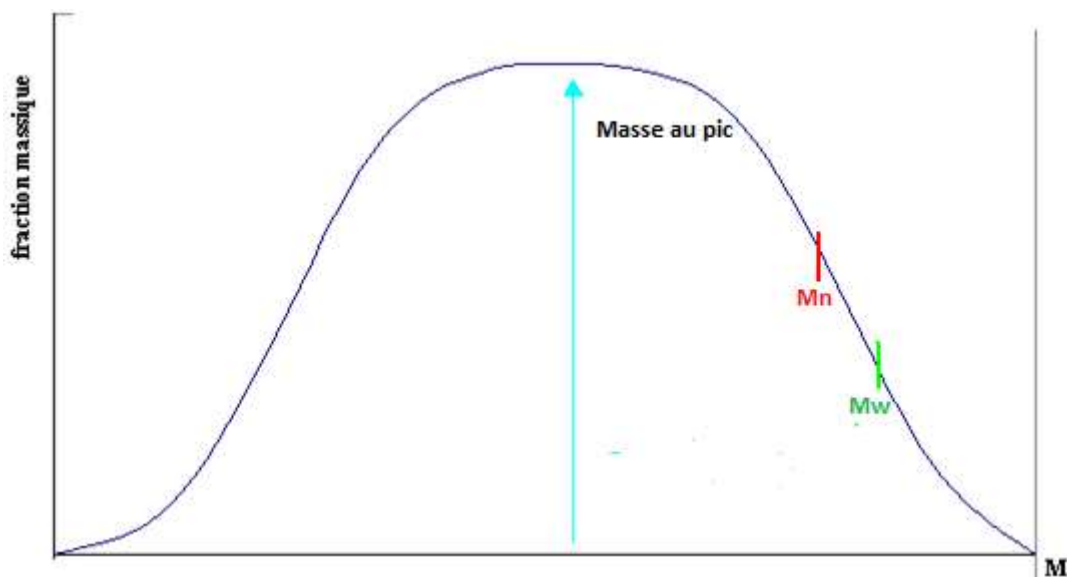


Figure 1 : Distribution des masses dans un échantillon de polymère

I.2 Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation \overline{DP}_n correspond au nombre de motifs (monomères) par chaîne, est donné par la relation :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

I.3 Indice de polydispersité : dit aussi indice de **polymolécularité** qui mesure la largeur de la dispersion des masses.

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Il correspond au rapport $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Généralement on trouve un I_p compris entre 2 et 20 car

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n$$

Quand $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ on a $I_p=1$; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon iso moléculaire. Suivant les propriétés que l'on veut donner au polymère, on va fabriquer un polymère de masse voulue. On considère que l'on a de bonnes propriétés pour un échantillon ayant un $I_{p(\max)}$ de 1,1.

II. Effet de structure sur la nature de polymère

Exemple avec le butadiène :

Le butadiène de formule $C_1H_2=C_2H-C_3H=C_4H_2$.

Pour former le polybutadiène, on peut avoir deux types d'addition, l'addition 1,2 qui donne le PBU 1,2 et l'addition 1,4 qui donne le PBU 1,4. Ce dernier possède deux isomères géométriques I et II.

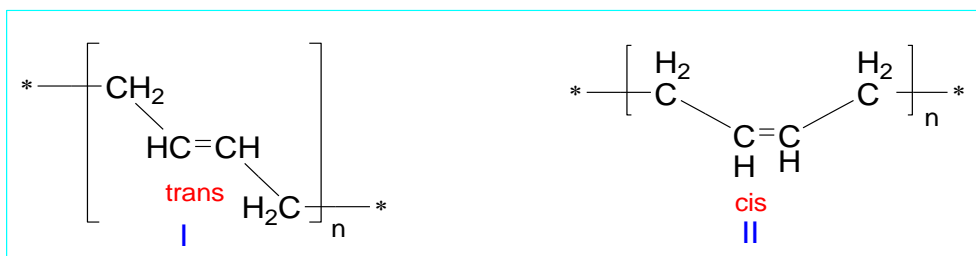


Schéma 1 : Les deux formes isomères cis et trans du polybutadiène

Ainsi cette différence géométrique va entraîner deux polymères de propriétés complètement différentes. Ainsi le polymère (**I trans**) est un élastomère (caoutchouc naturel) tandis que le polymère (**II cis**) est la gutta percha (utilisée pour les balles de golf).

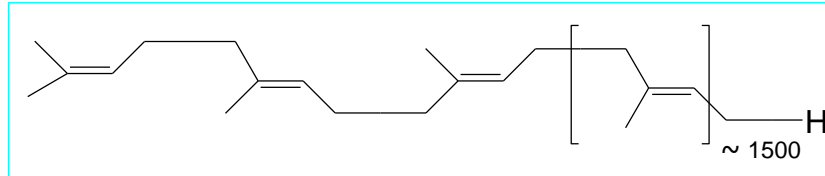


Schéma2 : Structure isoprénique 1,4-trans d'une chaîne polymère de gutta-percha

III. Tacticité des polymères

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques.

