

Chimie et physico-chimie des polymères

4^e édition

Michel Fontanille

Professeur émérite à l'université de Bordeaux

Yves Gnanou

Directeur de recherches au CNRS

Jean-Luc Six

Professeur à l'université de Lorraine

DUNOD

Illustration de couverture : © FrankBoston Adobe Stock.com

Mise en page : Nord Compo

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--



© Dunod, 2002, 2010, 2014, 2021
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-81947-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	IX
Chapitre 1 • Introduction	1
1.1 Historique	1
1.2 Quelques définitions	4
1.3 Représentation des polymères	5
1.4 Classification des polymères organiques	6
1.5 Désignation des polymères	8
Chapitre 2 • Cohésion des chaînes macromoléculaires	12
2.1 Interactions moléculaires (rappels)	12
2.2 Énergie de cohésion des polymères	14
Chapitre 3 • Structure moléculaire des polymères	17
3.1 Architecture et dimensionnalité	17
3.2 Enchaînement des unités monomères	19
3.3 Structures configurationnelles	25
3.4 Dispersité et masses molaires moyennes	36
3.5 Réseaux polymères	40
Chapitre 4 • Thermodynamique des systèmes macromoléculaires	46
4.1 Caractères généraux des solutions de polymères	46
4.2 Théorie de Flory-Huggins	47
4.3 Solutions macromoléculaires diluées	60
4.4 Solutions macromoléculaires semi-diluées	71
4.5 Mélanges polymère-polymère	74
Chapitre 5 • Structures conformationnelles et morphologies	81
5.1 Description d'une chaîne polymère désordonnée	81
5.2 Chaînes polymères à conformation régulière	98
5.3 Assemblage de chaînes polymères	107
5.4 Morphologie des systèmes macromoléculaires	111
5.5 Polymères orientés	123
5.6 Polymères cristaux liquides	126
Chapitre 6 • Mesure des masses molaires et méthodes physiques d'étude des conformations et des morphologies	133
6.1 Méthodes colligatives de mesure des masses molaires	133
6.2 Mesure des masses molaires et de la taille des macromolécules...	139

Table des matières

6.3	Spectrométrie de masse appliquée aux polymères	163
6.4	Viscosité des solutions diluées – Mesure des masses molaires par viscosimétrie	165
6.5	Application de la chromatographie d'exclusion stérique à l'étude des masses molaires et de leur distribution	174
6.6	Étude des structures conformationnelles régulières – Principe du cliché de fibre	180
6.7	Mesure du taux de cristallinité (c)	182
6.8	Étude des sphérolites	188
6.9	Mesure de l'orientation des chaînes	190
Chapitre 7 • Polymérisations par étapes (polycondensations et polyadditions)		192
7.1	Caractères généraux des polymérisations par étapes	192
7.2	Polymérisation des monomères bivalents	195
7.3	Polymérisation des monomères de valence moyenne supérieure à deux – « Point de gel »	204
7.4	Cinétique des polymérisations par étapes	210
7.5	Principales réactions utilisées pour les polymérisations par étapes	211
Chapitre 8 • Polymérisations en chaîne		224
8.1	Caractères généraux	224
8.2	Polymérisabilité	225
8.3	Stéréochimie des polymérisations en chaîne	229
8.4	Polymérisations « vivantes » et polymérisations « contrôlées »	230
8.5	Polymérisation radicalaire	234
8.6	Polymérisation anionique	277
8.7	Polymérisation cationique	293
8.8	Polymérisations par coordination	306
Chapitre 9 • Réactivité et modification chimique des polymères		318
9.1	Caractères généraux des réactions sur les polymères	318
9.2	Influence de l'état macromoléculaire sur la réactivité des polymères	319
9.3	Réactions de pontage	325
9.4	Réactions de dégradation des polymères	328
9.5	Éléments de stabilisation des polymères	335
Chapitre 10 • Synthèse macromoléculaire		337
10.1	Introduction	337
10.2	Fonctionnalisation terminale des chaînes (synthèse de précurseurs réactifs)	337
10.3	Copolymères à blocs et greffés	342
10.4	Polymères à topologie complexe	349
Chapitre 11 • Propriétés thermomécaniques des polymères		363
11.1	Caractères généraux	363
11.2	Transition vitreuse	365

