

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Saïda D^r Moulay Tahar
Faculté de Sciences
Département de Chimie



SUPPORT DE COURS
ETUDE DES POLYMÈRES ORGANIQUES

Filières : Chimie Organique

Niveau: Master 2

Dr. Nadia BOUTALEB

Année Universitaire

2021-2022

AVANT-PROPOS

Ce polycopié de cours, conforme au programme enseigné, s'adresse aux étudiants de 2^{ème} année Master Chimie Organique "Sciences de la matière".

Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur les polymères, leurs diverses voies de synthèse, la détermination de leurs masses moléculaires et leurs applications dans divers domaines de l'industrie.

Ce polycopié s'articule autour de sept chapitres:

Le premier chapitre porte un historique sur les polymères, les définitions des monomères, des polymères, des réactions de polymérisation, les différentes structures des polymères et leurs nomenclatures.

Le deuxième chapitre est consacré aux configurations des chaînes macromoléculaires, masses molaires et distribution des polymères.

Le troisième chapitre présente la classification des réactions de synthèse des polymères.

Le quatrième chapitre présente les réactions de copolymérisation ainsi que les différents types de copolymères.

Le cinquième chapitre est réservé aux méthodes de détermination des masses molaires moyennes des polymères.

Le sixième chapitre est consacré aux différents états des polymères et leur cristallinité

Le dernier chapitre porte la classification des matériaux polymères et leurs diverses applications dans le domaine industriel.

1 NOTIONS GENERALES SUR LES POLYMERES

1.1 Historique.....	7
1.2 Définitions.....	7
1.2.1 Monomère.....	7
1.2.2 Polymère.....	8
1.2.3 Réactions de polymérisations.....	9
1.2.4 Structure des polymères.....	9
1.3 Nomenclature des polymères.....	11

2. CONFIGURATION DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

2.1 Tacticité.....	13
2.2 Isomérie	14
2.3 Masses Moléculaires et distribution.....	14
2.3.1 Masse molaire moyenne en \bar{M}_n	14
2.3.2 Masse molaire moyenne en masse (en poids, en weight) \bar{M}_w	15
2.3.3 Masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v	16
2.3.3 Masse molaire moyenne de centrifugation ou de sédimentation \bar{M}_z	16
2.4 Indice de polydispersité (polymolécularité) I_p	16
2.5 Degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n	17
2.6 Fraction molaire et fraction massique.....	17

3. CLASSIFICATION DES REACTIONS DE SYNTHÈSE DE POLYMERES

3.1 Réactions de polycondensation (polymérisation par étapes).....	19
3.1.1 Réactions successives d'addition et d'élimination.....	19
3.1.2 Réactions sans élimination d'un produit de condensation.....	20
3.2 Réactions de polymérisation en chaîne.....	21
3.2.1 Polymérisation radicalaire.....	22
3.2.2 Polymérisation Ionique.....	23
a- Polymérisation cationique.....	23

TABLE DES MATIERES

b- Polymérisation anionique.....	25
3.3 Comparaison entre les différents types de polymérisations.....	26
4. REACTIONS DE COPOLYMERISATION	
4.1 Différents types de copolymère.....	28
4.1.1 Copolymères statistiques.....	28
4.1.2 Copolymères alternés.....	28
4.1.3 Copolymères à bloc.....	28
4.1.4 Copolymères greffés	29
4.2 Mécanismes des principales réaction de copolymérisation.....	29
4.3 Réactivités relatives.....	29
4.4 Etude cinétique et équation dd composition.....	30
4.5 Détermination du rapport de réactivité.....	32
5. DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES POLYMERES	
5.1 Masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n	36
5.1.1 Dosage des groupes terminaux.....	36
5.1.2 Osmométrie.....	37
5.2 Masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v	39
5.3 Masse molaire moyenne poids ou en masse \bar{M}_w	41
5.4 Relation entre \bar{M}_v , \bar{M}_w et \bar{M}_n	42
6. POLYMERES AMORPHES ET CRISTALLINS	
6.1 Différents états des polymères.....	44
6.1.1 Polymères cristallins.....	44
6.1.2 Polymères semi-cristallins.....	44
6.1.3 Polymères amorphes.....	44
a- Nature du monomère.....	45
b- Structure des macromolécules.....	45

TABLE DES MATIERES

6.2 Transition vitreuse.....	45
6.3 Importance de la transition vitreuse T_g	46
6.3.1 Les plastiques.....	46
6.3.2 Les élastomères.....	46
6.4 Détermination de la température de transition vitreuse T_g par Analyse thermique gravimétrique.....	46
6.4.1 Capacité de chaleur.....	47
6.4.2 Température de transiti.....	49
6.4.3 Cristallisation.....	49
6.4.4 Fusion.....	50
7. CLASSIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELES	
7.1 Les thermoplastiques.....	53
7.2 Les thermodurcissables.....	53
7.3 Les élastomères.....	54
7.4 Les élastomères thermoplastiques.....	55
7.5 Applications industrielles des polymères.....	56
7.5.1 Applications industrielles des thermoplastiques.....	56
7.5.2 Applications industrielles des thermodurcissables.....	57
7.5.3 Applications industrielles des élastomères.....	57
7.5.4 Applications industrielles des élastomères thermoplastiques...58	
BIBLIOGRAPHIE.....	59

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1 Schéma de la réaction de copolymérisation de l'acétate de vinyle et le méthyle acrylate.....	9
Figure 1.2 Structure des polymères linéaires.....	9
Figure 1.3 Structure des polymères ramifiés.....	10
Figure 1.4 Structure des polymères réticulés.....	10
Figure 1.5 Structure des polymères en étoile.....	10
Figure 5.1 :Principe de l'Osmométrie.....	37
Figure 6.1 Structure de polymères cristallins.....	44
Figure 6.2 Structure de polymères semi-cristallins.....	44
Figure 6.3 Structure de polymères amorphes.....	44
Figure 6.4 Schéma d'un appareil ATG.....	47
Figure 6.5 Thermogramme du polyéthylène téréphtalate "PET"	51
Figure 7.1 Structure d'un élastomère thermoplastique.....	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Exemples de monomères et des polymères correspondant.....	11
Tableau 3.1 Comparaison entre les différents types de polymérisations.....	26
Tableau 3.2 Exemples de monomères et leurs voies de polymérisation.....	26
Tableau 5.1 Méthodes de détermination des masses molaires moyenne.....	35
Tableau 7.1 Applications industrielles des thermoplastiques.....	56
Tableau 7.2 Applications industrielles des thermodurcissables.....	57
Tableau 7.3 Applications industrielles des thermodurcissables.....	57
Tableau 7.4 Applications industrielles des élastomères thermoplastiques.....	58

Chapitre **1**

NOTIONS GENERALES SUR LES
POLYMERES

1.1 Historique

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux manquaient pendant la guerre. Les travaux d'Herman et Staudinger constituent la base de la science des polymères, ils ont été récompensés par le prix Nobel en 1953, par la suite Flory énoncera les principes fondamentaux sur les polymères (prix Nobel en 1974); Le mot polymère vient du grec (Polus/plusieurs) et (Meros/parties). A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories.

- Les colloïdes
- Les cristalloïdes

Les colloïdes: sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas, ayant des températures de fusion mal définies, de masse molaire supérieure à 100.000

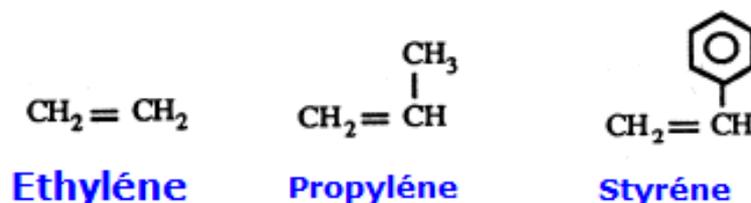
Les cristalloïdes: sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masse molaires bien définies.

1.2 Définitions

1.2.1 Monomère: c'est une substance le plus souvent organique utilisée dans la synthèse des oligomères ou des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation. Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de participer à la réaction de polymérisation.

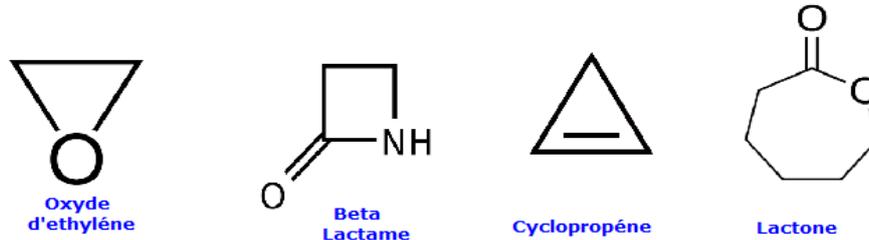
Il existe différents types de monomères:

• **a-1 Monomères insaturés (vinyliques):** contenant une ou plusieurs insaturations.

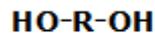


NOTIONS GENERALES SUR LES POLYMERES

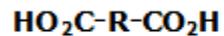
● **a-2 Monomères cycliques:** capable de s'ouvrir pour donner naissance à des liaisons avec autres unités par polymérisation par ouverture du cycle.



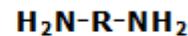
● **a-3 Monomères bi-fonctionnels:** ils sont susceptibles de se lier avec les fonctions d'une autre molécule par des réactions de chimie organique (R° de polycondensation).



Diol



Diacide



Diamine

1.2.2 Polymère: Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs molécules de monomères (qui sont également appelées motifs) par réactions de polymérisation. Ces polymères peuvent être d'origine naturelle "végétale ou animale" telque: la caoutchouc, les polysaccharides, l'ADN, les protéines ou d'origine synthétique telque: PVC, PS, PE, PP, PTFE, polyesters, polyamides etc.

Il existe deux types de polymères:

➤ **Les homopolymères:** sont des polymères formés à partir d'un seul type de molécules appelées monomères.

Exemple:



➤ **Les Copolymères:** ils sont formés de deux ou plusieurs monomères différents.

Exemple:

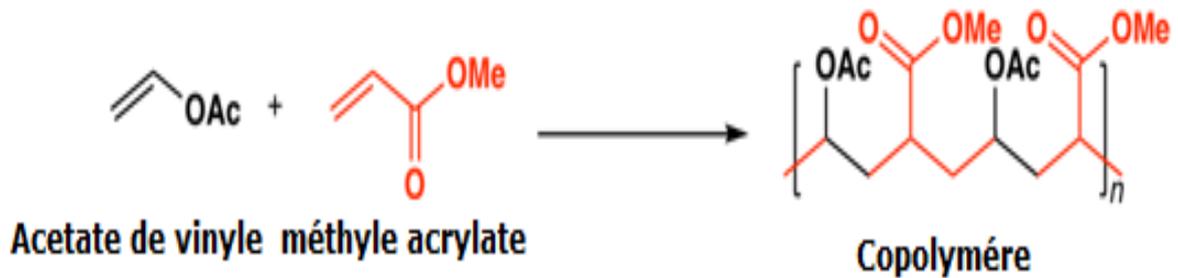


Figure 1.1 Schéma de la réaction de copolymérisation de l'acétate de vinyle et le méthyle acrylate

1.2.3 Réactions de polymérisations: c'est une réaction pour laquelle des monomères identiques ou différents s'associent pour former un polymère qui est molécule géante d masse molaire très élevée.