- Si les radicaux R sont tous **du même côté du plan** : on a un polymère linéaire isotactique

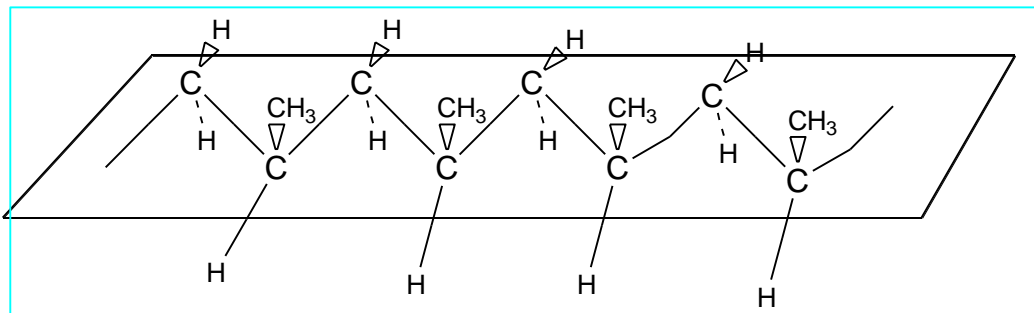


Schéma 3: Exemple de polypropylène (PP) isotactique

- Si les radicaux R sont **situés alternativement de part et d'autre du plan**: le polymère est linéaire syndiotactique.

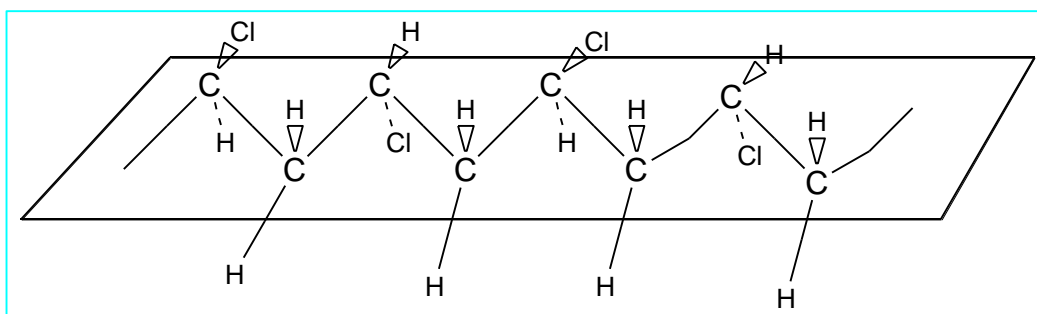


Schéma 4: Exemple de polychlorure de vinyle (PVC) syndiotactique

- Si les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est linéaire atactique.

Exemple de tacticité de polymères vinyliques tels que le polystyrène

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Ainsi du point de vue stéréoisomérique, le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ va avoir plusieurs formes :

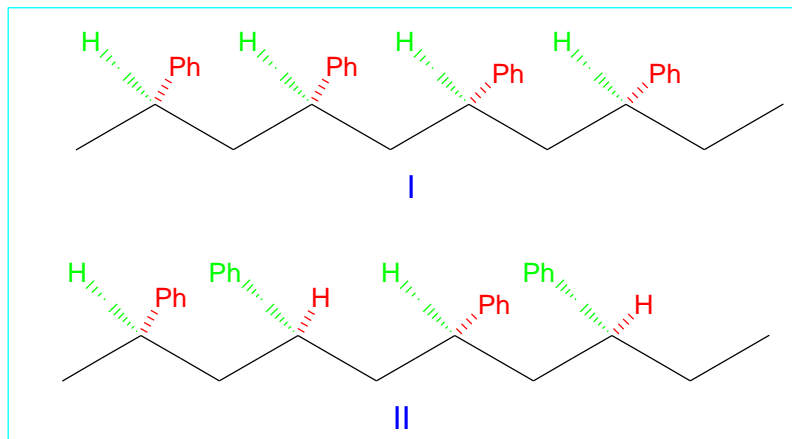


Schéma 5: Exemple des deux formes de tacticité de polystyrène (PS) isotactique (I) et syndiotactique (II).

Le polystyrène qui peut se polymériser par les trois (3) voies de polymérisation : radicalaire, cationique et anionique peut être présenté sous ses trois formes de structures architecturales (isotactique, syndiotactique et atactique) comme mentionné ci-dessous (figure 2)

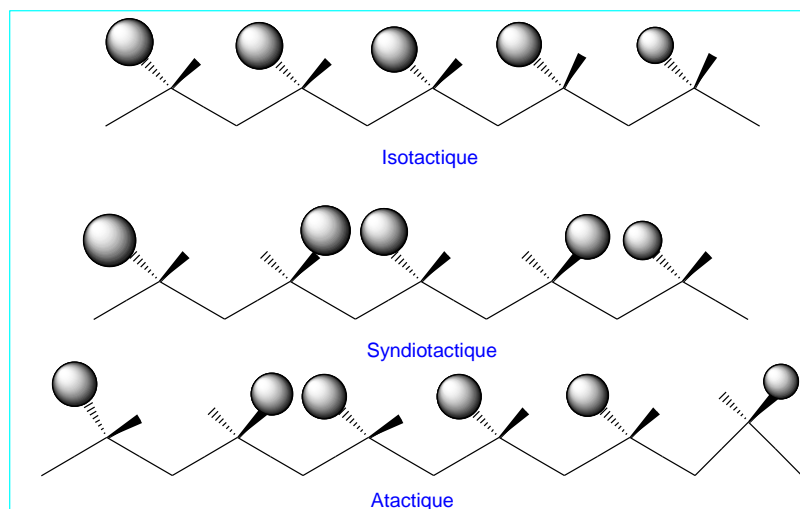


Schéma 6: Différentes formes de structures architecturales pour le polystyrène

Le tableau 1 ci-dessous donne les différentes caractéristiques physico-chimiques des polymères structuraux (polymères atactiques d'une part, et d'autre part les polymères iso ou syndiotactiques).

