

Relations structure - propriété des macromolécules.

Niveau L3.

Pré requis: forces intermoléculaires, synthèse des polymères, propriétés des polymères, entropie statistique.

Biblio: Chimie orga & polymère PC. PC⁺

Chimie & physicochimie des polym. Fontanille

Introduct^o à la physique des polym. Etienne.

Introduction. (péda.)

Intro.

Polym synthétique

Prop macroscopique des polym liée à leur structure microscopique.
(p 367 Chimie orga & polym)

I7 Structure microscopique

1) Structure des chaînes.

• monodimensionnelles :

- linéaires: le trajet de la chaîne ds l'espace est une courbe
- ramifiées: "accident" de structure (dessin ss lever le crayon)
so forme de ramification ou de chaînes latérales, de faible longueur par rap à celle de la chaîne principale

→ image.

- tridimensionnelles: ^{chaînes} reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former une structure de réseau.

peut se faire pdt la synt ou a p. des chaînes ^{linéaires} ↙
↓
réticulation

→ image.

2) Conformations des chaînes

- chaîne flexible isolée (ds le vide)

→ voir si je fais la partie math.

polyéthylène constituée de 20 000 liaisons C-C (long. 0,154 nm)

distance entre 2 extrémités 3000 nm.

pelote statistique: 50 nm. (distance extrém.)

rayon pelote qq dizaine de nm.

- Chaîne rigide

conformation zig-zag plan $\Rightarrow$ arrangem^t en bâtonnet,

→ kevlar. p 369 conformation anh.

- Conformation en hélice.

ex PTFE polytétrafluoroéthylène
très rigide.

la chaîne cristalline norm

→ image.

autre exp: ADN.

3) Cristallinité & fusion & transit^o vitreuse

pe cristalliser: gde régularité (linéaire ou zig-zag ou hélice)

polyéthylène haute densité (PE hd)

=> fusion. ac température de fusion.

image. PC PC^o

Polymère amorphes.

désordonné = enchevêtrements.

on chauffe: autour d'une T^o : ramolissement
↳ T^o de transit^o vitreuse T_g

$T < T_g$: état vitreux

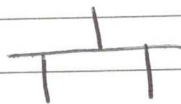
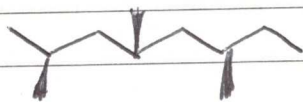
$T > T_g$ état caoutchoutique

=> Pas de température de fusion!

II7 Propriétés thermiques.

1) Influence de la tacticité

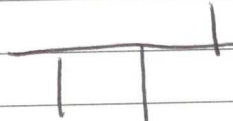
tacticité degré & forme de régularité de la répartition des gp^r substituants par rap à la chaîne aliphatique.



mode
syndiotactiq



isotactique



heterotactique

tx isotacticité: % de mode isotactique

si $> 96\%$ => polym isotactique

hasard total : 25 % isotachig
 25 % syndiotactiques
 50 % hétérotactiques.

polym atactique (et non hétérotactique)

si % $\neq$ on pourra dire tendance ...

atactique : amorphe
 ms stéréorégulier = semi cristallin.

T _g °C.	Isotac	Syntac	Atactiq
PS	97	95	100
PMMA	45	150	100
PP	-35	-35	

2) Influence de la nature chimique.

Flexibilité de la chaîne principale.

→ tableau p 377 PC PC².

liaison H $\propto$ cycle arom = aug de la rigidité $\nearrow$
 $\Rightarrow T_g \nearrow$.

• Les substituants

subs rigides : taille aug $\Rightarrow T_g \nearrow$.

→ tableau p 377

• subs flexible taille $\nearrow T_g \searrow$

→ tableau p 377

• polarité des gpe latéraux : polarité $\nearrow T_g \nearrow$.

→ tableau p 377

• Les liaisons hydrogènes

→ tableau p 377

liaison H : aug l'énergie nécessaire pr mettre en movt les
 seg des chaînes dc $T_g \nearrow$

3) Autres paramètres.

