

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Chimie des polymères

CHM 504

Yue Zhao

I. Introduction

- Notions de base pour les polymères
- Un bref historique
- Classification des polymères
- Masses moléculaires moyennes des polymères
- Conformations et configurations des polymères
- Transitions de phases dans les polymères
- Forces intermoléculaires dans les polymères

Pourquoi les polymères sont-ils importants?

Les polymères sont partout!!!



Polymères synthétiques:

1. Plastiques
2. Caoutchoucs et élastomères
3. Fibres
4. Peintures
5. Adhésifs

Une des trois grandes classes de matériaux: avec métaux et céramiques

Polymères naturels:

1. Protéines
2. Acides nucléiques
3. Enzymes
4. Celluloses
5. Caoutchouc naturel

Ce cours est centré sur les polymères synthétiques

Un bref historique

- Plusieurs produits développés au 19^e siècle (p.ex. caoutchouc vulcanisé, celluloses).
- Le concept de macromolécule accepté dans les années trente du 20^e siècle (*Hermann Staudinger*).
- Première synthèse du polyamide (Nylon) et la découverte de polycondensation à la fin des années vingt (*Wallace Carothers*).
- Découverte des catalyseurs à base des métaux de transition dans les années cinquante pour polyoléfines stéréoréguliers (*Karl Ziegler et Giulio Natta*).
- Développement d'une base théorique pour la chimie et la physique des polymères (*Paul Flory* notamment)

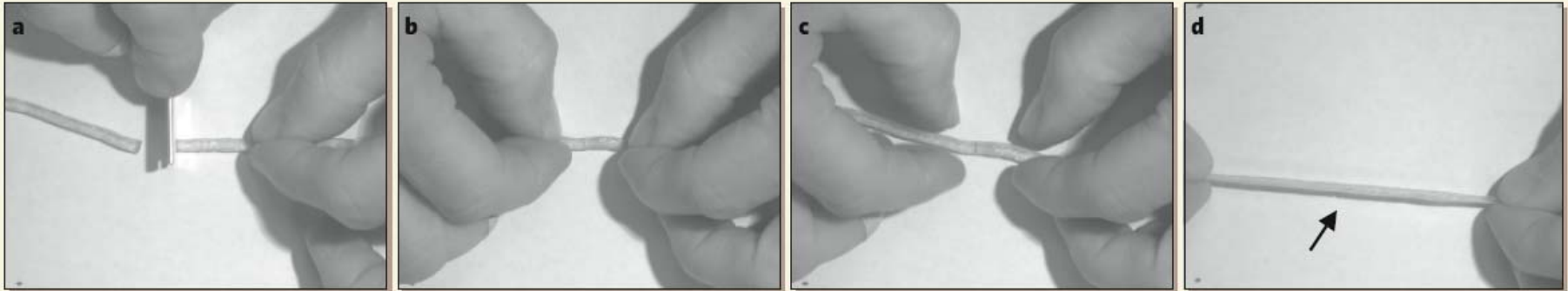
Les polymères ne sont pas seulement des matériaux de commodité, mais aussi des matériaux pour des technologies avancées!

- Polymères optiques et photoniques
- Composites polymères et cristaux liquides
- Polymères conducteurs

(Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa, Prix Nobel de chimie 2000)

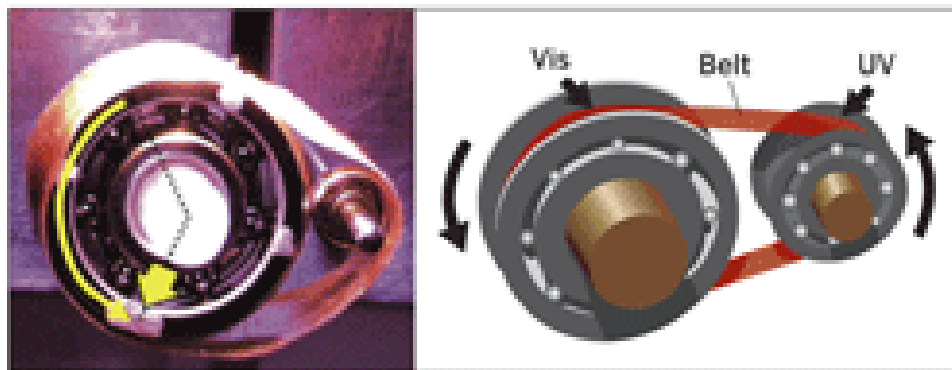
- Fibres de haut module mécanique
- Polymères photomobiles
- Polymères auto-réparables

...



Auto-réparation dans les conditions ambiantes, pas de chauffage, pas d'adhésive, propriétés mécaniques retrouvées après coupures répétitives.