1.2.4 Structure des polymères: les polymères peuvent présenter une des architectures extrêmement variables, ils peuvent être linéaire, ramifiés, réticulés ou en étoile.

• **Polymères linéaires:** ils sont constitués d'une grande chaîne de monomères reliés entre eux par des liaisons covalente.

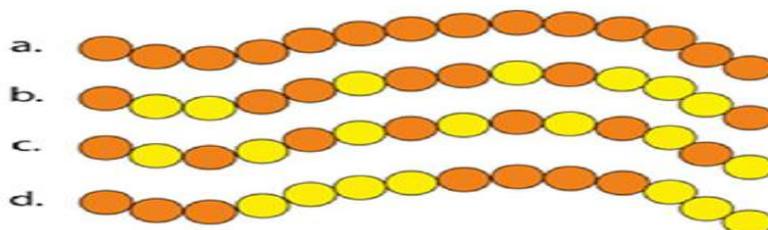


Figure 1.2 Structure des polymères linéaires

• **Polymères ramifiés:** dans ce type de polymères des chaînes homopolymériques ou co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation.

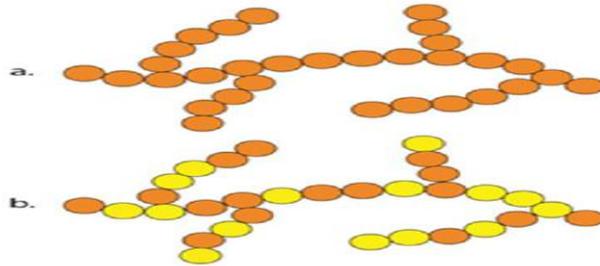


Figure 1.3 Structure des polymères ramifiés

• **Polymères réticulés:** la réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation d'une polycondensation ou d'une addition, ce qui conduit à la formation d'un réseau.

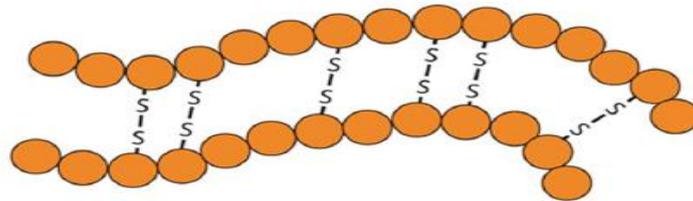


Figure 1.4 Structure des polymères réticulés

• **Polymères en étoile:** est un polymère ramifié globulaire présentant un seul point de ramification (cœur) d'où émanent plusieurs chaînes linéaires (branches). Ces branches sont sans ramification secondaire. un polymère en étoile présente n chaînes linéaires (branches) liés au point de ramification, il est appelé polymère en étoile à n branches.

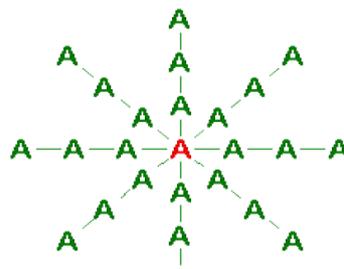


Figure 1.5 Structure des polymères en étoile

Tableau 1.1 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) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{\text{C}}})_n$

3. Nomenclature des polymères

Le nom des polymères formés à partir d'un seul type de monomère est élaboré en ajoutant le préfixe "**poly**" au nom du monomère **Ex:** (polyéthylène, polypropylène, polyesters), lorsque le nom du monomère est composé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèse après le préfixe "**poly**", **Ex:**(polychlorure de vinyle).

Dans le cas des réactions de polycondensation ou le polymère est préparé à partir de deux monomères différents, le nom du polymère est obtenu en suivant le préfixe "**poly**" du nom du composé chimique résultant de la réaction de polycondensation **Ex:** (polyester, polyamides).

Chapitre **2**

**CONFIGURATION DES CHAINES
MACROMOLECULAIRES**

CONFIGURATIONS DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

On appelle configuration, la manière dont les atomes et les groupement atomiques latéraux **R** sont disposés le long du squelette d'une chaîne.

2.1 Tacticité

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques, il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents "**R**" le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

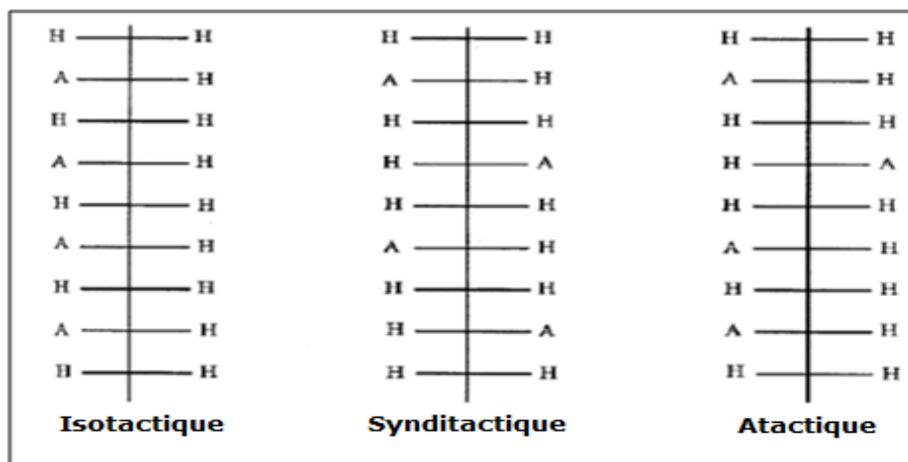
Considérons un polymère vinylique $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, plaçons les chaînes en position étendue, les carbones forment un zigzag planaire. la figure ci-dessous illustre le cas du polypropylène ($\text{R}=\text{CH}_3$) et montre que:

Un polymère isotactique: tous les substituant **R** se placent du même coté du plan formé par les carbones caténares.

Un polymère syndiotactique: les groupement **R** sont situés alternativement de part et d'autre du zigzag.

Un polymère atactique: les groupes **R** sont repartis aléatoirement.

Ces différences de géométrie (la tacticité), influent grandement sur les propriétés physiques et sur la stabilité des phases cristallines des polymères.

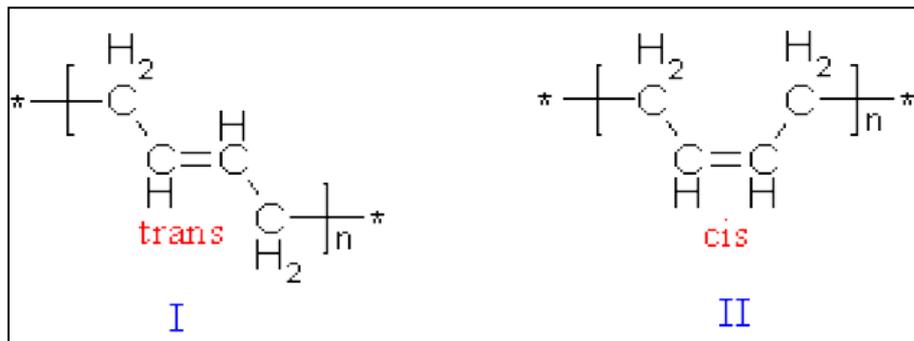


2.2 Isomérisie

Cette isomérisie se produit sur des polymères obtenus à partir d'un monomères contenant deux double liaison (**Diène**), qui se polymérisent avec la possibilité de maintenir une insaturation dans le squelette macromoléculaire. **Ex:** le butadiene 1,4:



La rigidité des groupements éthyléniques (**-CH=CH₂**) fixe l'orientation relative des deux substituant macromoléculaires qui peuvent être soit :



2.3 Masses Moléculaires et distribution

La synthèse d'un polymère aboutit le plus souvent à une distribution des chaines de longueurs différentes, on ne peut pas parler de **masse molaire** mais bien de masse molaires moyenne, elle s'expriment en **g/mole**.

2.3.1 Masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n

Elle est définie sur la base du nombre N_i des chaines de masses molaires M_i , constituant l'espèce, pondérée par le nombre de chaines de chaque longueur. Elle peut être déterminée par (**GPC**).

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Masse totale des chaines}}{\text{Nombre total des chaines}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

i: Le degré de polymérisation.

M_i: La masse molaire des chaines de degré de polymérisation **i**.

N_i: Le nombre de chaines de masses molaires **M_i** (ou nombre de moles de chaines).

$$\overline{M}_n = \sum X_i M_i$$

X_i: Fraction molaire.

2.3.2 Masse molaire moyenne en masse (en poids, en weight) \overline{M}_w

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérées par la masse de chaine de chaque longueur, elle peut être déterminée par la méthode de diffusion de la lumière **DDL**.

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

W_i: Fraction Massique.

N_i: Nbre de moles.

M_i: Masse molaire.

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

2.3.3 Masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v

Elle est déterminée à partir de mesures de la viscosité de la solution pour différentes concentrations en polymère dissous. Contrairement aux autres masses molaires moyennes, elle n'est pas une valeur absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température.

$$\bar{M}_v = [\sum_i w_i M_i^a]^{1/a}$$

w_i : est la fraction massique des molécules de masse molaire M_i .

a : est l'exposant de l'équation de **Mark-Houwink-Sakurada**.

2.3.3 Masse molaire moyenne de centrifugation ou de sédimentation \bar{M}_z

Elle est déterminée par ultracentrifugation. Celle-ci est basée sur la centrifugation (ou la sédimentation) à très grande vitesse. Dans le champ de pesanteur, la vitesse de sédimentation de particules en suspension est directement proportionnelle à leur masse.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i M_i^3 N_i}{\sum_i M_i^2 N_i} ; \bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i M_i^4 N_i}{\sum_i M_i^3 N_i}$$

2.4 Indice de polydispersité (polymolécularité) I_p

Le rapport \bar{M}_w/\bar{M}_n , appelé indice de polydispersité (**noté I_p**), une autre caractéristique des polymères, est un indicateur de la distribution des masses molaires des différentes molécules au sein du polymère. **I_p** est toujours supérieur ou égal à **1**. Pour un polymère parfait (monodispersé), où toutes les molécules auraient la même longueur (et donc même masse molaire), **I_p** serait égal à **1**.

CONFIGURATIONS DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

Les matériaux polymères présentent généralement une distribution de longueur de chaîne. Or, les longueurs moyennes de chaînes ou les poids moléculaires moyens de ces matériaux influencent fortement leurs propriétés.

$$I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

$$I_p = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$

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

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

2.5 Degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n

Il est égale au nombre moyen de motifs monomères dans les chaînes polymères.

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Masse de polymère}}{\text{Masse d'unité ou de Motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m_0}$$

2.6 Fraction molaire et fraction massique

a)-Fraction molaire:

$$X_i \equiv f_i = N_i / \sum N_i$$

N_i : Le nombre de mole des macromolécules.

b)-Fraction massique:

$$W_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$$

N_i : Le nombre de mole des macromolécules.