11.3	Fusion des polymères semi-cristallins	374
11.4	Cristallisation des polymères cristallisables	377
Chapitre 12 • Propriétés mécaniques générales des polymères		385
12.1	Origine de l'élasticité dans les polymères	385
12.2	Comportement élastique des élastomères	389
12.3	Viscoélasticité des polymères	395
12.4	Propriétés mécaniques à grandes déformations	410
Chapitre 13 • Rhéologie, élaboration et mise en forme des polymères		418
13.1	Dynamique des polymères à l'état fondu	418
13.2	Élaboration des matériaux polymères	427
13.3	Principales techniques de mise en forme des matériaux polymères	433
Chapitre 14 • Polymères naturels et polymères artificiels		442
14.1	Caoutchouc naturel et analogues	442
14.2	Polysaccharides et dérivés	445
14.3	Lignine	453
14.4	Matériaux protéiques	456
Chapitre 15 • Polymères synthétiques monodimensionnels		462
15.1	Polyoléfines	462
15.2	Poly(diènes conjugués)	470
15.3	Polymères vinyliques et assimilés	477
15.4	Polyéthers aliphatiques et analogues	499
15.5	Polycondensats linéaires	502
Chapitre 16 • Polymères synthétiques tridimensionnels		525
16.1	Polyesters saturés (résines glyptal)	525
16.2	Polyesters insaturés (UP)	527
16.3	Phénoplastes (PF)	529
16.4	Aminoplastes	532
16.5	Polyuréthanes (PUR)	535
16.6	Polyépoxydes (EP)	536
16.7	Polysiloxanes (silicones tridimensionnels) (SI)	542
Chapitre 17 • Polymères conducteurs		547
17.1	Polymères conducteurs ioniques	547
17.2	Polymères conducteurs électroniques	550
Chapitre 18 • Recyclage, dépolymérisation et cycle de vie des polymères		562
18.1	Une économie linéaire des polymères qui menace l'environnement	563
18.2	Vers une économie circulaire des polymères	566
18.3	Conclusion	579
Index		581

AVANT-PROPOS

Quand Hermann Staudinger postule en 1920, dans son fameux article¹ « Über Polymerisation », l'existence de composés de masse molaire élevée (supérieure à 5 000 g/mol), constitués d'unités répétitives liées entre elles par des liaisons covalentes, il ne pouvait prévoir l'extraordinaire fécondité et portée de ce nouveau concept. Sur sa lancée, et malgré l'opposition d'éminents collègues, il « forge » pour la première fois en 1922, le terme *makromoleküle* dans son article² consacré à l'hydrogénation du caoutchouc. Dès lors, les bases sont jetées pour que s'écrive, sur ces cent dernières années, une aventure à la fois scientifique, technologique et industrielle hors du commun.

La science des polymères est aujourd'hui arrivée à maturité. Des progrès considérables ont été réalisés au cours du temps sur la sélectivité des réactions de polymérisation, de sorte que l'addition d'une unité monomère par une espèce active peut être répétée des dizaines de milliers de fois, voire des centaines de milliers de fois sans erreur aucune. C'est dire que des catalyseurs robustes et des amorceurs de polymérisation très performants ont été conçus qui permettent d'assurer aujourd'hui les chimio-, régio- et stéréo-sélectivités du processus de croissance des chaînes polymères. La nature ambivalente propre aux polymères, à la fois visqueuse et élastique, leur extraordinaire variété d'organisations (semi-cristallin, amorphe ou cristaux liquides), le rôle spécifique que joue l'entropie tant dans l'élasticité des polymères que dans leur propension à se mélanger ou pas avec d'autres composés, tous ces concepts sont désormais bien compris, décrits et exploités dans d'innombrables applications.

Après Staudinger en 1953, Ziegler et Natta en 1963, Flory en 1974, De Gennes en 1991 et plus récemment McDiarmid, Shirakawa et Heeger en 2000, puis Chauvin, Grubbs and Schrock en 2005 se sont vus décerner des Prix Nobel de Chimie ou de Physique pour leur contribution à l'établissement et à l'application des concepts chimiques et physiques précédemment cités et propres aux polymères.