Nature **2008**, 451, 977

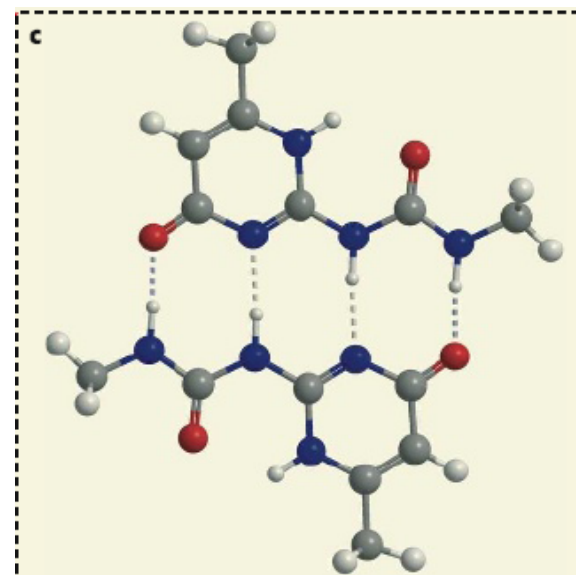
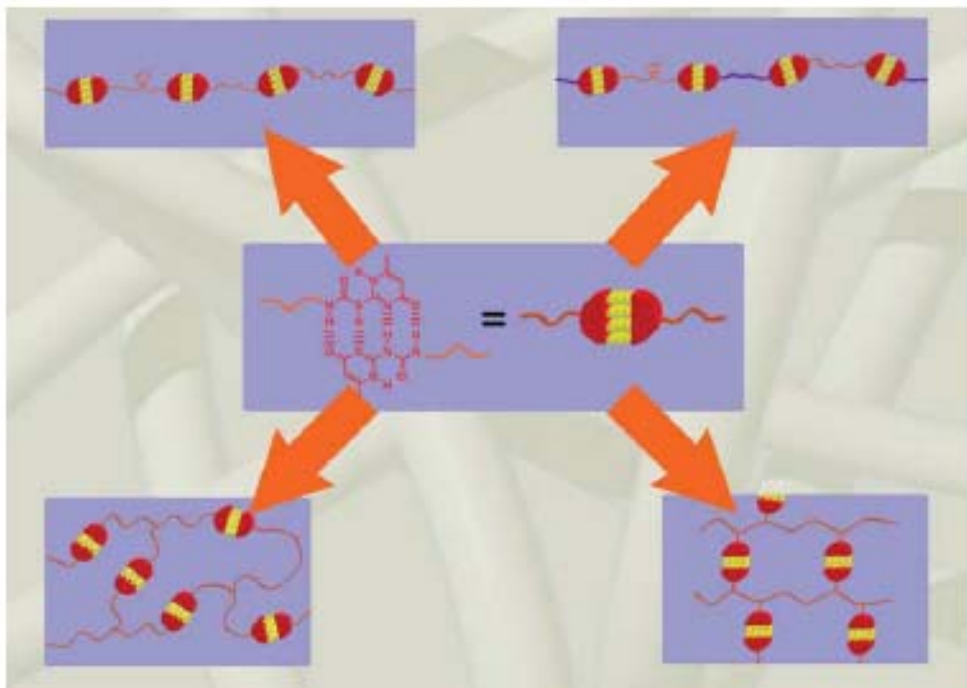


Moteur plastique: films polymères photomobiles (photodéformables)

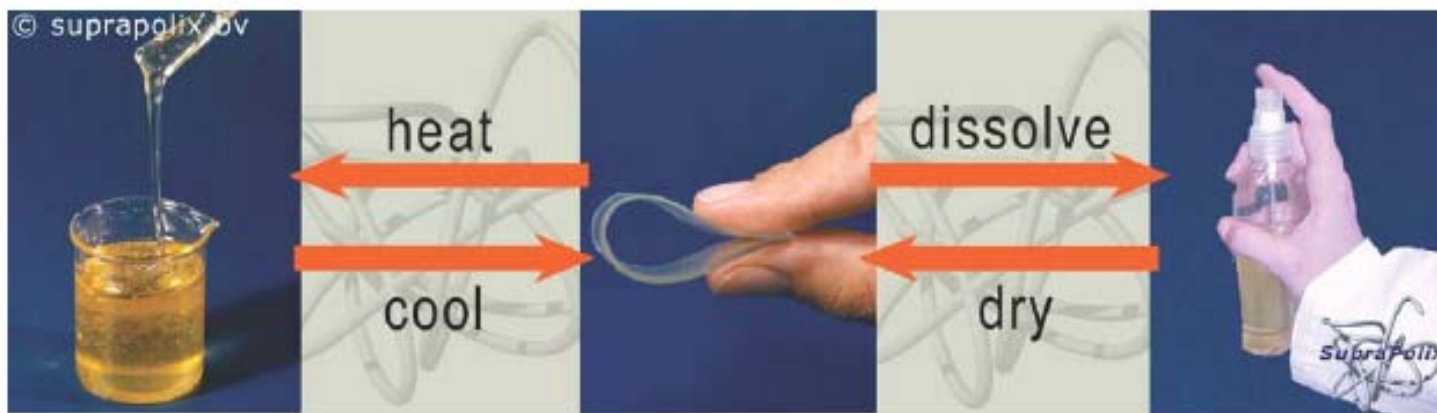
Angew. Chem. Int. Ed., **2008**, 47, 4986

Quelques définitions

- Un **polymère** est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.
- Une **macromolécule** est une molécule résultant de l'enchaînement *covalent* de motifs monomères.
(Cette définition n'est plus juste vu le développement des polymères supramoléculaires).
- Un **motif monomère** (unité répétitive) est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.
- **Monomère**: la matière à partir de laquelle un polymère est formé (équivalent ou presque équivalent au motif monomère au niveau de la composition chimique).
- **Degré de polymérisation (DP)**: le nombre de motifs monomères dans un polymère.
- **Masse moléculaire d'un polymère**: le produit du DP avec la masse moléculaire du motif monomère.