• Masse molaire: $\uparrow = T_g \uparrow$

ex PS. (polystyrène) $\overline{M}_n = 3000 \text{ g.mol}^{-1} \quad T_g = 43^\circ\text{C}$
 $\overline{M}_n = 300\,000 \text{ g.mol}^{-1} \quad T_g = 101^\circ\text{C}$

• Réticulat° : comme liaison H
 $\hookrightarrow T_g \uparrow$

III.7 Propriétés mécaniques. Fontanille

1) Analyse thermodynamique

Deformat° caoutchouc force les seg de chaîne à s'orienter dans la direction de la contrainte ce qui génère un supplém° d'interact° molec $\Rightarrow$ élév° de la T°

Étiremt° $\Rightarrow$ diminu° du nb de conformat° possible des seg
ici on parle d'élasticité d'origine entropique.

1^{er} principe

$$dU = \delta Q + \delta W$$

réversible

$$dU = TdS - p^{\circ}dV + fdl$$

$\leftarrow$ contribut° élastique

$$dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS)$$

$$dG = TdS + fdl - TdS - SdT + VdP$$

$$dG = fdl - SdT + VdP$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,L} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,L} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial L}\right)_{p,T} dL$$

$$\Rightarrow F = \left(\frac{\partial G}{\partial L}\right)_{p,T}$$

$$G = H - TS$$

(parfois appelé
eq d'état des élastomères)

$$F = \left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{p,T}$$

$\leftarrow$ enthalpique $\quad \leftarrow$ contribut° entropique

or indép du volume:

$$\text{donc } F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{PT}$$

En utilisant le modèle de la marche au hasard, on décrit l'état amorphe d'un polymère, sous forme de pelote, on peut dét la valeur d'entropie associée à une déformat°.

- Chaîne polymère de polyéthylène unidim.
N segments de longueurs l ,
chaque seg peut se placer vers la droite ou la gauche.

- Schéma

$$N = N_D + N_G$$

L'extension de la chaîne s'effectue si une longueur nl , i.e. qu'elle occupe n fois la longueur l .

$$\text{ac } n = N_D - N_G$$

$$\text{donc } N_G = N_D - n$$

$$N = N_D + N_D - n$$

$$N_D = \frac{1}{2}(N + n)$$

$$\text{de même } N_G = \frac{1}{2}(N - n)$$

le nb de config microscopiques qui donnent une pelote étendue d'une longueur nl est

$$\Omega_{ne} = \frac{N!}{N_D! N_G!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n) \right]! \left[\frac{1}{2}(N-n) \right]!}$$

On peut dét l'entropie de cette conformat° ac Boltzmann ds le cadre de l'approx de Stirling

configurat° la + probable : $n = 0$ ($\Rightarrow$ autant à dr que gauche)

$$\Delta S = \frac{-1}{2} k N \ln \left[(1+\varnothing)^{1+\varnothing} (1-\varnothing)^{1-\varnothing} \right] \quad (7)$$

avec $\varnothing = \frac{n}{N}$ correspondant à l'étienn^e/contract^o
de la longueur nl.

2) Force de rappel

Les polymères ont en général une robe contrainte-deformati^o de type:

→ Schéma p 378 PCPC²

ou Atkins De Paula (9^{ème} éd) Chap 18 p. 665 fig 18-10

on rappelle: $f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T$

$$= \frac{-T}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T$$

$$= \frac{-T}{Nl} \left(\frac{\partial S}{\partial \varnothing} \right)_T \quad \text{car } n = \varnothing N$$

donc $f = \frac{+kT}{2l} \ln \left(\frac{1+\varnothing}{1-\varnothing} \right)$

Pour $\varnothing \ll 1$ (extension très faible)

$$f \approx \frac{\partial kT}{l} = \frac{n kT}{Nl}$$

Soit une force qui suit la loi de Hooke

$$nl = \underbrace{\left(\frac{Nl^2}{kT} \right)}_{\text{force de rappel}} f$$

module d'Young

(on peut parfois avoir le module d'Young sous forme plus simple)

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\text{contrainte } F/s_0}{\text{allongement relatif } \frac{l-l_0}{l_0}}$$

(8)
On retrouve le comportement type Hooke pour des mat. majoritairement amorphes.

Ds ce modèle, la force de rappel apparaît $\hat{=}$ un simple retour à la conformat° la plus probable.

⑦ Évolut° du module d'élong. en fct de la T° .

p 379 - p 380 PCP*

3) Classifcat° des polymères.

Thermoplastiques

Thermocurcissables

Elastomères (caoutchouc)

Conclusion