Polymères atactiques	Polymères iso ou syndiotactique
Le plus souvent amorphe	Bonne aptitude à la cristallisation
Bonne solubilité	Faible solubilité
Température de mise en forme basse	Température de mise en forme élevée
Faible charge à la rupture	Charge à la rupture plus grande

Tableau 1 : Différentes caractéristiques physico-chimiques des différents polymères structuraux

La perfection de la stéréorégularité des polymères synthétiques n'existe pas ; on observe seulement une tendance plus ou moins grande à un type de régularité stérique.

Conséquences sur les propriétés des polymères :

- L'encombrement des groupes R gouverne la mobilité des chaînes moléculaires, son influence est importante sur les propriétés thermomécaniques.
- Les molécules régulières (iso ou syndiotactique) peuvent se ranger côte à côte pour former des Structures cristallines : augmentation de température de transition vitreuse T_g .

Les molécules atactiques donnent des matériaux polymères amorphes et peu denses.

IV. Propriétés mécaniques

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures), ce type donne lieu à des polymères thermoplastiques.

Tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Ce sont des polymères thermodurcissables.

IV.1. Polymère thermoplastique

Se ramollit lorsqu'on le chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous (refroidissement). Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Ce type de polymères possède des structures semi-cristallines. Exemple : PE, PVC, PP....

IV.2. Polymère thermodurcissable

Commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Sont généralement des polymères amorphes (l'état d'atomes est désordonné) à cause des réticulations et l'existence des pontages dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau.

Exemple : résines phénol/formol ; bakélite,

IV.3 Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constitue ainsi une phase **amorphe**. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance.

Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état **cristallin** : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Nous citerons l'exemple du polyéthylène de haute densité (PEHD) qui possède des molécules linéaires.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

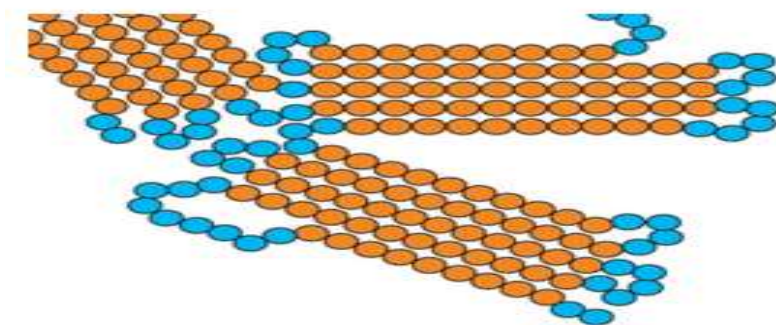


Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

V. Analyse thermique : l'analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Il y a deux récipients ou capsules scellées. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on dispose l'échantillon de polymère. L'autre, laissé vide, est le récipient de référence.

Les deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température (10°C/min par exemple). Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur.

L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

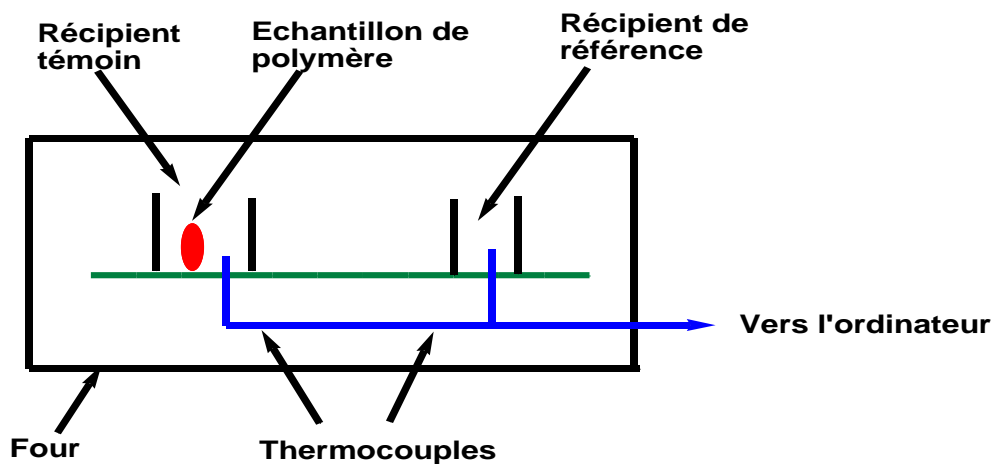


Schéma 7 : Appareil de la mesure de la calorimétrie différentielle à balayage

V.1. La capacité de chaleur

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe ressemblera à ceci

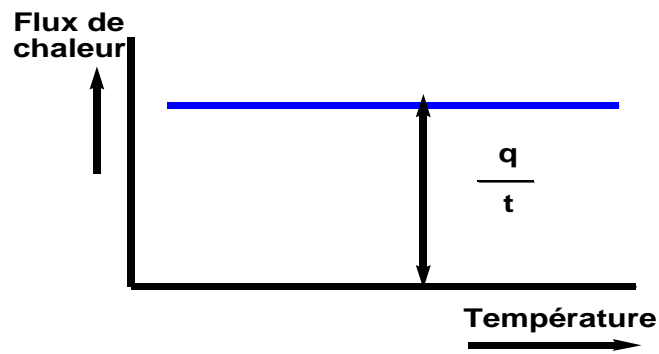


Schéma 8: Courbe donnant le flux de chaleur en fonction de la température

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation de la température T par unité de temps t .

$$\text{Flux de chaleur} = \frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t}$$

$$\text{Vitesse de chauffage} = \frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\delta T}{\text{Temps}}$$

$$\text{Capacité de chaleur} = C_p = \frac{\text{Chaleur}}{\text{Augmentation de la température}} = \frac{q}{\delta T}$$