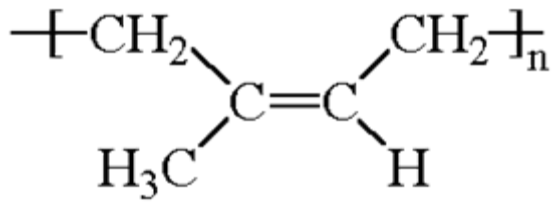
Quatre liaisons hydrogène dans le dimère de l'ureidopyrimidinone (UPy)



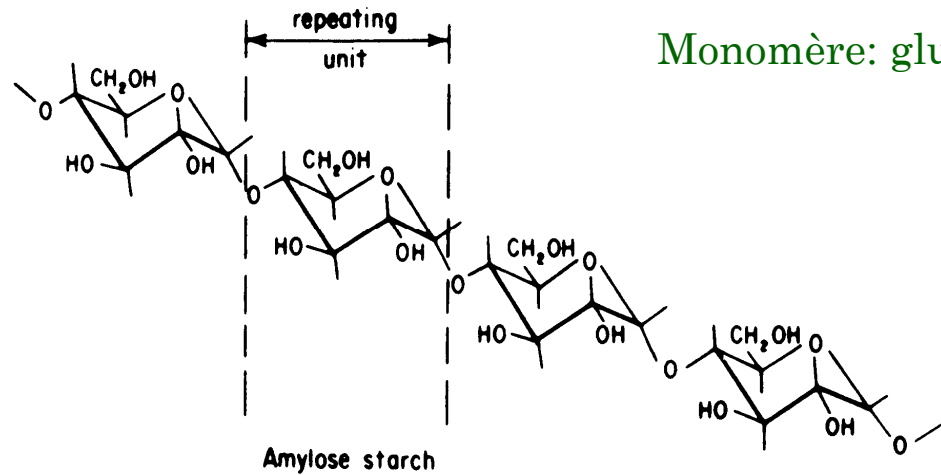
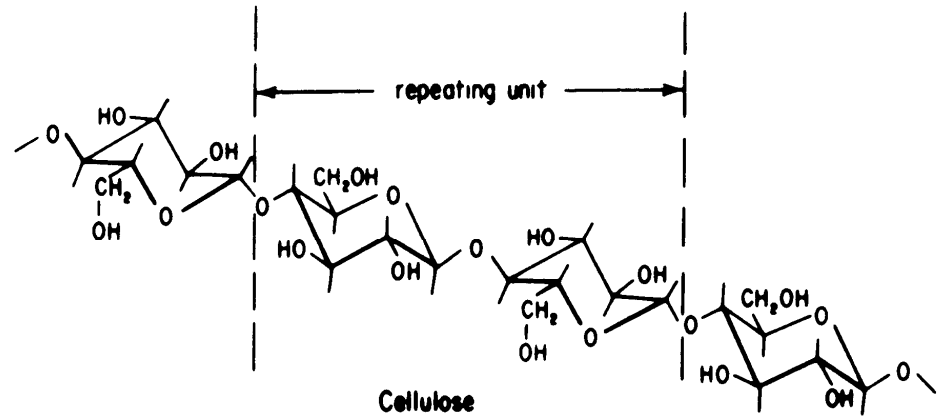
Exemples de monomères et des polymères correspondants

éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$
tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n-$
propylène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polypropylène (PP) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polychlorure de vinyle (PVC) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
styrène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polystyrène (PS) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
acrylonitrile	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polyacrylonitrile (PAN) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{\text{C}}}$	polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{\text{C}}})_n-$

Deux polymères naturels: Caoutchouc et cellulose



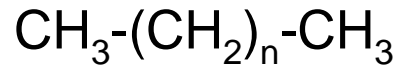
Monomère: isoprène



Monomère: glucose

Pourquoi les polymères sont-ils différents?

Un exemple illustrant l'effet de la taille moléculaire sur les propriétés:

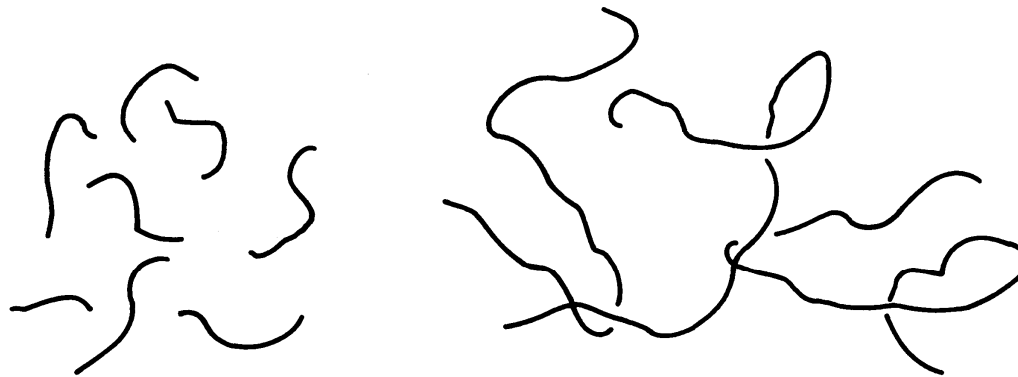


n=1	propane	gaz
n=3-9	liquides	essences
n=14-23	liquides visqueux	graisses
n=24-48	solides	cires
n>1000	solides durs	polyéthylène

Les forces de cohésion intermoléculaires augmentent avec la taille moléculaire!