Ce sont ces concepts fondamentaux qui sont abordés dans cet ouvrage. Ce livre, qui s'adresse aux étudiants en Master, aux élèves-ingénieurs, accessoirement aux chercheurs et à tous ceux qui travaillent dans le domaine des polymères, est construit comme un indispensable *vade-mecum* de la science des polymères : il couvre l'essentiel des concepts de base de la chimie, de la physico-chimie et de la physique des polymères et montre en même temps leur interrelation. Il a été écrit avec le parti pris et cette idée commune aux auteurs, à savoir qu'on ne peut bien comprendre la chimie des polymères et y contribuer, sans maîtriser un minimum de connaissances en physique et en physico-chimie des polymères et *vice-versa*.

S'il a été régulièrement actualisé depuis sa toute première édition pour tenir compte des développements les plus significatifs de la science des polymères, ce manuel de base fait en réalité peu de place aux recherches actuelles. Sur le thème par exemple de la mise en forme des matériaux polymères, les publications du moment portent pour beaucoup d'entre elles sur

1. H. Staudinger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1920, 53, 1073 - 1085.
2. H. Staudinger, J. Fritschi, *Helvetica Chimica Acta*, 1922, 5, 785 - 806.

Avant-propos

l'impression 3D des thermoplastiques. Cet ouvrage a fait le choix de ne pas en parler, mais il donne les informations-clés pour ce type de sujet sur la vitesse de cristallisation et sur les transitions physiques que subissent les polymères.

Quatre aspects-socles sont en fait privilégiés dans ce livre : 1) les différentes stratégies et méthodes de synthèse, 2) la variété des organisations qu'adoptent les polymères et les propriétés physiques qui s'y rapportent, 3) les principales techniques de caractérisation des polymères, 4) les procédés de production et les techniques majeures de mise en forme des polymères.

Cet ouvrage fait aussi délibérément l'impasse sur les applications. Il y en aurait tellement à décrire ! Parce qu'ils sont plus faciles et plus économiques à produire que d'autres catégories de matériaux (verres, métaux, etc.), parce qu'ils peuvent être mis en forme dans toutes les géométries possibles, parce que leurs propriétés peuvent être aisément ajustées en fonction de l'application envisagée, parce qu'ils ont considérablement contribué à alléger les moyens de transport, parce que la plupart d'entre eux sont inertes aux agressions chimiques et biologiques, etc., les polymères sont présents dans pratiquement tous les secteurs de l'activité humaine : emballage, transport, habillement, énergie, santé, logement, etc. Ce don d'ubiquité des matériaux polymères tient aux bénéfices considérables qu'ils apportent aux sociétés humaines dont le confort, l'hygiène, la qualité de vie etc., se sont trouvés grandement améliorés. En tenant compte des textiles ainsi que des thermoplastiques et des thermodurcissables, ce sont plus de 450 millions de tonnes de matériaux polymères qui sont produits chaque année au niveau mondial ; et au rythme actuel il est prévu que cette production soit le double en 2050.

Cet emballement de la production et de l'utilisation des matériaux polymères a malheureusement un coût pour l'environnement. Faute d'avoir mis en place des politiques publiques de récupération et de retraitement des polymères après utilisation, faute d'avoir favorisé la création de filières industrielles de recyclage et de valorisation, nos sociétés se débarrassent de près de 80 % des polymères arrivés en fin de vie dans des décharges ou les déversent dans les rivières et les océans, ce qui constitue une sérieuse menace pour les écosystèmes et la biodiversité. Après plusieurs décennies de recherches consacrées exclusivement à développer des catalyseurs et des matériaux polymères toujours plus robustes et efficaces, à parfaire leurs performances, la science des polymères est aujourd'hui confrontée à d'autres défis scientifiques et technologiques : il s'agit d'inventer des procédés de recyclage viables économiquement, de concevoir des catalyseurs capables de dépolymériser les polymères après usage et donc de promouvoir une économie véritablement circulaire des polymères. Le chapitre 18 de cette quatrième réédition est consacré à ces questions et donne à cet égard quelques clés de compréhension.