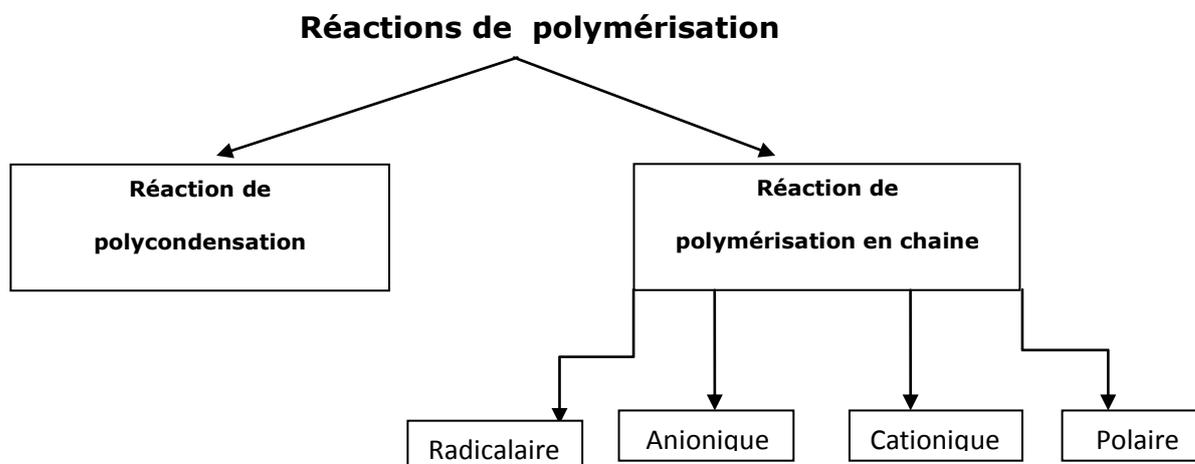
M_i : La masse molaire des macromolécules.

Chapitre **3**

**CLASSIFICATION DES REACTIONS DE
SYNTHESE DE POLYMERES**

CLASSIFICATION DES REACTIONS DE SYNTHÈSE DE POLYMERES

D'après la cinétique, on peut remarquer deux grandes classes de réactions de polymérisation.



3.1 Réactions de polycondensation (polymérisation par étapes)

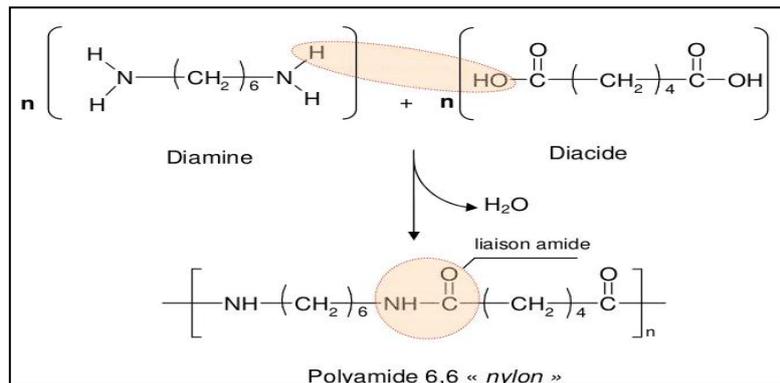
La polymérisation par étapes est analogue à une succession de réactions chimiques organiques. Elle sert à intervenir des réactifs polyfonctionnels, dont la croissance des macromolécules provient des réactions des monomères **di** ou **pluri** fonctionnels (monomères portants au moins deux fonctions réactives), par étapes successives identiques. La réactivité des espèces intermédiaires est la même que celle des monomères de départ.

Il existe deux types de réactions de polycondensation :

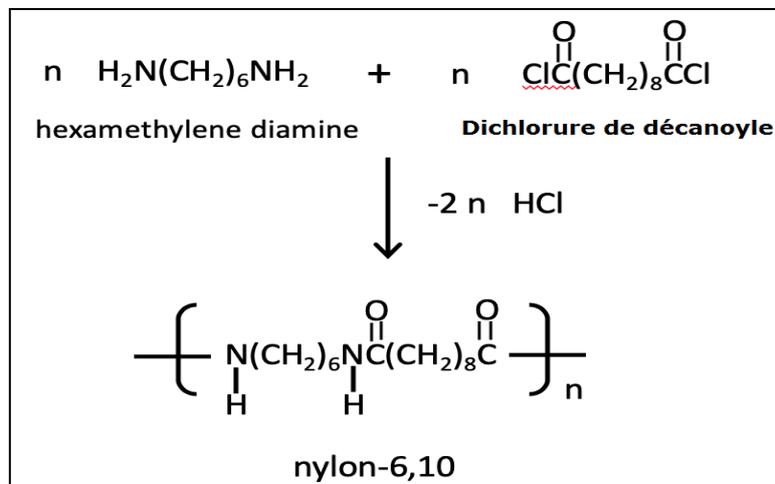
3.1.1 Réactions successives d'addition et d'élimination

Se sont des réactions qui se font avec élimination d'un produit de condensation.

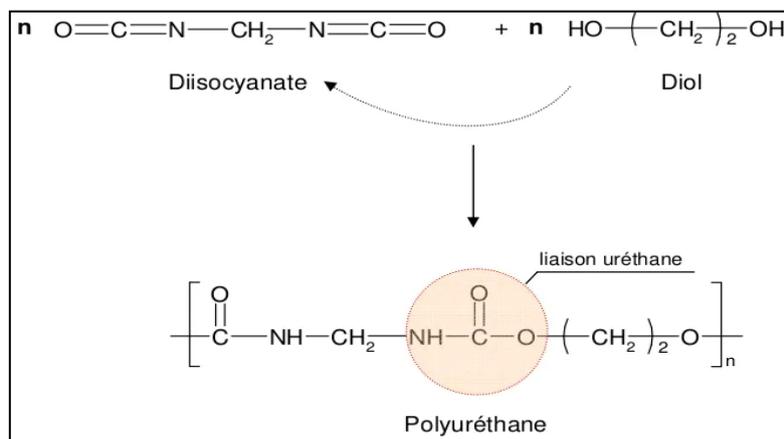
Exemple1: Synthèse du nylon 6,6 (Polyamide)



Exemple2: Synthèse du nylon 6,10 (Polyamide)



3.1.2 Réactions sans élimination d'un produit de condensation

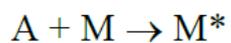


3.2 Réactions de polymérisation en chaîne

Dans ce type de polymérisation on distingue trois étapes, Ce type de polymérisation est assez différente 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 de ces 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 :



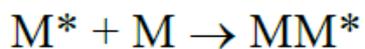
M* est le monomère activé ou centre actif.

A: Amorceur.

➤ **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.

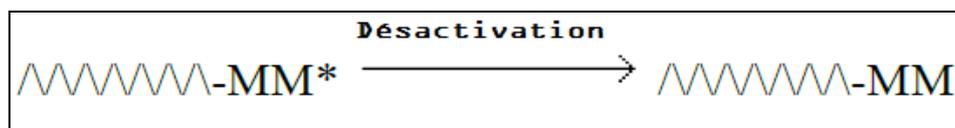


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



➤ **La troisième phase est la phase de terminaison**

Elle correspond à la rencontre d'un polymère (ou d'une chaîne en croissance) ayant un monomère activé (centre actif) en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



La polymérisation en chaîne se différencie selon la nature du centre actif qui est soit un radical ou une espèce ionique.

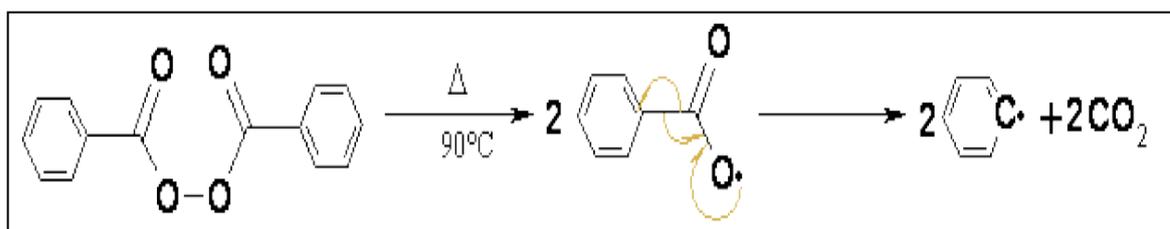
3.2.1 Polymérisation radicalaire

Ici les centres actifs sont des radicaux libres provenant de l'amorceur radicalaire qui s'additionne à l'un des carbones de la double liaison (=) du monomère pour former un nouveau radical. Ce procédé est généralement limité à des monomères possédant des liaisons éthyléniques (les monomères vinyliques, les diènes conjugués).

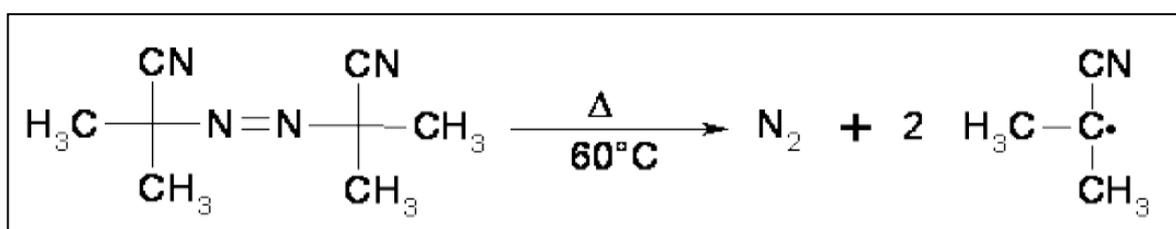
Ces réactions peuvent être amorcées par des agents divers, la lumière UV, le rayonnement ionisant, la chaleur, mais on utilise le plus fréquemment des composés générateurs de radicaux libres appelés **Amorceur (initiateur)**. Les amorceurs utilisés sont le plus souvent des composés renfermant des **liaisons relativement instables** qui peuvent être rompus par une faible élévation de la température pour donner des radicaux libres.

Avant l'amorçage, il faut créer les radicaux libres (50°C T 100°C).