Un polymère – une grande masse – une structure de longue chaîne
(généralement):

- (a) Addition des forces intermoléculaires
- (b) Enchevêtrement des chaînes
- (c) Mouvements moléculaires lents



I-1. Types de polymères

(Plusieurs façons de classification)

(1) Selon l'architecture

Polymère linéaire



Polymère linéaire

Polymère réticulé



Polymère réticulé

Polymère ramifié



Polymère ramifié



Dendrites

Polymère en étoile



Polymère en étoile

Dendrimère

(2) Selon les propriétés

- **Polymères thermoplastiques:**

Passant de l'état rigide à l'état malléable par une élévation de température; polymères linéaires ou ramifiés; fusible et soluble (recyclable).

- **Élastomères:**

Polymères linéaires faiblement réticulés (3D), ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles; très grande déformabilité.

- **Polymères thermodurcissables:**

Réseaux 3D fortement réticulés; cuisson; infusible et insoluble (non recyclable); propriétés mécaniques généralement supérieures.

(3) Selon le nombre de monomères

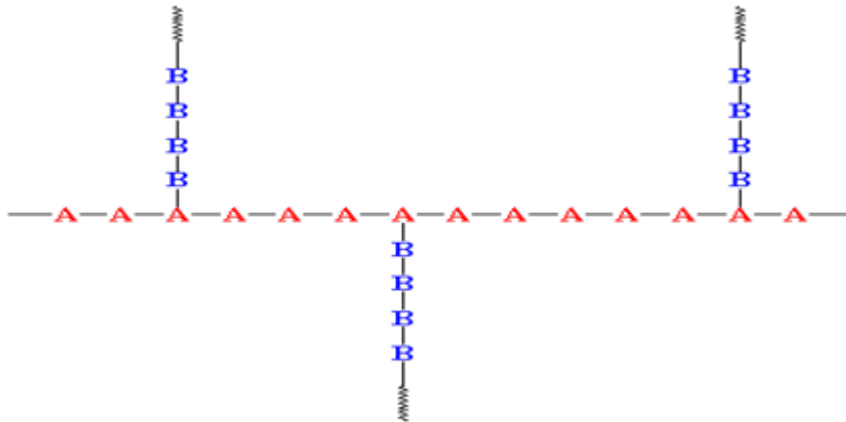
- **Homopolymères:**
un seul monomère utilisé
- **Copolymères:**
deux ou plus de monomères utilisés



Copolymère statistique



Copolymère alterné



Copolymère greffé

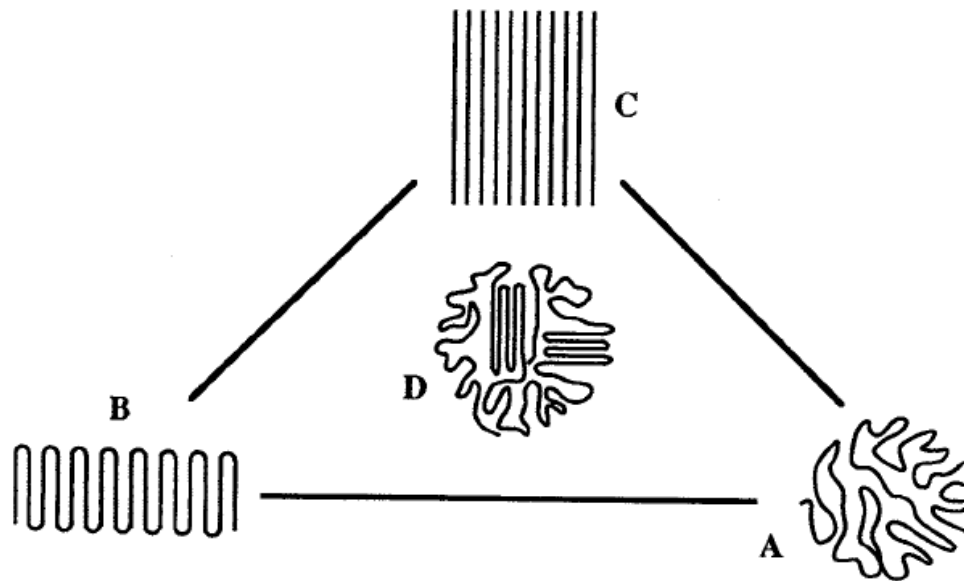


Copolymère bloc

(4) Selon l'ordre moléculaire

Polymères amorphes: organisation des chaînes désordonnée

Polymères cristallins: organisation des chaînes ordonnée



I-2. Masse moléculaire des polymères

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.