Michel Fontanille

Yves Gnanou

Jean-Luc Six

mh.fontanille@free.fr

ygnanou@gmail.com

jean-luc.six@univ-lorraine.fr

INTRODUCTION

1.1 HISTORIQUE

Le terme polymère est très ancien puisque, dès 1866, M. Berthelot mentionnait que « *le styrolène (aujourd'hui appelé styrène), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux* ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable mais de nombreuses transformations de polymères naturels étaient déjà reconnues pour leurs apports dans le domaine industriel (en 1833 H. Braconnot décrivait la nitration de la cellulose. En 1839, C. Goodyear découvrait la vulcanisation qui permettait de transformer le caoutchouc naturel collant en un caoutchouc utilisé dans l'industrie pneumatique). Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de H. Staudinger (prix Nobel 1953), pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée.

Entre-temps, et alors que les polymères naturels avaient depuis toujours été utilisés par l'Homme, les polymères artificiels et synthétiques avaient conquis leur droit de cité ; ils étaient employés comme produits de remplacement de substances rares ou coûteuses (celluloïd pour le remplacement de l'ivoire, soie artificielle...) ou comme nouveaux matériaux présentant des propriétés intéressantes susceptibles d'engendrer de nouvelles applications industrielles (ébonite, bakélite...).

La variété des polymères synthétiques découverts par H. Staudinger est impressionnante et nombre de matériaux polymères couramment utilisés de nos jours ont été préparés pour la première fois par ce chercheur talentueux. Ses travaux n'ont pas tardé à retenir l'attention des chercheurs et industriels de la chimie et, dès 1933, la firme ICI, au Royaume-Uni, a pu obtenir un polyéthylène (dit « basse densité ») dont la production mondiale annuelle est encore de plusieurs dizaines de millions de tonnes. Peu de temps après, et après quelques désillusions dans le domaine des polyesters aliphatiques, des chercheurs de la firme Du Pont de Nemours conduits par W. Carothers découvraient les polyamides en 1938 (baptisés du nom de nylons) et démontraient que les chimistes polyméristes étaient capables d'inventer des matériaux de caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matériaux naturels.

À la fin de la Seconde Guerre mondiale, les polymères avaient montré leur capacité à se substituer à de nombreux matériaux traditionnels, mais n'avaient cependant pas réussi à se défaire d'une réputation de médiocre qualité des objets qu'ils servaient à fabriquer. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels, ont progressivement abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères ont maintenant pénétré les différents aspects des technologies les plus avancées.

Quelques noms de chercheurs, retenus par les jurés du prix Nobel, sont restés célèbres : outre H. Staudinger, on peut citer K. Ziegler et G. Natta, P. J. Flory ainsi que A. G. McDiarmid, H. Shirakawa, A. J. Heeger et enfin, plus récemment, Y. Chauvin, R. H. Grubbs et R. R. Schrock.

Les Français ne peuvent pas ignorer les patronymes du physicien Pierre-Gilles de Gennes, dont les polymères n'ont pas été le seul centre d'intérêt mais dont une partie de la notoriété est due aux travaux qu'il a réalisés dans ce domaine, et du brillant chimiste Jean-Marie Lehn, père de la chimie supramoléculaire. Très nombreux sont les chercheurs dont le nom n'est connu que des seuls spécialistes mais qui ont apporté leur pierre à l'édifice de la science des polymères. Celle-ci est fortement soutenue par l'industrie car l'importance économique de ces matériaux est telle qu'elle surpasse celle de tous les autres secteurs de l'industrie chimique. Les polymères sont partout ; ils sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et il n'est plus question de les ignorer. Avec l'amélioration de leurs propriétés, ils ont perdu leur mauvaise réputation et, plus que jamais, on peut dire : « *Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications* ».