V.2. La température de transition vitreuse

La DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus. Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:

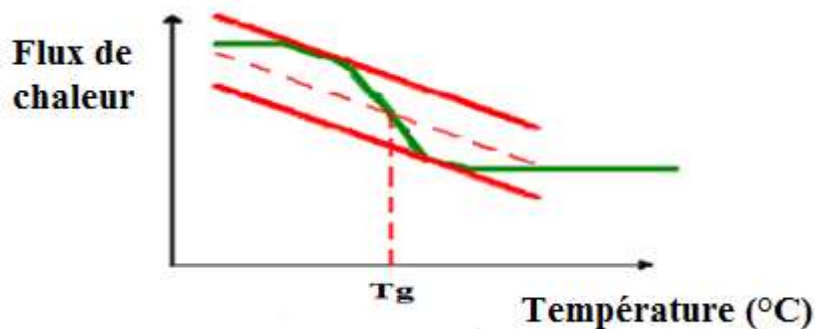


Figure 3 : Courbe donnant la température de transition vitreuse d'un polymère

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse.

Nous savons que les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse T_g d'un polymère.

V.3. La Cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur (exothermique), que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

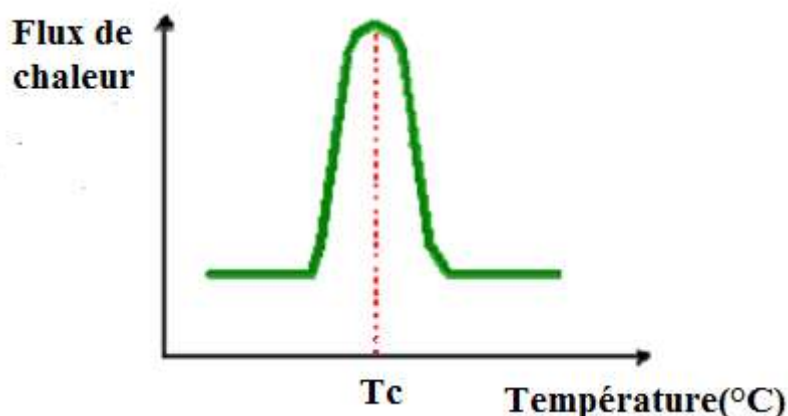


Figure 4 : Courbe donnant la température de cristallisation d'un polymère

La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère T_c .

III.4. La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

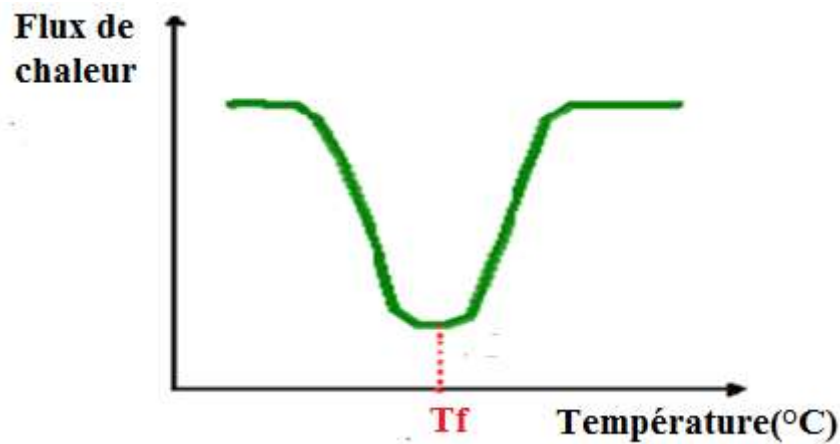


Figure 5 : Courbe donnant la température de fusion d'un polymère

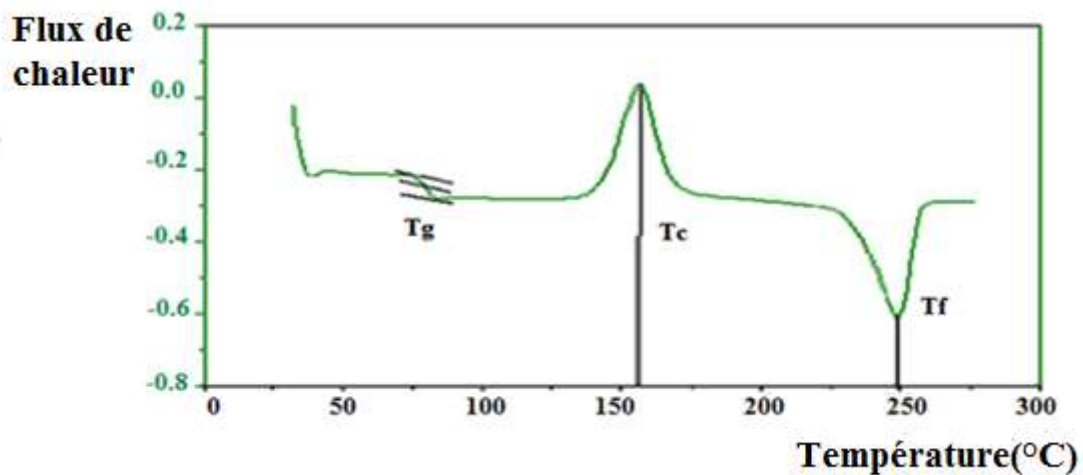


Figure 6: Courbe montrant les 3 températures de polytéréphtalate éthylène (PET)

Remarques importantes

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes.