Masse moléculaire moyenne en nombre

$$\bar{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Masse moléculaire moyenne en poids

$$\bar{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}$$

où N_i est le nombre des molécules ayant une masse m_i

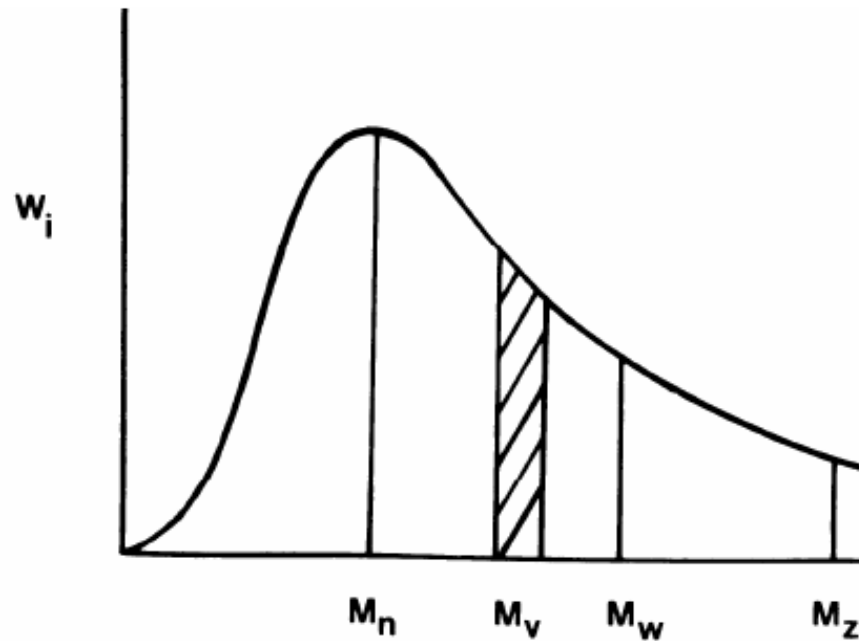
Masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{M}_n = \bar{m}_n N_o = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Masse molaire moyenne en poids

$$\bar{M}_w = \bar{m}_w N_o = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

où N_o est le nombre d'Avogadro, N_i le nombre de moles des molécules ayant une masse molaire M_i



Indice de polymolécularité (IP)

$$IP = M_w / M_n$$

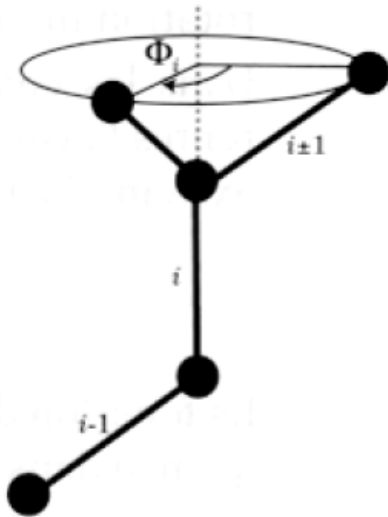
Polydispersity index (PDI)

IP est un paramètre qui mesure la largeur de la distribution des masses moléculaires d'un échantillon polymère.

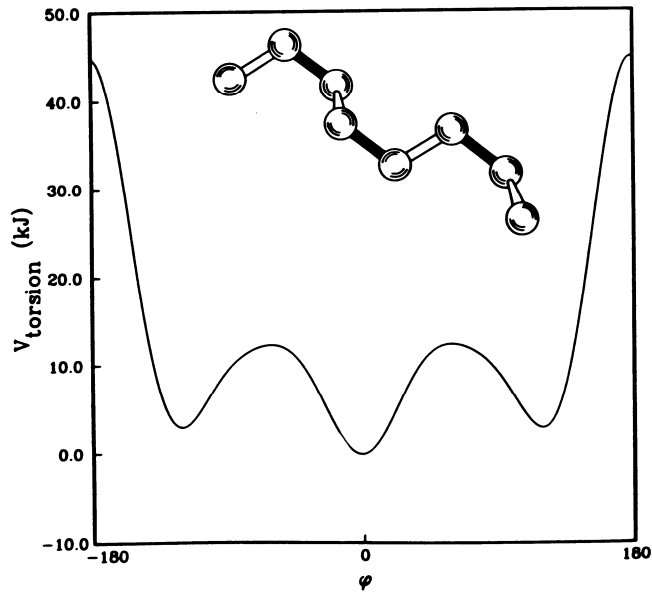
I-3. Conformation et configuration des polymères

Conformation: arrangement spatial qui change par rotation autour de liaisons simples et par mouvements thermiques

(1) Conformation par rapport à une liaison simple



Chaque liaison C-C peut adopter une conformation trans ou gauche selon l'angle de rotation entre les plans qu'il définit avec les liaisons adjacentes.