Dans le tableau 1.1 sont sélectionnées quelques dates importantes qui ont jalonné la progression d'un domaine en pleine expansion ; parmi elles, beaucoup correspondent à la découverte de nouveaux matériaux, suivie de leur développement. Il est important de ne pas oublier l'effort de recherche réalisé en amont de ces succès industriels ainsi que le très remarquable accroissement des connaissances qu'il a provoqué.

Tableau 1.1 – Grandes dates de l'histoire des polymères

1833 : H. Braconnot décrit la nitrocellulose, premier polymère « artificiel ».
1838 : A. Payen réussit à extraire du bois un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ auquel il donne le nom de cellulose.
1839 : C. Goodyear met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1866 : M. Berthelot découvre que « le styrolène, chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».
1883 : H. de Chardonnet obtient une « soie artificielle » par filage d'un collodion à base de nitrocellulose.
1907 : A. Hofmann réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
1910 : L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formaldéhyde-phénol sont produits sous le nom de « bakélite ».
1920 : H. Staudinger (Prix Nobel 1953) introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1925 : Th. Svedberg apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928 : K. Meyer et H. Mark relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
1933 : E. Fawcett et R. Gibson, ingénieurs de ICI (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938 : W. Carothers (Du Pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylons »).
1942 : P. Flory (Prix Nobel 1974) et M. Huggins proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1943 : O. Bayer synthétise les premiers polyuréthanes.
1947 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
1953 : F. Crick, M. Wilkins et J. Watson (Prix Nobel de Médecine 1962) identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie aux rayons X.

1953 : K. Ziegler (Prix Nobel 1963) découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954 : G. Natta (Prix Nobel 1963) obtient et identifie le polypropène isotactique.
1955 : M. Williams, R. Landel et J. Ferry proposent une relation (équation WLF) entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse.
1956 : M. Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes » à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
1957 : A. Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959 : J. Moore met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.
1970-1980 : P.-G. de Gennes (Prix Nobel 1991) formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu.
1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.
1980 : W. Kaminsky et H. Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.
1982 : Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée par O. Webster, découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le départ à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1982 : T. Otsu introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires.
1984 : Prix Nobel de chimie à R. B. Merrifield qui décrit la synthèse de peptides à l'aide de supports solides polymères.
1986 : D. Tomalia réalise la synthèse des premiers dendrimères.
1987 : Prix Nobel de chimie à D. J. Cram, Ch. Pedersen et J.-M. Lehn pour leurs travaux innovants en chimie supramoléculaire.
1992 : D. Tirrell synthétise le premier polymère parfaitement isomoléculaire par ingénierie génétique.
1993 : M.K. Georges décrit pour la première fois la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène par un nitroxyde.
1994 : M. Sawamoto et K. Matyjaszewski mettent au point, simultanément et indépendamment, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
1998 : E. Rizzardo, en collaboration avec la société DuPont, développe la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation.
2000 : Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. McDiarmid sont récompensés par le Prix Nobel de Chimie.
2002 : Prix Nobel de chimie à K. Tanaka et J. B. Fenn pour le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de macromolécules biologiques.
2005 : Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock reçoivent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application à la préparation de nouveaux polymères.
2011 : L. Leibler décrit une nouvelle classe de matériaux polymères, appelés « vitrimères », se situant entre les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les vitrimères sont des polymères réticulés à nœuds de réticulation dynamiques, ce qui rend aisée leur mise en forme.

1.2 Quelques définitions

Qu'appelle-t-on *polymère* ? Un matériau polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'*unités*. Ces macromolécules sont également appelées *chaînes macromoléculaires* ou *chaînes polymères*. Les chaînes macromoléculaires ainsi définies ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples ; il en résulte, pour le matériau polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux.

Remarques

a) Les termes « polymère » et « macromolécule » sont souvent confondus. Certains spécialistes réservent préférentiellement le terme « macromolécule » aux composés d'origine biologique souvent plus complexes, dans leur structure moléculaire, que les polymères synthétiques. Pour notre part, nous utiliserons indifféremment les deux termes.

b) Les termes « monomère » et « polymère » sont, à la fois, adjectifs et substantifs.

c) Attention à ne pas confondre les notions de « unité monomère » et « unité/motif de répétition ».