Température de transition vitreuse T_g : est la température au dessous de laquelle le polymère amorphe acquit les propriétés de l'état vitreux, la fragilité et la rigidité.

Température de fusion T_f : est la température correspondante au passage d'un état solide entièrement ou partiellement cristallin à un état liquide amorphe (non cristallin).

Température de cristallisation T_c : est la température correspondante au passage d'un état liquide amorphe à un état solide entièrement ou partiellement cristallin.

Chapitre 4 : Applications de polymères

Introduction

Depuis le début des années 1950, la production des polymères est en continuelle ascension. Cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne. Les domaines d'utilisation sont très variés; le secteur d'utilisation le plus important étant l'emballage. L'utilisation des hauts polymères devient de plus en plus courante dans différents secteurs d'industrie. Les résines réactives qui sont utilisées dans le secteur industriel du bâtiment ont la particularité de réagir à température ambiante, elles sont donc généralement constituées de deux composants ; une résine additionnée à un durcisseur ou bien réagissant avec un catalyseur afin de constituer un matériau ayant de très hautes caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques.

De nombreuses familles de matériaux polymères avec des procédés de fabrication différents sont mises en jeu pour réaliser différentes pièces d'automobile. Ainsi la mousse de polyuréthane (PUR) joue un rôle important pour tout ce qui est confort des sièges où elle constitue les coussins, et autres.

I. Principaux polymères vinyliques avec domaine d'applications

Lorsque le monomère à double liaison contient le motif $R-CH=CH_2$, la polyaddition fournit des polymères appelés polymères vinyliques qui se distinguent par la nature de la chaîne latérale (voir le tableau 1 ci-dessous). Le plus simple d'entre eux, avec $R = H$, est le polyéthylène ou polyéthène. Un autre très répandu est le (PVC) ou polychlorure de vinyle ($R = Cl$).

<u>Monomère</u>	<u>Polymère</u>	<u>Utilisation principale</u>
$CH_2=CH_2$ (éthylène)	$-[CH_2-CH_2]_n-$ (polyéthylène ou polythène)	(feuilles et films, sachets, articles de ménage, jouets,..)
$CH_2=CH-CH_3$ (propène ou propylène)	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$ (polypropylène)	(fibres pour tapis, emballage, jouets, articles de ménage, articles moulés pour voitures)
$CH_2=C(CH_3)_2$ (isobutène)	$-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-$ (polyisobutylène)	(adhésifs)
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	$-[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2]_n-$	(pneus, chambres à air, ...)

(méthyl-butadiène ou isoprène)	(polyisoprène ou caoutchouc)	
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (chlorure de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n-$ (chlorure de polyvinyle ou PVC)	(tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages, disques, revêtements)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (1,1-dichloro éthène ou vinylidène)	$-\text{[CH}_2\text{-CCl}_2]_n-$ (chlorure de polyvinylidène, ou PVDC)	(emballages alimentaires)
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Ar})$ (styrène ou vinylbenzène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}(\text{Ar})]_n-$ (polystyrène)	(emballages, isolation, jouets, ameublement, mousses, lentilles)
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (acrylonitrile)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}(\text{CN})]_n-$ (polyacrylonitrile, Orlon, ...)	(fibres textiles)
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OOC-CH}_3)$ (acétate de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}(\text{OOC-CH}_3)]_n-$ (acétate de polyvinyle)	(adhésifs, peintures)
$\text{CH}_2=(\text{COO-CH}_3)\text{CH}_3$ (méthacrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{-C}(\text{COO-CH}_3)\text{CH}_3]_n-$ (polyméthylméthacrylate, lexiglas)	(objets transparents, vitres)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (tétrafluoroéthène)	$-\text{[CF}_2\text{-CF}_2]_n-$ (polytétrafluoroéthylène, Teflon)	(revêtements thermorésistants, joints auto-lubrifiants, isolement électrique, tuyaux, ustensiles de cuisine et de laboratoire)

Tableau1 : Principales applications industrielles des polymères vinyliques

II. Principaux polymères issus de la polycondensation

La production de polymères de polycondensation est de 25×10^6 T / an.

II.1 Les polyamides aliphatiques.

- ✓ Le plus connu est le Nylon 6,6 qui est utilisé comme textile et pour les petits objets (robinets). Il est produit par la réaction de polymérisation entre l'[acide hexanedioïque](#) et l'[hexaméthylènediamine](#).