Polyéthylène

(2) Conformation globale d'une chaîne polymère



Pelote statistique



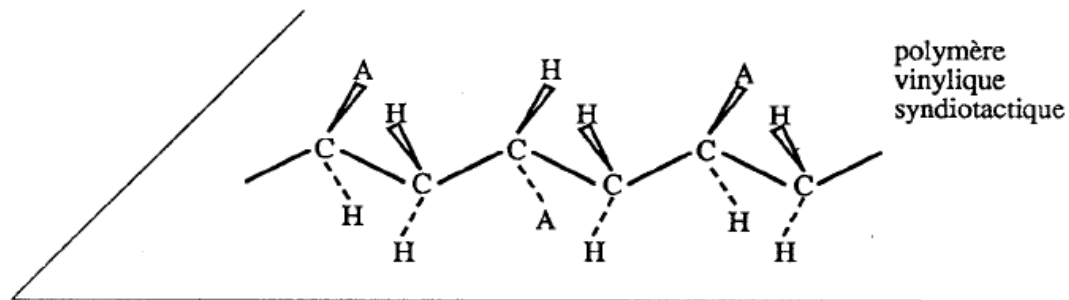
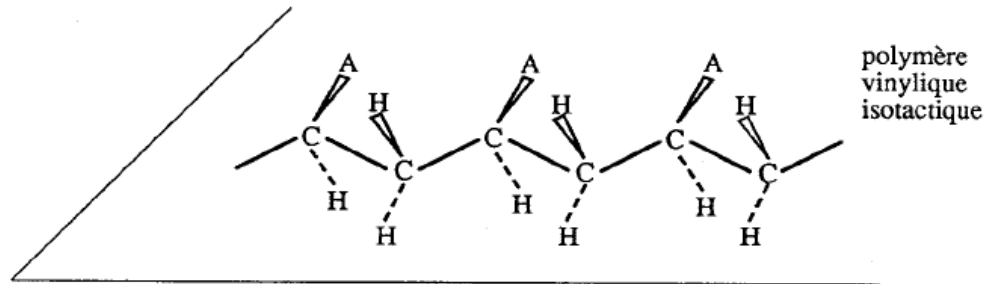
Trans-planaire (zig-zag)

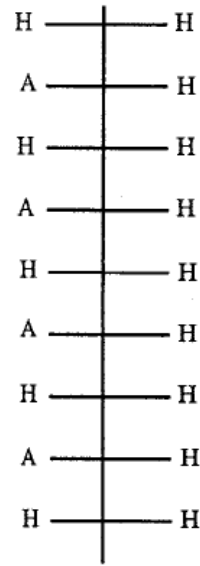
La conformation globale d'une chaîne est en partie déterminée par la distribution des conformations trans et gauche.

Configuration: l'arrangement spatial qui est fixé par liaisons chimiques et ne peut changer qu'à la suite d'un bris de liaison.

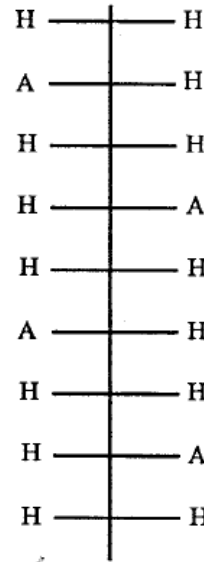
(1) Isomères configurationnels (tacticité)

À partir d'un carbone asymétrique

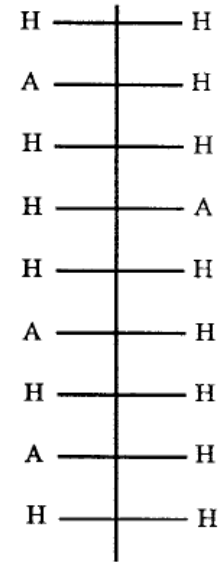




Isotactique



Syndiotactique

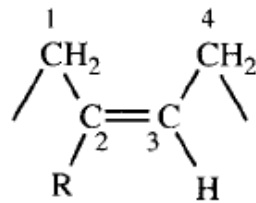


Atactique

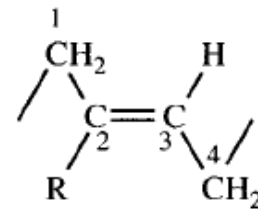
Les échantillons d'un même polymère ayant de différentes tacticités ont généralement des propriétés similaires en solution mais différentes à l'état solide.

Exemple: T_g du poly(méthacrylate de méthyle)

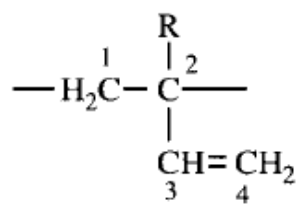
À partir d'une liaison double



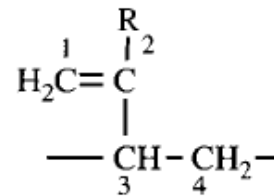
Unité 1- 4 cis



Unité 1- 4 trans



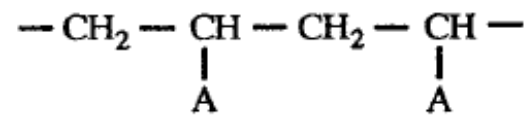
Unité 1-2 isotactique ou syndiotactique



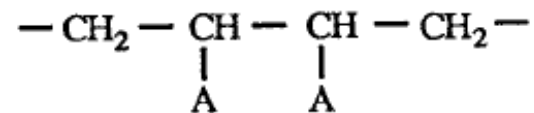
Unité 3- 4 isotactique ou syndiotactique