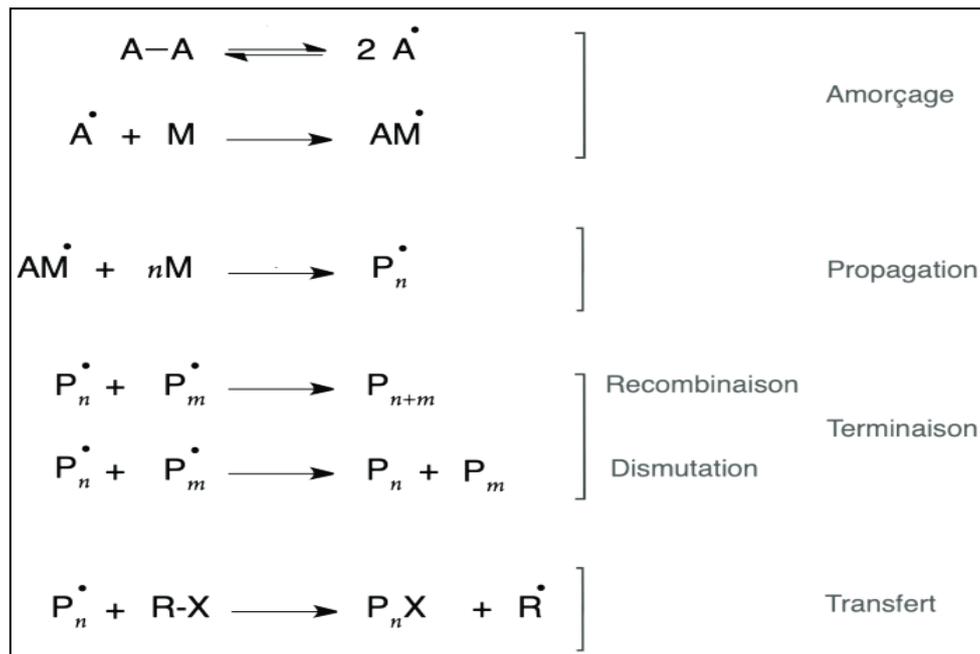
Exemple 1 : la peroxyde de benzoyle



Exemple 2 : l'azobisisobutyronitrile **AIBN**:



En Gle:

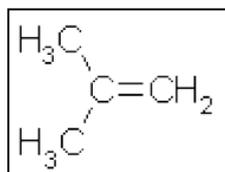


3.2.2 Polymérisation Ionique

La polymérisation cationique est identique à l'anionique sauf que le centre actif a changé de signe.

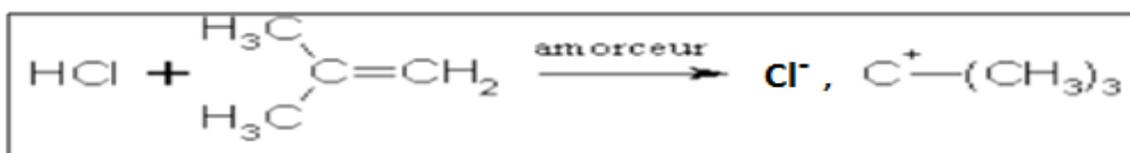
a- Polymérisation cationique

Le centre actif est polarisé positivement, le monomère de référence pour la polymérisation cationique est l'iso-butylène.



Pour ce type de polymérisation "cationique", on distingue deux types d'amorceurs:

➤ **Acide de Brönsted** : les acides de Brönsted conduisent très souvent à des oligomères.

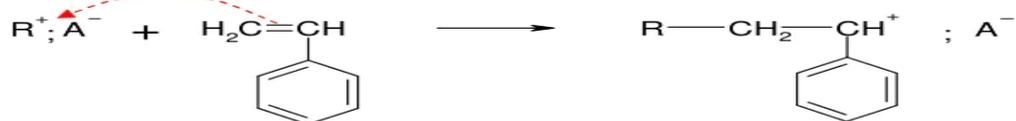


CLASSIFICATION DES REACTIONS DE SYNTHÈSE DE POLYMERES

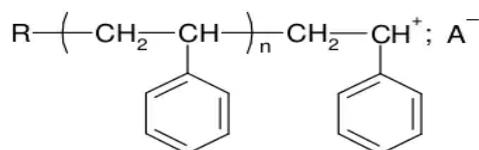
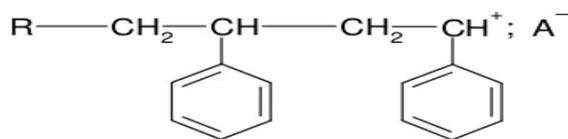
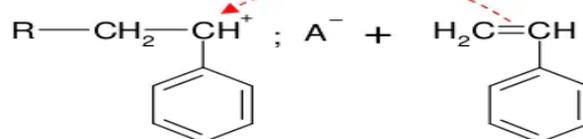
➤ **Acide de Lewis** : On utilise généralement **TiCl₄**, **SnCl₄**, **BF₃**, ..., en clair tous les halogénures des métaux de transition.

Exemple: Polymérisation cationique du styrène

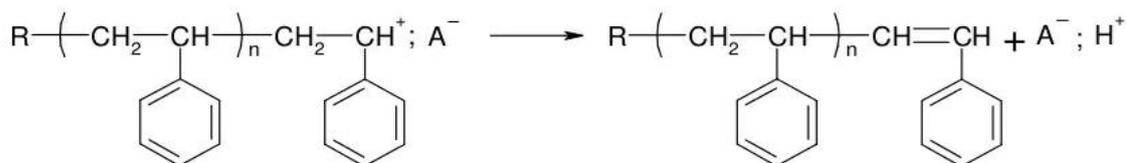
Initiation



Propagation

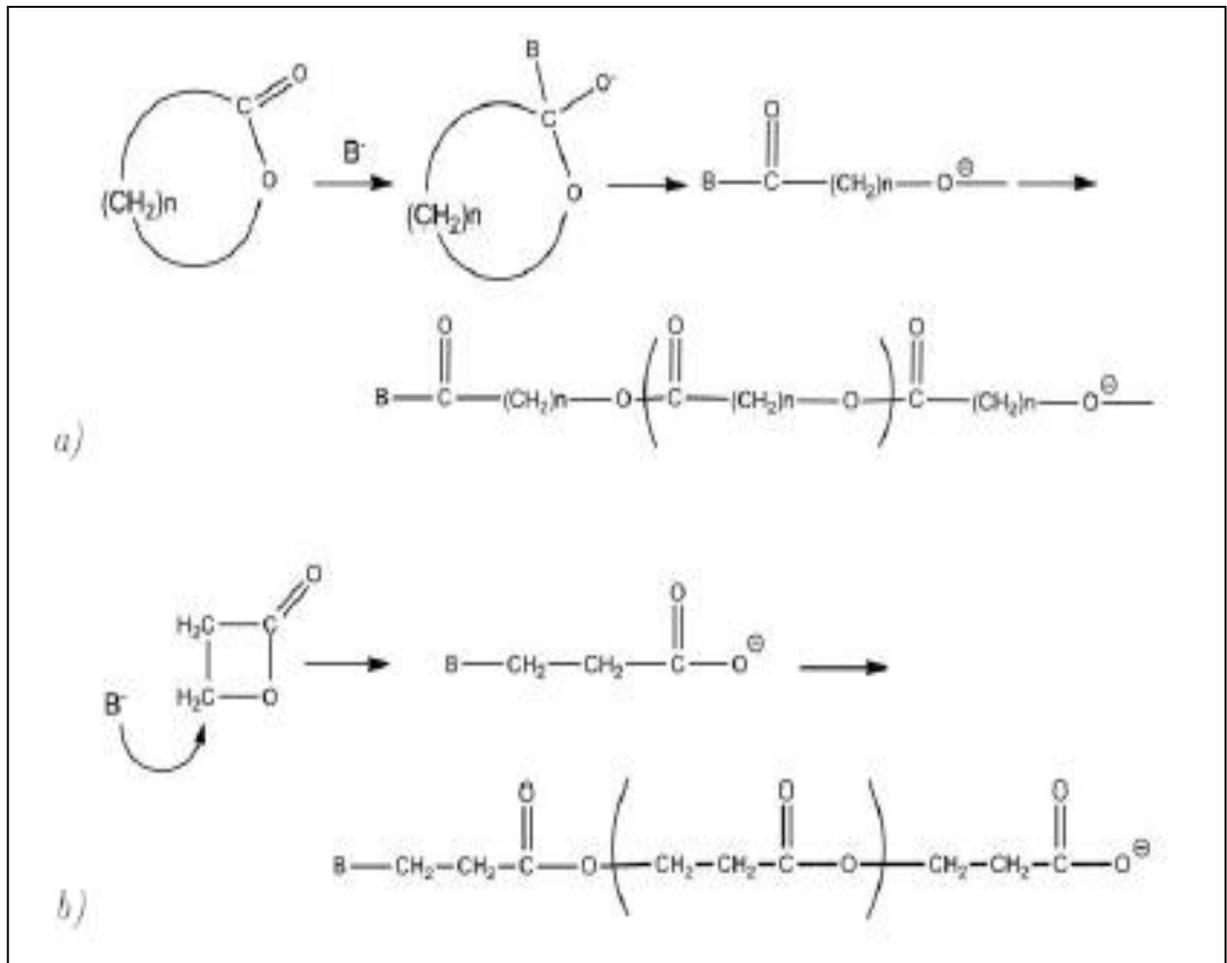


Terminaison



b- Polymérisation anionique

Le centre actif est polarisé négativement, ce type de polymérisation concerne les monomères possédants des groupes électro attracteurs telque: les nitriles (**R-C≡N**) , carboxyle (**R-(C)OOH**), phényles (**ph-R**).



3.3 Comparaison entre les différents types de polymérisations

Tableau 3.1 Comparaison entre les différents types de polymérisations

Polymérisation par étapes	Polymérisation en chaîne
Les monomères M réagissent tels quels.	M doivent d'abord être transformés en M*(monomères activés).
On assiste à une multiplicité des espèces en présence.	$M + M^* \rightarrow MM^* \xrightarrow{M} MMM^* \xrightarrow{M} M MMM^* \xrightarrow{M} \dots$ <p>Le polymère en croissance ne peut réagir qu'avec le monomère.</p>
La masse du polymère évolue lentement en fonction du temps.	La masse du polymère évolue rapidement en fonction du temps.

Tableau 3.2 Exemples de monomères et leurs voies de polymérisation.

Monomère	Radicalaire	Cationique	Anionique
$CH_2=CH_2$	⊕	⊕	—
$CH_2=CH-Cl$	⊕	—	—
$CH_2=CH-OOCR$	⊕	—	—
$CH_2=CH-O-R$	—	⊕	—
$CH_2=CH-C\equiv N$	⊕	—	⊕
$CH_2=CH-Ph$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-CH=CH_2$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-COOCH_3$	⊕	—	⊕

Chapitre **4**

REACTIONS DE COPOLYMERISATION

REACTIONS DE COPOLYMERISATION

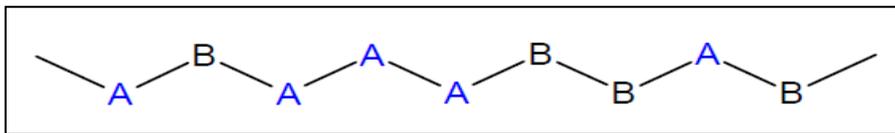
La copolymérisation est la polymérisation simultanée de deux (ou plusieurs) monomères. Un copolymère est le produit obtenu par copolymérisation de deux co-monomères de natures chimiques différentes.

4.1 Différents types de copolymère

Les copolymères issus de la copolymérisation de deux monomères notés **A** et **B** est nommé **Poly[A-co-B]**, il existe quatre enchainements possibles selon la position de **A** et **B** dans le copolymère.