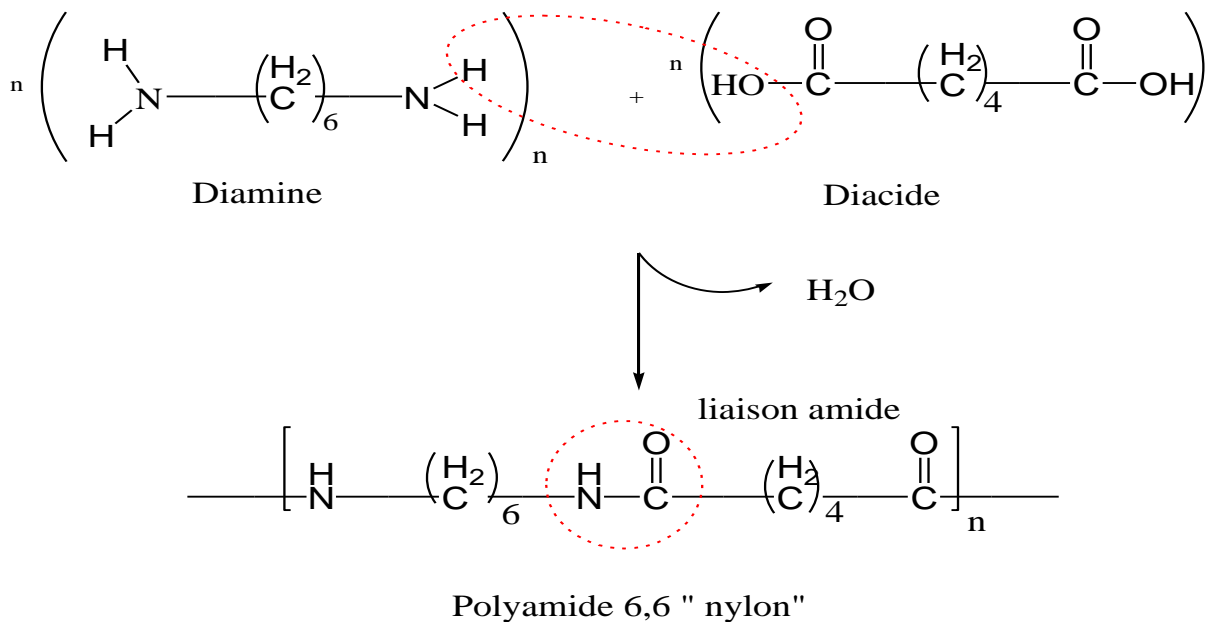


Schéma 1: Synthèse d'un polyamide 6,6 « nylon »

- ✓ Un autre type de Nylon est le Nylon 6. Il est obtenu par la synthèse de polycondensation de 2 monomères acide aminocaproïque.

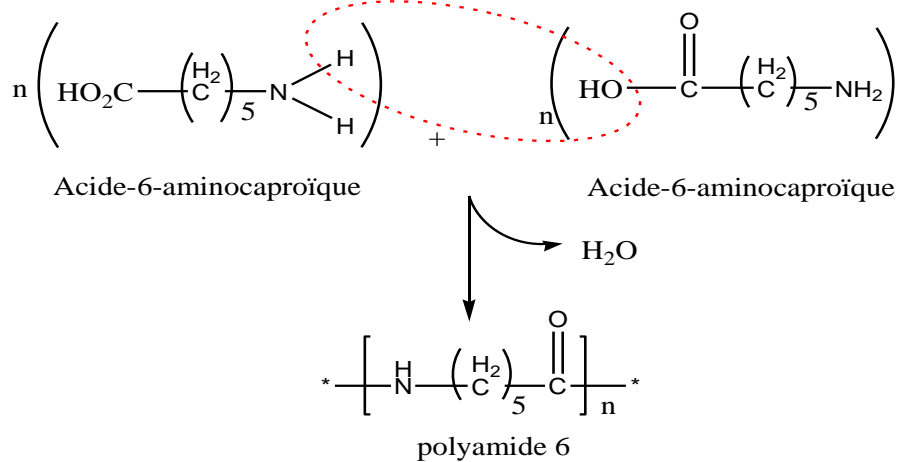
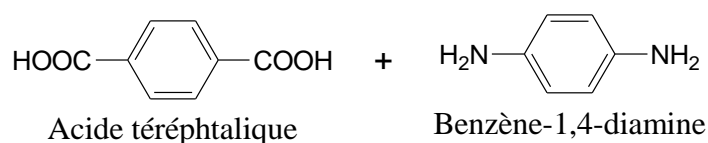


Schéma 2: Synthèse d'un polyamide de type «nylon 6»

- ✓ Les polyamides aromatiques sont les fibres aramides dont la plus connue est le **Kevlar**. Elle est obtenue par la polycondensation de l'acide téréphtalique et le benzène1,4 diamine.



Pour les extraire, on utilise de l'acide sulfurique (H₂SO₄).

II.2 Les polyesters.

Le plus connu est le Tergal. Il est synthétisé par la polycondensation de l'acide para téréphtalique et l'éthylène glycole :

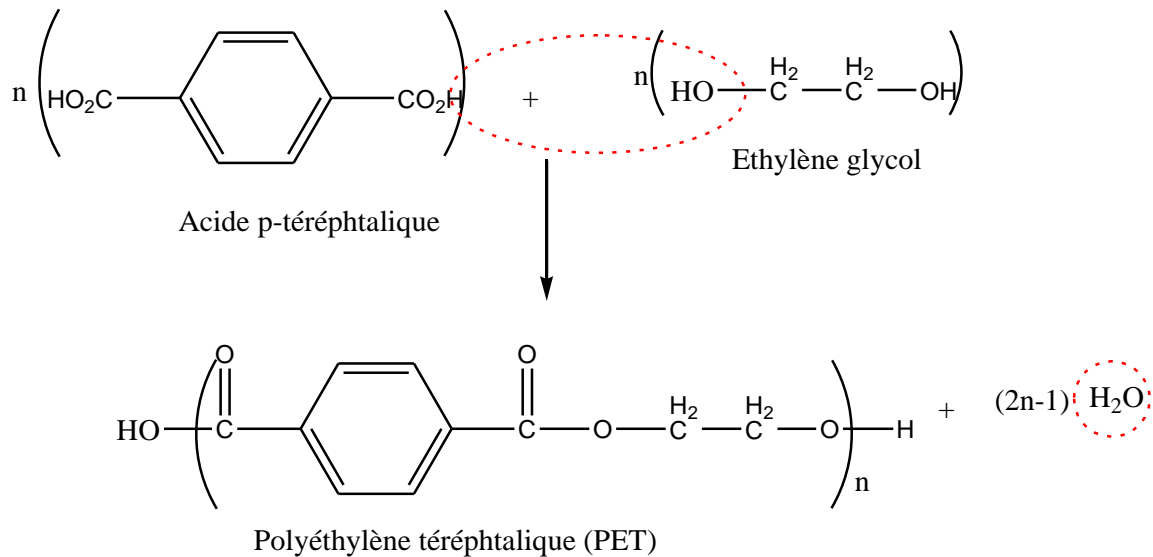


Schéma 3: Synthèse d'un polyester de type polyéthylène téréphtalique (PET)

On a réussi également la synthèse d'un polymère isolant par polycondensation. Celui-ci est le meilleur isolant qui existe, il est infusible (bp : 350°C) et résiste à toutes les attaques chimiques.