(2) Configuration en formation de chaîne

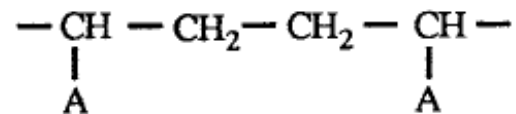
tête-à-queue



tête-à-tête

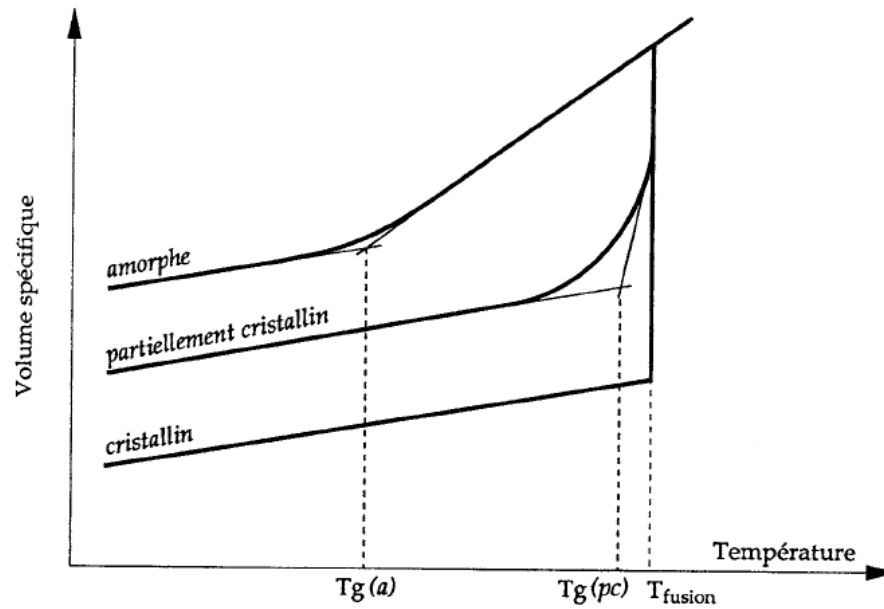


queue-à-queue



I-4. Transitions de phases majeures dans les polymères

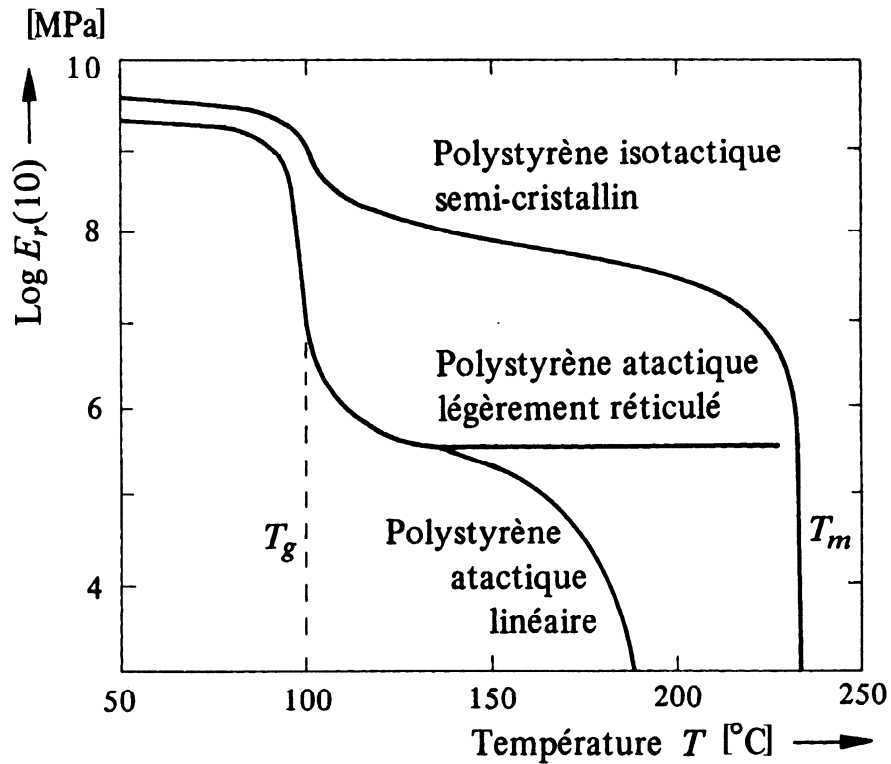
Une transition de phase correspond à un changement d'état du polymère induit par un changement de la température.



Transition vitreuse est caractéristique d'un polymère amorphe (chaînes dans un état désordonné). À basses températures, les chaînes sont figées, et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur, et fragile). En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la température de transition vitreuse (T_g), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état caoutchouteux (chaînes enchevêtrées).

Fusion est caractéristique d'un polymère cristallin (chaînes organisées de façon ordonnée). Dans l'état cristallin, il n'y a pas de mouvement de chaînes et le polymère est rigide. En augmentant la température à une certaine valeur, dite la température de fusion (T_m), l'énergie thermique est suffisamment forte pour déclencher les mouvements de chaînes; la structure cristalline est détruite et le polymère devient un liquide visqueux.