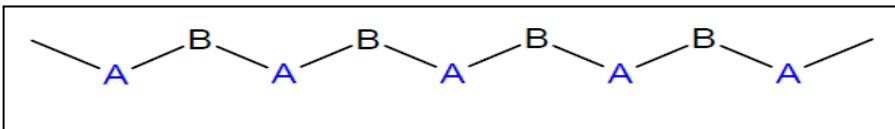
4.1.1 Copolymères statistiques

Les monomères se suivent d'une manière aléatoire (disposition au hasard).



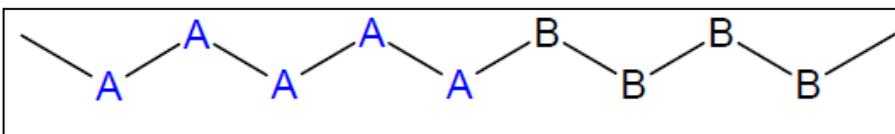
4.1.2 Copolymères alternés

Les monomères A B se succèdent d'une manière régulière.



4.1.3 Copolymères à bloc

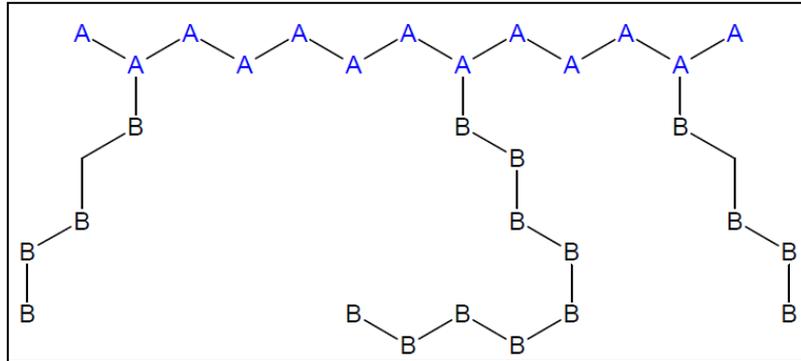
Ces copolymères peuvent être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités.



REACTIONS DE COPOLYMERISATION

4.1.4 Copolymères greffés

Il est constitué d'une chaîne homopolymère principale, sur laquelle des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffés.



4.2 Mécanismes des principales réaction de copolymérisation

Les mécanismes d'amorçage et de terminaison sont identiques à ceux de l'homopolymérisation, seule la propagation se différencie. Dans ce cas quatre étapes élémentaire de propagation avec quatre constantes de vitesses sont à considérer en désignant **A*** et **B*** les espèces actives.



*

4.3 Réactivités relatives

Pour chaque monomère **A** ou **B**, on définit un "**rapport de réactivité**" qui caractérise la réactivité du centre actif vis à vis d'un monomère de même nature ou de nature différente.

les rapports de réactivité des monomères **A** et **B** sont :

$$r_A = \frac{K_{AA}}{K_{AB}}$$

$$r_B = \frac{K_{BB}}{K_{BA}}$$

Par exemple, si $r_a > 1$, cela veut dire que le centre actif A^* s'additionne plus facilement avec A qu'avec B .

4.4 Etude cinétique et équation de composition

LA vitesse de consommation de A et de B à partir des réactions citées auparavant *

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] + k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet][A] \quad (1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] + k_{BB}[\sim\sim\sim B^\bullet][B] \quad (2)$$

En divisant membre à membre les équations (1) et (2) on obtient le rapport des vitesses avec lesquelles les deux monomères entrent à chaque instant dans le copolymère, c'est-à-dire la composition du copolymère formé :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet]}{k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BB}[\sim\sim\sim B^\bullet]} \quad (3)$$

Il est important de noter que seules les réactions de propagation croisées sont à considérer ici car lors des réactions d'homopropagation, la vitesse d'apparition et de disparition des centres actifs sont identiques.,

La vitesse d'apparition de A^* est :

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] \quad (4)$$

Et la vitesse de disparition est :

REACTIONS DE COPOLYMERISATION

$$\frac{d[A^{\bullet}]}{dt} = k_{AB} [\sim\sim\sim A^{\bullet}][B] \quad (5)$$

Nous aurons donc:

$$k_{AA} [\sim\sim\sim A^{\bullet}][A] = k_{AB} [\sim\sim\sim A^{\bullet}][B] \quad (6)$$

Dans ces conditions l'équation (3) devient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{k_{AA} [\sim\sim\sim A^{\bullet}] + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (7)$$

Ou encore:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{AA} [A]}{k_{AB} [B]} + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (8)$$

Et finalement on peut écrire :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{AA} [A]}{k_{AB} [B]} + 1}{\frac{k_{BB} [B]}{k_{BA} [A]} + 1} \quad (9)$$

En introduisant les rapports de réactivités définis par :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (10)$$

Dans ce cas l'équation de copolymérisation s'écrira comme suit :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \cdot \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (11)$$

L'équation de copolymérisation (11) peut être exprimée en fraction molaire plutôt qu'en concentration.

REACTIONS DE COPOLYMERISATION

Appelons f_A et f_B les fractions molaires des monomères **A** et **B** dans le mélange et F_A et F_B dans le copolymère formé à cet instant :

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A]+[B]} \quad (12)$$

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} \quad (13)$$

Et l'équation (11) peut alors s'écrire :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (14)$$

Les équations (11) et (14) expriment la composition instantanée du copolymère en fonction de la composition instantanée du mélange de comonomères.

4.5 Détermination du rapport de réactivité

Les rapports de réactivité sont déterminés à partir de l'équation (11).

Selon les valeurs des rapports de réactivité, la forme de la courbe d'incorporation va être différente. On peut distinguer plusieurs types de copolymérisation statistique selon que le produit $r_A \cdot r_B$ des rapports de réactivité est égal, inférieur ou supérieur à l'unité.

a) Copolymérisation idéale : $r_A \cdot r_B = 1$

La copolymérisation est dite idéale lorsque les espèces actives A et B ont la même préférence pour additionner l'un des deux monomères.

b) Copolymérisation alternée : $r_A \cdot r_B = 0$

Lorsque les rapports de réactivité sont tous les deux nuls, c'est-à-dire lorsque chaque centre actif ne peut additionner que le monomère de l'autre type ($K_{AA} = K_{BB} = 0$), le copolymère ne sera plus statistique mais alterné.

c) Copolymérisation dans le cas général : $r_A \cdot r_B < 1$

Lorsque le produit $r_A \cdot r_B$ est compris entre **0** et **1**, le copolymère sera statistique avec une tendance à être alterné d'autant plus marquée que $r_A \cdot r_B$ sera petit.

d) Copolymérisation séquencée : $r_A > 1$ et $r_B > 1$

Si r_A et r_B sont tous deux supérieurs à 1, chaque monomère aura plus d'affinité pour son centre actif que pour celui de l'autre monomère. Le copolymère aura donc tendance à être formé de longues séquences A-A.....A-A et B-B.....B-B.

A la limite si r_A et r_B sont tous les deux très grands, il n'y aura plus formation d'un copolymère mais de deux homopolymères.

La copolymérisation séquencée ne se produit pas par amorçage radicalaire mais uniquement dans quelques cas de polymérisation ionique.

Chapitre **5**

**DETERMINATION DES MASSES
MOLAIRES DES POLYMERES**

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES POLYMERES

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES POLYMERES

En générale, une mesure des masses molaires permet de déterminer une seule des valeurs moyennes, de plus chaque méthode expérimentale s'applique à un domaine limité de masse molaire.

Tableau 5.1 Méthodes de détermination des masses molaires moyennes

Méthodes absolues	Masse molaire moyenne	Masse molaire limite
Diffusion statique de la lumière	\bar{M}_w	>100 g/mole
Rayons X et diffusion neutronique	\bar{M}_w	>500 g/mole
Ultracentrifugation ou (Sédimentation)	\bar{M}_w, \bar{M}_z	>1000 g/mole
Ebullioscopie; Cryoscopie	\bar{M}_n	<20.000 g/mole
Osmométrie à membrane	\bar{M}_n	>5000 g/mole <1000.000 g/mole
Osmométrie à pression de vapeur	\bar{M}_n	<50.000 g/mole
Dosage des bouts de chaînes	\bar{M}_n	<40.000 g/mole
MALDI-TOF -Spectroscopie de masse	$\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$	<200.000 g/mole
Méthodes relatives	Masse molaire moyenne	Masse molaire limite
Chromatographie d'exclusion stérique	$\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$	>1000 g/mole
Viscosimétrie	\bar{M}_v	>1000 g/mole
Fractionnement	$\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$	>1000 g/mole

C'est pourquoi, pour caractériser un polymère, il faut souvent combiner plusieurs techniques dont la mise en œuvre nécessite toujours la préparation de **solutions diluées**.

Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 30, on parle d'oligomère, et lorsqu'il est supérieur à 30 c'est un polymère.

5.1 Masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n

Elle correspond à la masse de la totalité des oligomères d'un échantillon divisée par le nombre total d'oligomères dans l'échantillon. Ce paramètre \bar{M}_n donne une idée de la flexibilité et de l'adhésion du polymère, propriétés qui sont liées à la proportion de constituants de faible masse moléculaire, cette masse peut être déterminée par:

5.1.1 Dosage des groupes terminaux

Si les chaînes de polymère possèdent à l'une ou à chacune de leurs extrémités des groupes terminaux qui se distinguent chimiquement des fonctions portées par les unités monomères.

Exemple:

Un polymère possédant une extrémité acide carboxylique peut être caractérisé par dosage Acido-basique, à l'équivalence, le nombre moles de fonctions acide est égale au nombre de moles de soude (NaOH) ajoutée,

$$n_{\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

On peut donc relier le nombre de moles de fonctions acides au nombre de moles N de chaînes si on connaît le nombre de fonction acides f qu'elle portent.

$$n_{\text{COOH}} = f \cdot N$$

f: nombre de fonctions.

N: nombre de mole de chaîne.

Ex: pour un polymère qui contient une seule fonction acide par chaîne et donc **f=1**.

N peut être relié à la masse **m** du polymère utilisé pour faire le dosage et à la masse molaire moyenne en nombre de l'échantillon \bar{M}_n , on a alors:

$$N = m / \bar{M}_n$$

et

$$N = n_{\text{NaOH}} / f$$

$$\bar{M}_n = f \cdot m / n_{\text{NaOH}}$$

m: la masse des polymères utilisés.

5.1.2 Osmométrie

Dans un osmomètre à membrane comportant deux réservoirs l'un contenant le solvant pur et le second rempli d'une solution de polymère, ils sont séparés par une membrane **semi-perméable** qui ne laisse passer que les molécules de solvant. Initialement, le niveau de liquide est identique des deux cotés de la membrane, pour égaliser son potentiel chimique, le solvant diffuse vers le compartiment solution.