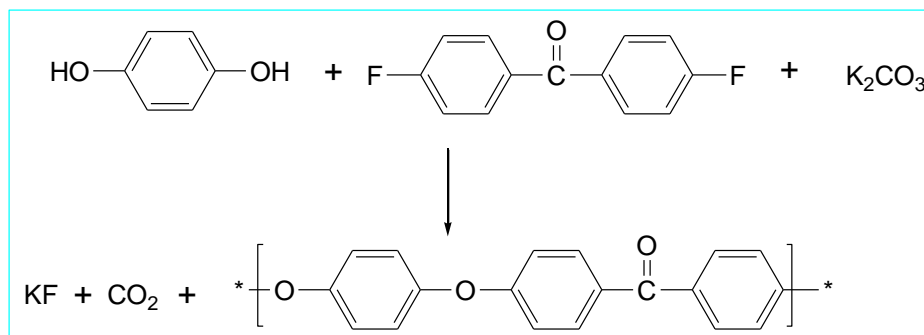


Schéma 4: Synthèse d'un polymère isolant par voie de polycondensation

II.3. Les polyuréthanes

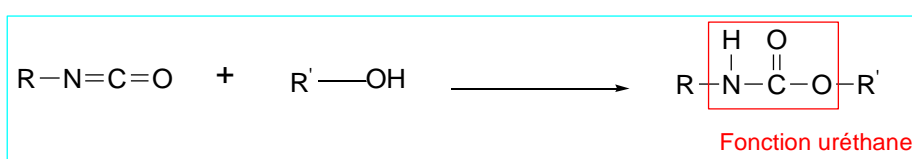
Ils sont présents dans tous les coussinages (ameublement, transport...). Ce sont également d'excellents isolateurs thermiques.

Le problème est que ces produits sont extrêmement inflammables. On les a alors traités avec des dérivés chlorés pour les rendre ignifuges mais, à hautes températures, il dégage du Cl_2 et HCl . De plus, les matières premières sont polluantes et toxiques.

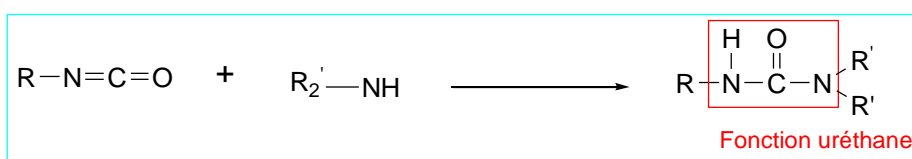
Réactions simples de base

On fait réagir un isocyanate R-N=C=O avec un composé possédant un H mobile.

Ainsi, **avec $\text{R}'\text{-OH}$** :

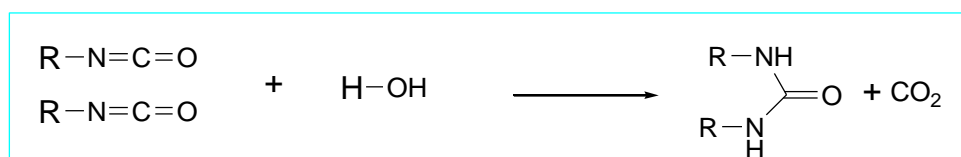


Avec une amine mono ou disubstituée $\text{R}'_2\text{-NH}$ ou NH_3 :

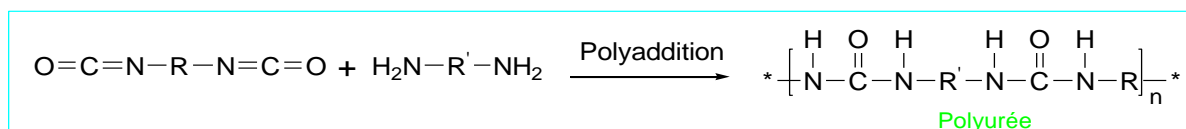
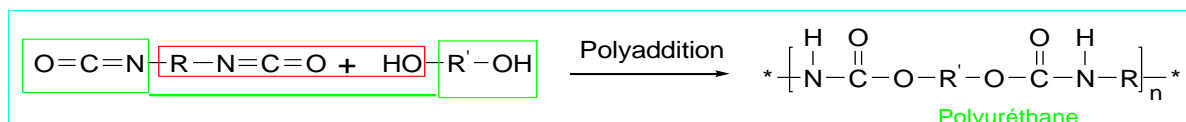


Ce sont des réactions de polycondensation qui vont se faire sans perte de petites molécules.

Avec de l'eau :



Pour faire des polymères, on prendra un diisocyanate et un diol.



Dans ces polymères, les groupements -CO-NH- sont plans, ce qui va apporter une certaine rigidité au polymère. Cette rigidité va être augmentée par la formation de la liaison H (entre le O du groupement et le H de l'amide).