Fluidification: Un polymère amorphe est fluidifié et devient un liquide visqueux quand la température est suffisamment élevée pour que les déplacements (glissement) de chaînes, les unes par rapport aux autres, puissent avoir lieu.



En pratique, on obtient des polymères semi-cristallins, dans lesquels on retrouve la transition vitreuse pour les régions amorphes et la fusion (à une température plus élevée) pour les régions cristallines.

Les températures de transition de phase des polymères déterminent en grande partie leurs utilisations techniques en tant que matériaux.

I-5. Forces intermoléculaires dans les polymères

Forces primaires - liaisons chimiques (> 50 kcal/mol)

Liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique et liaison de coordination

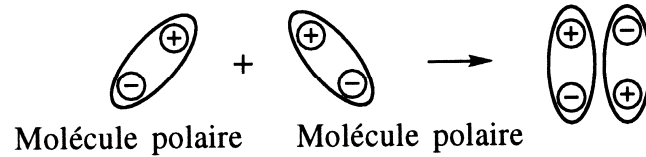
Essentiellement, c'est la liaison covalente qu'on retrouve dans les polymères.

Forces secondaires - interactions intermoléculaires (< 40 kcal/mol)

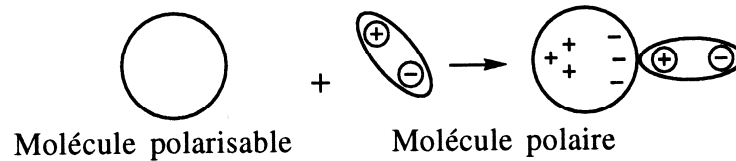
Les interactions intermoléculaires déterminent la force de cohésion entre les chaînes de polymères et jouent souvent un rôle primordial sur un grand nombre des propriétés de polymères (températures de transition de phase T_g et T_m , miscibilité entre polymères, solubilité, viscosité, etc.)

(1) Force dipolaire: entre molécules polaires, dépendante de la température ($\propto 1/T$)

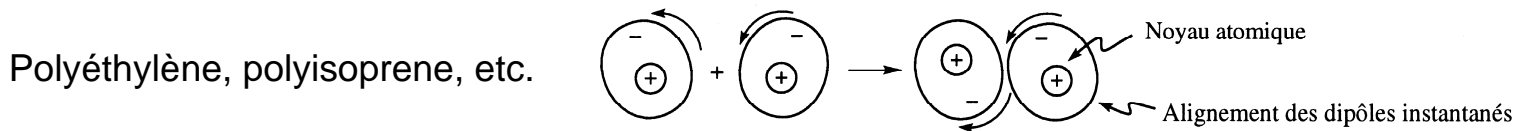
Polychlorure de vinyle, polyacrylonitrile, polyesters, polyméthacrylates, etc.



(2) Force inductive (Debye force): entre molécules non-polaires et molécules polaires

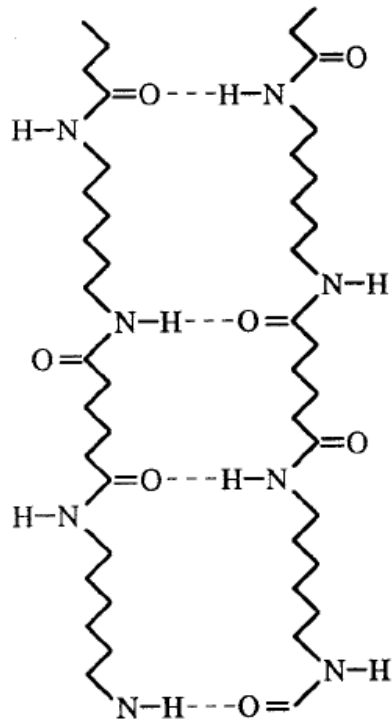


(3) Force dispersive (London dispersion force) : entre molécules non-polaires



Parmi les forces de van der Waals, la force dispersive est importante en absence de fortes dipôles, et les énergies d'interactions intermoléculaires sont inversement proportionnelles à la 6^e puissance de la distance qui sépare les molécules (8-40 kJ/mol, et 3 - 5 Å à l'équilibre).

(4) Pont hydrogène: formé entre un atome d'hydrogène dans un donneur du proton (P. ex. -OH, -COOH, -NH₂, -CONH-) et un atome d'oxygène ou d'azote dans un accepteur du proton (P. ex. -CO-, -O-, -OH, -NH₂, -CONH₂), dépendante de la température ($\propto 1/T$)



Exemples: polyalcool de vinyle, polyphénol, polyamides, polyuréthanes, polyurées, etc.

Typiquement 12-30 kJ/mol, et 2.4 – 3.2 Å à l'équilibre

Beaucoup de propriétés des polymères sont influencées par les interactions intermoléculaires

Exemples:

- Température de transition vitreuse
- Température de fusion
- Miscibilité entre polymères
- Propriétés mécaniques:
élastomère (interaction faible), plastiques (interaction intermédiaire), fibres (interaction forte)

Points clés à retenir:

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 , IP).
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 dans les polymères.
7. Savoir les différents types des interactions intermoléculaires existant dans les polymères.