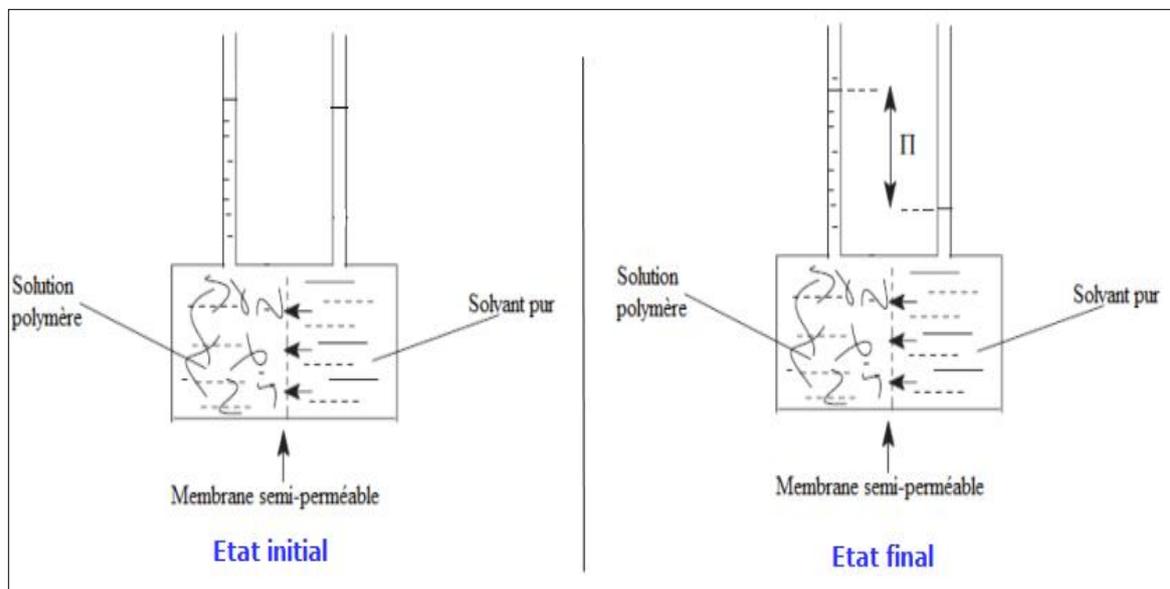


Figure 5.1: Principe de l'osmométrie

Cette technique est applicable pour des \bar{M}_n comprises entre 20.000 g.mole⁻¹ et 200.000 g.mole⁻¹. Plus la masse augmente plus la précision diminue.

il existe deux cas:

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES POLYMERES

a) Polymère isomoléculaire: à dilution infinie, la pression osmotique π , la masse molaire M et la concentration massique C sont reliés par la relation.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M}$$

C : la concentration massique de la solution (g L^{-1}).

π : la pression osmotique.

R : est la constante des gaz parfaits ($\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T : la température (K).

\bar{M}_n :Masse molaire moyenne en nombre (g mole^{-1})

b) Polymère polymoléculaire:

Pour N_i moles de macromolécules de masses molaires M_i contribuent pour π_i à la pression osmotique totale π .

La pression osmotique totale s'écrit:

$$\pi = \sum \pi_i = \frac{RT \sum C_i}{M_i}$$

et comme :

$$C = \sum C_i$$

$$\pi/C = \frac{RT \sum C_i/M_i}{\sum C_i}$$

d'ou :

$$\pi/C = \frac{RT \sum N_i M_i/M_i}{\sum N_i M_i/V} = \frac{RT \sum N_i}{\sum N_i M_i}$$

Et comme:

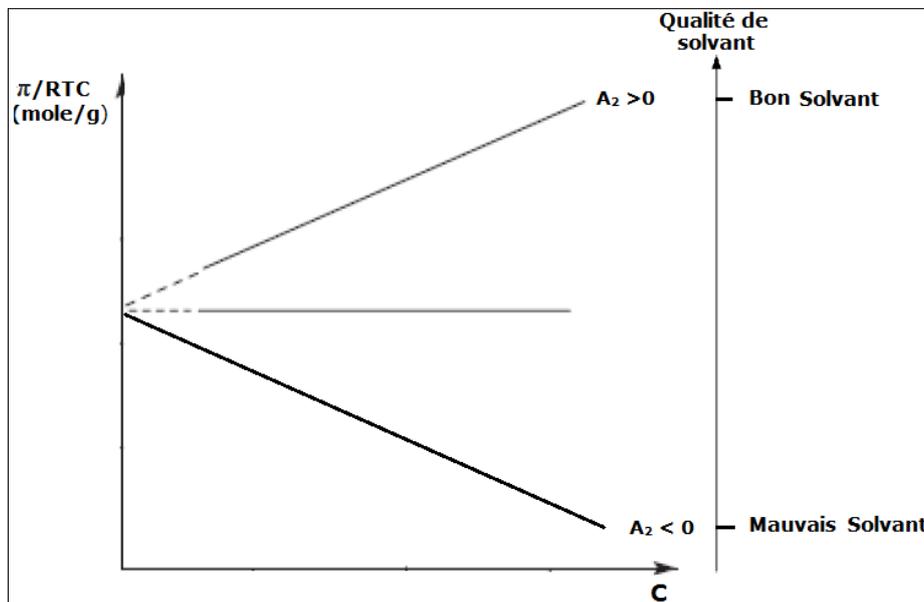
$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

On obtient donc :

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

Pour déterminer \bar{M}_n , on trace $\pi / RTC = f(C)$.

d'ou L'ordonnée à l'origine = $1/\bar{M}_n$ et la pente = A



5.2 Masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v

Elle est déterminée à partir des mesures de la viscosité de la solution pour différentes concentrations en polymère dissous. Contrairement aux autres masses molaires moyennes, elle n'est pas une valeur absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température.

$$\bar{M}_v = [\sum_i w_i M_i^a]^{1/a}$$

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES POLYMERES

où w_i est la fraction massique des molécules de masse molaire M_i ,
et a est l'exposant de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

La viscosité η d'une solution est liée à la viscosité du solvant pur η_0
et la concentration C (g/cm³) en polymère. Pour aboutir à la masse
molaire moyenne des polymères on doit définir la viscosité intrinsèque
(caractéristique du couple polymère-solvant) :

η_0 : viscosité du solvant pur.

η : viscosité de la solution de polymère de concentration C .

η_{rel} : viscosité relative :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

η_{inh} : viscosité inhérente, avec:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{C} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{C}$$

η_{spe} viscosité spécifique:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

ou, t est le temps d'écoulement (de flux) de la solution (polymère +
solvant) et t_0 le temps d'écoulement du solvant pur).

η_{red} : viscosité réduite.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{t - t_0}{C t_0}$$

Cette viscosité réduite η_{red} peut être déterminée par la relation d'Huggins:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k [\eta]^2 c$$

K: Constante d'Huggins.

[η]: la viscosité intrinsèque de la solution polymère.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{red}}) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{t - t_0}{c t_0} \right)$$

c'est une valeur mesurée, elle a la dimension inverse d'une concentration (l/mole).

D'après l'équation de **Mark-Houwink** qui décrit la variation de la viscosité intrinsèque **[η]** d'un polymère avec sa masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v .

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a$$

où **K** et **a** ($0,5 < a < 1$) sont les paramètres de **Mark-Houwink**, qu'on trouve dans un "polymères handbook", caractéristiques du couple polymère solvant à une température donnée. L'équation pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique est donc :

$$\bar{M}_v = [\eta]/K)^{1/a}$$

La mesure de **[η]** nous permet de déterminer \bar{M}_v , qui est en pratique voisine de \bar{M}_w .

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{(1+a)}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Si a=1: $\bar{M}_v = \bar{M}_w$

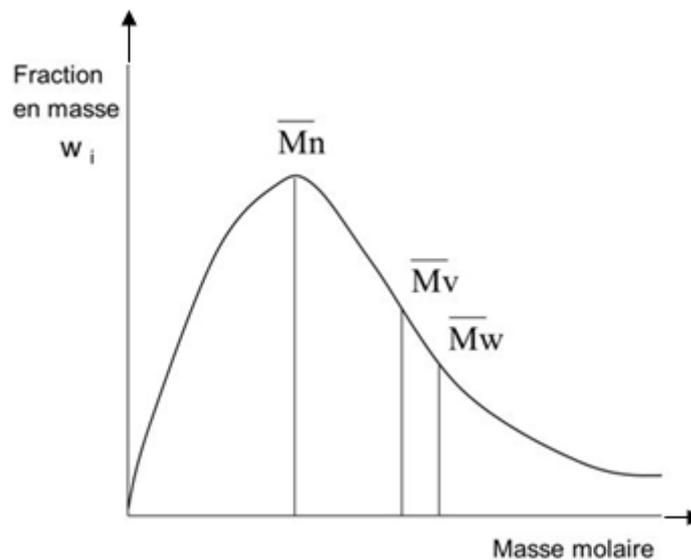
5.3 Masse molaire moyenne poids ou en masse \bar{M}_w

Elle est basée sur le constat selon lequel une molécule de masse élevée contient davantage de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une molécule de faible masse. Celle-ci reflète la quantité de constituants de masse moléculaire élevée, qui ont une incidence particulièrement sur la résistance mécanique du polymère.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i^2 N_i}{\sum_i M_i N_i}$$

5.4 Relation entre \bar{M}_n , \bar{M}_w et \bar{M}_v

Dans un échantillon polymoléculaire, on a $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$, et la différence entre ces trois valeurs augmente lorsque la distribution des masses molaires s'élargit. En pratique on caractérise un échantillon de polymère soit par la mesure de \bar{M}_n de \bar{M}_w ou de \bar{M}_v .



Chapitre **6**

**POLYMERES AMORPHES ET
CRISTALLINS**

POLYMERES AMORPHES ET CRISTALLINS

6.1 Différents états des polymères

L'état solide peut présenter différentes formes:

6.1.1 Polymères cristallins: Se sont des polymères qui présentent un ordre moléculaire à grande distance.

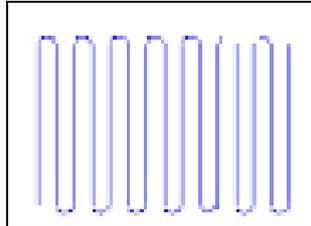


Figure 6.1 Structure de polymères cristallins

6.1.2 Polymères semi-cristallins: Un polymère semi-cristallin possède des zones cristallines et des zones amorphes.



Figure 6.2 Structure de polymères semi-cristallins

6.1.3 Polymères amorphes: Un polymère est dit amorphe lorsqu'il n'y a pas d'arrangement ordonné de ses molécules, dont leurs chaînes sont orientées dans tous les sens (ces derniers sont comparables aux liquides).

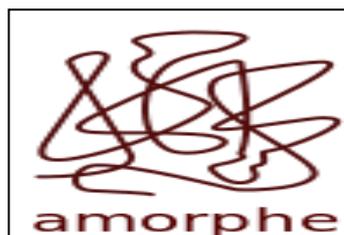


Figure 6.3 Structure de polymères amorphes

Deux facteurs influencent la structure d'un polymère solide:

a- Nature du monomère

La nature du monomère détermine les forces intermoléculaires entre les macromolécules qui peuvent être:

-Des forces Van Der Vals: interactions faibles entre **atome/molécule** ou **Molécule/cristal** (quelque KJ / mole).