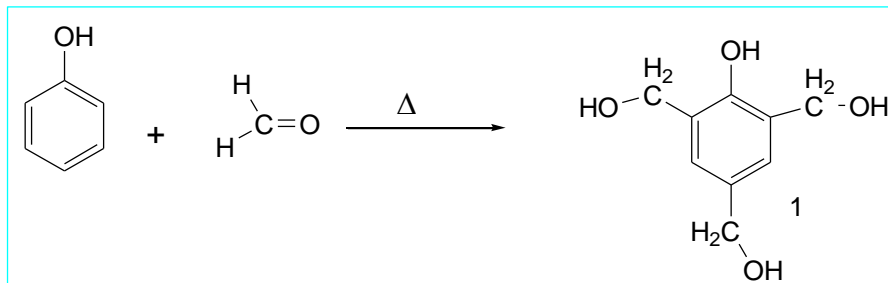
Pour augmenter la flexibilité et la souplesse de ces polymères, on prend des groupements R et R' qui sont des chaînes carbonées saturées longues et souples.

II.4. Les résines

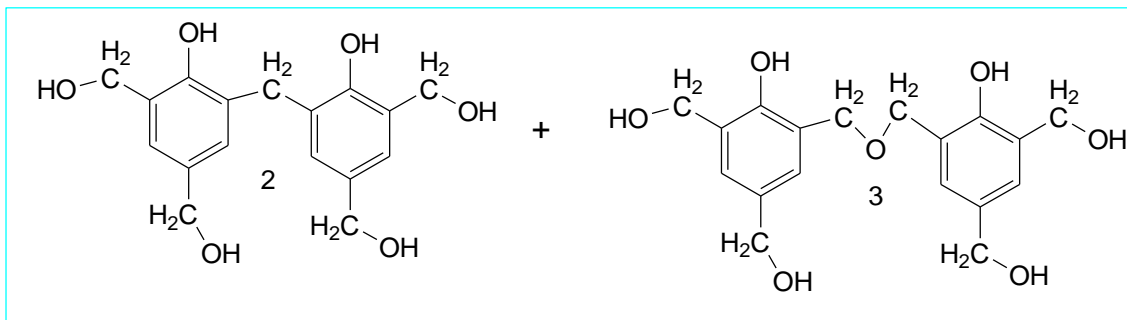
Une résine vient du mot réseau (filet tri - dimensionnel) ; qui est un polymère qui occupe les trois directions de l'espace.

Les résines phénoliques.

Dans ce cas, on parle de résine formol / phénol.



On obtient également des composés mono et disubstitués. Ces molécules réagissent entre elles pour donner, entre autre :



En réunissant les trois avec un catalyseur acide ou basique, on obtient un **réseau tridimensionnel** qui est extrêmement **dur**, très **résistant** à la température et aux solvants.

Ce type de résine est utilisé pour les revêtements (stratifiés, plan de travail), placage, stratifiés.

On peut également faire des résines formol / urée.

➤ Les polymères époxy.

Les résines époxydes sont largement utilisées dans diverses applications telles que les adhésifs, les domaines médicaux et électroniques, dans l'aéronautique et l'aérospatiale et aussi dans les colles, avec des formulations de type composites à base époxyde.

En ce qui concerne notre thèse, la synthèse d'un réseau a été réalisée entre un **pré-polymère diène** (à la base d'une fonction furanne) et la furfuryl amine (FAM) a été prise comme base avec un **pré-polymère diénophile** (à la base de la diglycidyle éther du bisphénolA **DGEBA**) par la réaction de Diels Alder.

La (DGEBA) contient la fonction époxy qui s'ouvre et donne formation d'un groupement OH susceptible de réagir.

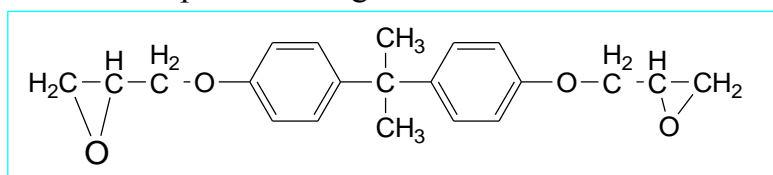


Schéma 5 : Structure chimique de la diglycidyl éther bisphénolA (DGEBA)

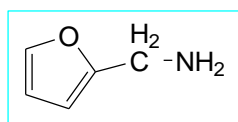
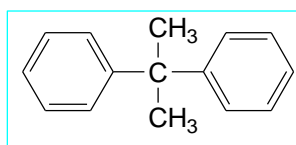


Schéma 6 : Structure chimique de la Furfuryl amine (FAM)



Ainsi le groupement fournit une grande rigidité à la résine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Université Louis Pasteur de Strasbourg, cours de formation permanente sur la synthèse des polymères, texte de Paul REMPP, Emile FRANTA, Pierre LUTZ, Léonard REIBEL, Mai (2001).
- 2- DETERRE Rémie., FROYER Gérard. : Introduction aux matériaux polymères, Techniques et Documentation, Lavoisier (1997).
- 3-J.L. Halary ; F. Lauprêtre, De la macromolécule au matériau polymère, Edition Belin (2006).
- 4- Marc correga et coll, Matériaux polymères (2^{eme} édition), Dunod (2007).
- 5-Michel Fontanille, Yves Gnanou, chimie et chimie-physique des polymères (2^{eme} édition), Dunod (2010).
- 6- Mohamed Marref, Nathalie Mignard, Mohamed Taha, Rachid Meghabar, Epoxy-amine based thermoresponsive networks designed by Diels-Alder, volume 62, 1 pages 87-98 (2013).