-Des liaisons hydrogènes: (20 à 30 KJ / mole).

-Des forces électrostatiques: ce sont des forces entre deux charges :lorsque le polymère porte des groupements chargés (**ionomères**).

Toutes ces forces sont plutôt favorables à la cristallisation des polymères.

b- Structure des macromolécules

Tous les facteurs qui permettent de générer une structure régulière favorisant la cristallisation du polymère:

➤ **L'architecture générale:** structure des macromolécules (linéaire, ramifiée, réticulée).

➤ **L'organisation:** configuration, conformation

6.2 Transition vitreuse

La transition vitreuse est une transformation thermodynamique caractéristique de la phase amorphe, elle est de nature cinétique, elle s'effectue dans une zone de température désignée par **Tg (glass Transition Température)** ou par **T_v (température de transition vitreuse)**, à l'échelle moléculaire, elle est associée à une modification des degrés de liberté des mouvements des chaînes.

Lorsqu'on augmente la température d'un polymère, on favorise la rotation des liaisons, ce qui accroît le **volume libre** entre les macromolécules. A l'échelle macroscopique, la température **Tg** est souvent associée au passage d'un **état vitreux** à un **état caoutchoutique**.

6.3 Importance de la transition vitreuse T_g

La position de T_g par rapport à la température ambiante permet de classer les matériaux polymères amorphes dans deux catégories et influence donc les domaines d'applications, on distingue:

6.3.1 Les plastiques

Se sont des polymères dont la T_g est supérieures à la Température ambiante ($T_g > 20^\circ\text{C}$).

Ex: -PVC (polychlorure de vinyle), $T_g = 85^\circ\text{C}$.

-PS (polystyrène), $T_g = 100^\circ\text{C}$.

-PMMA (polyméthacrylate de méthyle), $T_g = 105^\circ\text{C}$.

6.3.2 Les élastomères

Pour lesquels $T_g < T_{\text{ambiante}} = 20^\circ\text{C}$. De plus la connaissance de T_g est important en ce qui concerne le choix des conditions de mise en oeuvre des matériaux polymères.

6.4 Détermination de la température de transition vitreuse T_g par Analyse thermique gravimétrique

La détermination de la T_g nécessite un appareil **ATG** (Analyse thermique gravimétrique), appelé aussi **DSC** (differential scanning calorimetry) dans lequel il ya deux récipients ou capsules scellées. Dans le récipient témoin, on dispose l'échantillon de polymère. L'autre récipient dit de référence est laissé vide . Ces deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température ($10^\circ\text{C} / \text{min}$ par exemple),chaque récipient contient un thermocouple relié un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et les convertit en flux de chaleur.

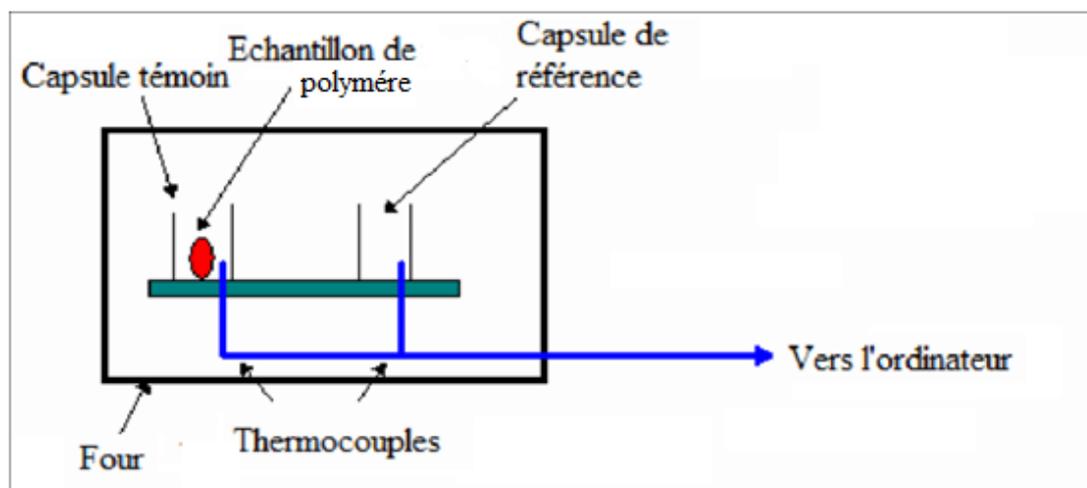


Figure 6.4 Schéma d'un appareil ATG

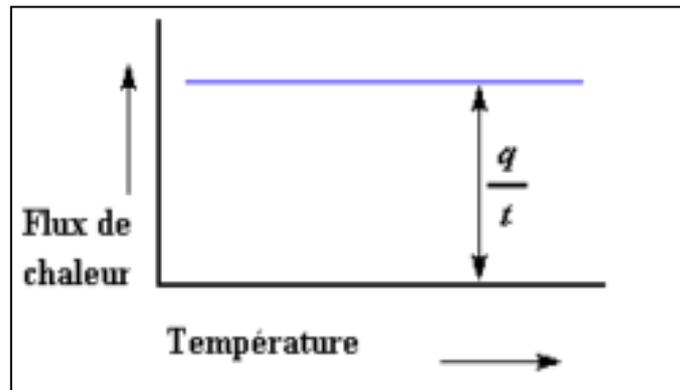
Pourquoi les deux récipients n'auraient-ils pas la même température? C'est simple car ils sont différents l'un contient le polymère et l'autre est vide, l'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient référence, la présence de cette matière supplémentaire (plus qu'il ya de matière , plus il faut du temps pour que tout soit chaud), ceci fait que le récipient témoin e sera pas à la même température que le récipient de référence. mesurer la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin est ce que nous mesurons lors d'une manipulation **DSC**. sur l'axe des abscisses "**X**", nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées "**Y**" nous traçons le différence de chaleur entre les deux récipients témoin et référence.

6.4.1 Capacité de chaleur

Quand nous commençons 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 traçons la chaleur absorbée par le

POLYMERES AMORPHES ET CRISTALLINS

polymère en fonction de la température. La courbe rassemblera à ceci:



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

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

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

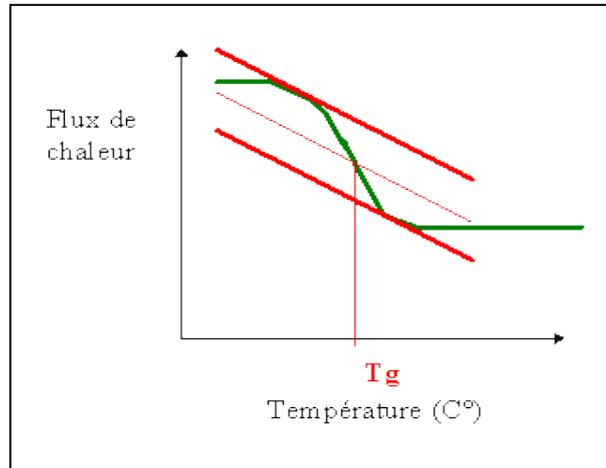
Divisons maintenant le flux de chaleur **q/t** par la cadence de chauffage **T/t**, nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\delta T}{t}} = \frac{q}{\delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur}$$

C_p: La capacité thermique (anciennement **capacité calorifique**) d'un corps est une grandeur qui mesure la **chaleur** qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un **kelvin** (J K⁻¹).

6.4.2 Température de transition vitreuse

Au bout d'un certain temps de chauffage et en atteignant certaines températures, notre tracé se décalera soudainement vers le bas :

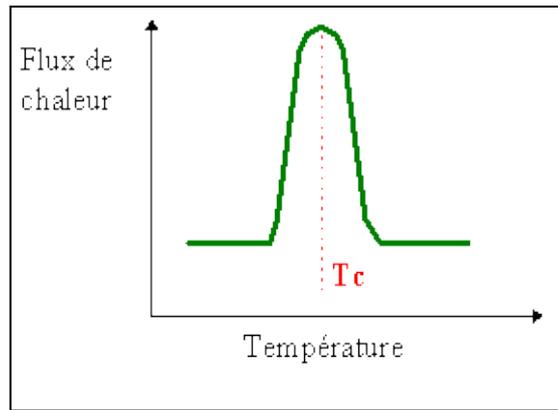


Ceci se produit par ce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. c'est grâce à ce changement de capacité de chaleur que, à la transition vitreuse, nous pouvons mesurer la **T_g** d'un polymère.

6.4.3 Cristallisation

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

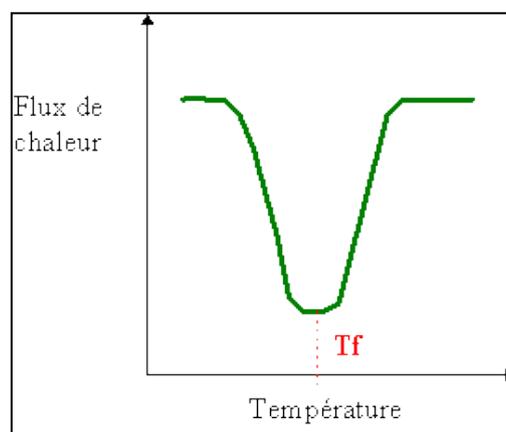
Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur (exothermique), que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation de flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.



C'est la température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère. On n'obtient cette hausse de température que dans le cas des polymères pouvant se cristalliser (**non amorphes**).

6.4.4 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 une autre transition thermique appelée **fusion**, quand nous atteignons cette température de fusion, les cristaux polymères commencent à s'écouler (**ils fusionnent**) et les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés et commencent à bouger librement.



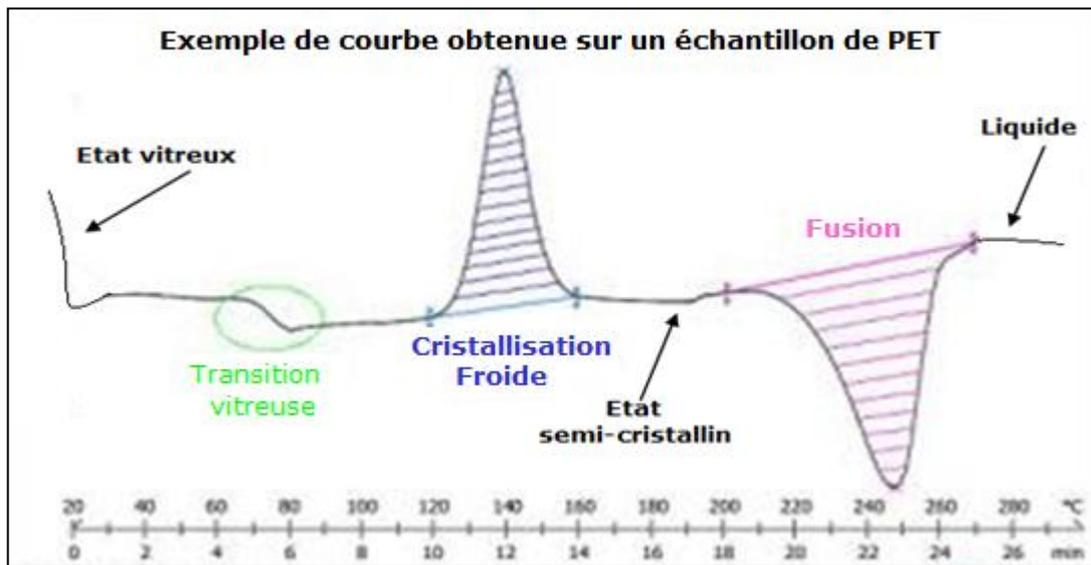


Figure 6.5 Thermogramme du polyéthylène téréphtalate "PET"

Chapitre **7**

**CLASSIFICATION DES MATERIAUX
POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS
INDUSTRIELES**

**CLASSIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES ET LEURS
APPLICATIONS INDUSTRIELES**

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés, on peut les regrouper dans quatre familles d'utilisation:

Les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères et les thermoplastiques, tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisations en chaîne ou par polycondensation, ils se différencient par l'architecture de leur macromolécules (linéaire, ramifiés ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins facile et par leurs propriétés d'élasticité.

7.1 Les thermoplastiques

un thermoplastiques est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement, dans un intervalle de température spécifique. contrairement aux thermodurcissables, le processus de ramollissement et de durcissement peut être répété un nombre indéfini de fois, par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés plusieurs fois. Leurs mise en œuvre est facile, par un simple chauffage ils sont transformés en liquide visqueux et ainsi une gamme d'objets peut être obtenue après solidification.

Les polymères **amorphes** ou **semi cristallins** comme le **(PE, PVC, PS)** sont mis en forme par diverses techniques comme: l'injection, l'injection-Soufflage, l'extrusion ou le **rotomoulage** (moulage par rotation). Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère sont état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

7.2 Les thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit poudre à mouler ou résine liquide transformée **irréversiblement** obtenu par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Il est souvent d'usage dans l'industrie, d'employer abusivement le terme **thermodurcissables** pour

designer à la fois système réactif initial, soluble et fusible et le produit final est insoluble et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères ou plus fréquemment d'un mélange de polymères linéaires de faibles masses molaires et de monomères (résine époxy, résine polyesters...). Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et/ou catalyseurs.

Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (**80°C à + de 150°C**), mais du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide. Leur mise en œuvre est moins facile que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en œuvre en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant les **thermodurcissables** présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

7.3 Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Le terme vulcanisation est équivalent au terme réticulation, mais il est spécifiquement réservé aux élastomères (Caoutchouc naturel ou synthétiques, néoprène, silicone....)

Les élastomères se différencient des **thermodurcissables** par leurs propriétés d'élasticité caoutchoutique, c'est à dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grands allongements (**jusqu'à 500%**) tout en étant capable de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

Ces matériaux amorphes présentent une température de transition vitreuse **T_g** relativement basse ce qui fait par définition des matériaux

souples ou la cohésion est assurée par les liaisons covalentes entre les macromolécules. Comme les **thermodurcissables**, leur structure tridimensionnelle covalente limite leur mise en œuvre.

7.4- Les élastomères thermoplastiques

Un élastomères thermoplastiques est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le plus souvent des copolymères à bloc (ou des mélanges d'homopolymères et / ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases différentes non miscibles: une phase souple (**T_g** comprise entre -90°C et -40°C) associée à une phase rigide (**T_g T_f** supérieure à 90°C). C'est donc un matériau multiphasé ou la phase liquide est dispersée dans la phase souple.

A température élevée; la phase rigide de ramollit, ce qui permet une mise en œuvre aisée. A plus basse T°, cette phase retrouve sa rigidité et agit comme pont de réticulation. Contrairement aux thermodurcissables et aux élastomères, la réticulation n'est pas chimique (covalente) mais physique. Elle assure la cohésion et la résistance mécanique du matériaux tandis que la phase souple permet son élasticité. Bien que moins stables en T° et de coût plus élevé, les élastomères thermodurcissables présentent un certain nombre d'avantage par rapport aux élastomères vulcanisés:

-Plus grande facilité et rapidité de mise en œuvre et recyclage envisageable.

-Accessibilité à des méthodes des transformation inaccessibles aux élastomères vulcanisés.

-Plus grande gamme de matériaux potentiellement disponibles.

CLASSIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELES

Les élastomères thermoplastiques (PET)

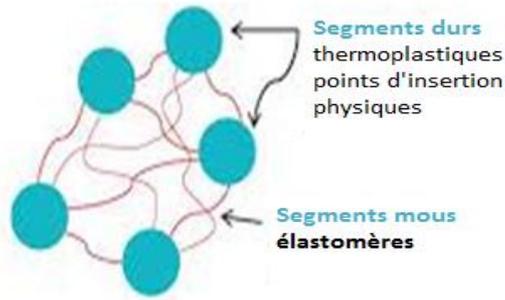


Figure 7.1 Structure d'un élastomère thermoplastique

7.5 APPLICATION INDUSTRIELLE DES POLYMERES

7.5.1 Applications industrielles des thermoplastiques

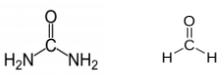
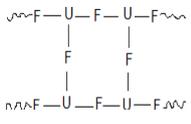
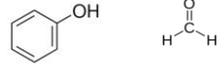
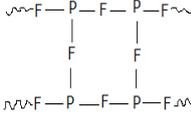
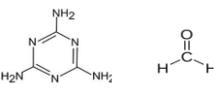
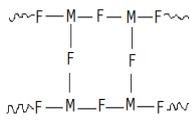
Tableau 7.1 Applications industrielles des thermoplastiques

Monomère(s)	Polymère	Nom commun (Abréviation)	Nom commerciaux	Application
		Polyéthylène (PE)	Dowlex, Lupolen, Hostalen, Supralen	Films, emballages, Récipients, tuyaux, jouets
		Polystyrène (PS)	Lustrex, Fostarene, Polystrol, Stapron	Emballages, jouets, articles médicaux, ameublement
		Polychlorure de vinyle (PVC)	Vestolit, Geon, Vinoflex, Vinidur	Tuyauterie revêtement de sol, fenêtres, maroquinerie
		Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	Plexiglas, Acrylite, Elvacite, Altuglas	Plaques pour vitres, pièces automobiles
		Polyacrylonitrile (PAN)	Acrilan, Orlon	Fibres textiles, fibres de carbone, adhésifs
		Poly(styrène/acrylonitril) (SAN)	Luran, Styrex, Tyril	Electroménager, industrie

CLASSIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELES

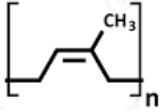
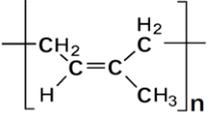
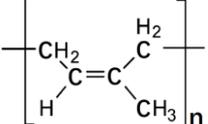
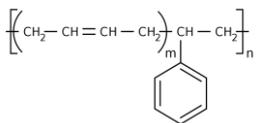
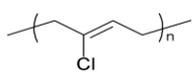
7.5.2 Application des thermodurcissables

Tableau 7.2 Applications industrielles des thermodurcissables

Monomère(s) Et/ou polymère	Polymères	Nom commun	Nom commerciaux	Application
		Aminoplastes (Urée:U/Formol:F)	Cibramin, Pollopas, Urochem, Basopor	Adhésifs, revêtement
		Phénoplastes (Phénol:P/Formol:F)	Norsophen, Rutaphen, Cascophen	Industrie du bois, isolation, imprégnation,
		minoplastes (Mélamine:M Formol:F)	Beetle, Uroplast, Lerite, Melochem	Adhésifs, industrie du papier, stratifiés

7.5.3 Application des élastomères

Tableau 7.3 Applications industrielles des élastomères

polymère	Structure	Composition	Nom commerciaux	Application
Caoutchouc naturel (NR) (Natural rubber)		Polyisoprène naturel 99% cis-1,4	/	Pneumatiques, adhésifs, chaussures
(IR) (isoprène rubber)		Polyisoprène Synthétique 92-95% cis 1,4	Cariflex IR, Kraton IR, Nipol, Natsyn	En mélange avec d'autres élastomères
Polybutadiène (BR) (butadiène rubber)		48 à 72% Trans 1,4 Selon technique	Synpol, Buna CB, Diene, Intene	Pneumatiques en mélange avec d'autre élastomères
SBR ^{a)} Styrène butadiène rubber		30 à 55% Trans 1,4 Selon technique	Kryléne, Ricon, Europrène, Synaprene	Bande de roulement des pneumatiques
Polychloroprène (CR: Chloroprene rubber)		88 à 92% Trans 1,4	Néprene, Butachlor, Baypren, Skyprene	Courroies, tuyaux, câbles

CLASSIFICATION DES MATERIAUX POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELES

- a) Copolymère de butadiène (60 à 85 %) et de styrène.
- b) Copolymères de butadiène (50 à 85 %) et d'acrylonitrile.
- c) Copolymères d'éthylène (50 à 70 %) et de propylène.
- d) Terpolymères d'éthylène, de propylène (30 à 50 %) et de diène (3 à 10%).

7.5.4 Application des élastomères thermoplastiques

Tableau 7.4 Applications industrielles des élastomères thermoplastiques

Phase rigide	Phase souple	Noms commerciaux	Applications: remplacement des caoutchoucs vulcanisés
Polystyrène ^{a)}	Polybutadiène Polyisoprène	Kradon, Solprene, Europene	Adhésifs, revêtement, comptabilisant
Polystyrène ^{a)}	Poly(éthylène-co- butadiène) ^{a)}	Kraton G, Elexar, C-Flex	Adhésifs, revêtement, comptabilisant
Polyamide ^{a)}	Polyéther ou polyester ⁾	Pebax, Vestenamer, Orevac	Applications médicales et automobiles
Polyuréthane ^{a)}	Polyester ou polyéther ⁾	Estane, Desmopan, Pellethane	Applications médicales et automobiles
Polyester ^{a)}	Polyéther	Hytrel, Gaflex, Arnitel	Applications médicales et automobiles

^{a)} Copolymères à bloc

BIBLIOGRAPHIE

- G. Odian, la polymérisation: principes et applications, 3rd Ed, John Wiley and Sons, Inc 1994.
- Livre chimie des polymères 2^{ème} édition, Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six.
- Auzias F, Bonnel A, Pot D : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. *Encycl. Med. Chir. (Paris-France), Odontologie*, 23065 K10, 9-1989: 14p.
- Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. *Technique et documentations*, 1997, Paris
- Kenneth J. Anusavice : *Phillip's Science of Dental Materials*, Saunders Elsevier Science USA.
- Ruyter I.E. : Monomer systems and polymerization, Vanherle G., Smith D. C, ed. *Posterior Composite Resin Dental*. Netherland : Peter Szulc Publishing Co., 1985 : 109- 135.
- John M. Chalmers, Robert J. Meier, *Molecular characterization and analysis of polymers*, *Comprehensive Analytical chemistry*, Volume 53, Edit. D. Barcelo, Wilson & Wilson's, Elsevier Science, p. 219, (2008).