L'*unité* ou le *motif de répétition* est constitué du plus petit groupe d'atomes qu'il est nécessaire de répéter pour écrire la totalité de la chaîne polymère.

L'unité monomère est quant à elle le plus grand groupe d'atomes à répéter, généré par une seule molécule de monomère. Des exemples sont donnés dans le tableau 1.2.

Le nombre d'unités monomères dans une chaîne polymère est appelé le *degré de polymérisation* ; il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. L'assemblage, au sein d'une chaîne macromoléculaire, d'un petit nombre d'unités monomères, est appelé *séquence* et les premiers termes de la série des séquences sont désignés par *diade*, *triade*, *tétrade*, *pentade*, etc. Les chaînes constituées d'un petit nombre d'unités monomères sont appelées *oligomères* ; typiquement, les degrés de polymérisation des oligomères varient de 2 à quelques dizaines.

Remarque

Le symbole recommandé par l'IUPAC pour désigner le nombre moyen en nombre d'unités monomères est \overline{X}_n (*degré de polymérisation moyen en nombre*).

Les polymères synthétiques sont issus de réactions dites de *polymérisation*, qui transforment des molécules simples appelées monomères en un assemblage covalent d'unités monomères appelé polymère. Lorsqu'un polymère est issu de la polymérisation de plusieurs monomères (désignés dans ce cas par *comonomères*) de structure moléculaire différente, on le désigne par le terme *copolymère*.

L'assemblage covalent des unités monomères peut faire intervenir un nombre variable de liaisons ; ce nombre est appelé valence, terme préférable à celui de fonctionnalité dont l'utilisation peut prêter à confusion. Les unités monomères peuvent donc être mono-, di-, tri- ou tétravalentes et les molécules monomères dont elles sont issues sont elles aussi qualifiées de mono-, di-, tri- ou tétravalentes. La valence moyenne des unités monomères d'un système macromoléculaire détermine sa dimensionnalité (voir § 1.4.3).

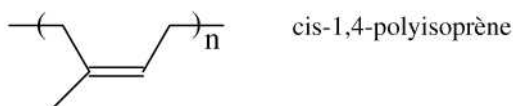
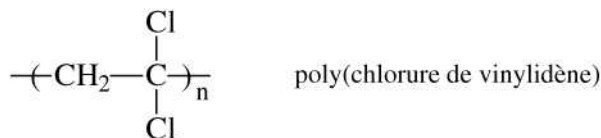
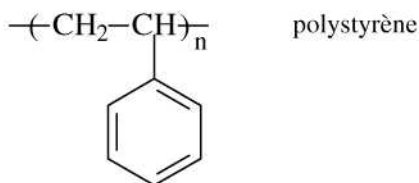
Remarque

Le terme valence, appliqué aux molécules monomères ou bien aux unités monomères, est proposé par analogie avec la valence des atomes qui correspond au nombre d'orbitales mises en jeu dans les liaisons. La valence d'une unité monomère correspond ainsi au nombre de liaisons covalentes qu'elle établit avec les unités monomères voisines pour produire une chaîne macromoléculaire.

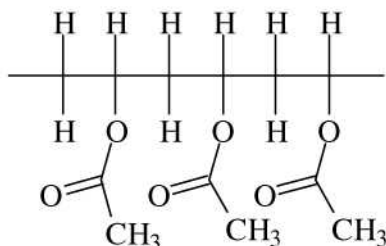
1.3 Représentation des polymères

Quel que soit le niveau de structure auquel on s'adresse (voir § 3), on peut avoir à sa disposition une représentation adaptée. Pour figurer le simple état macromoléculaire, une ligne continue, telle celle dessinée sur la figure 1.1 pour représenter un polymère linéaire, est suffisante ; pour des architectures plus complexes, on peut aussi utiliser ce mode de représentation (figures 1.3 et 3.2).

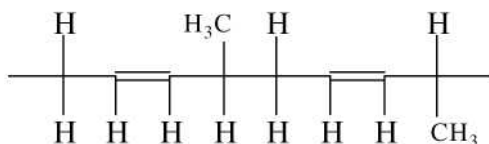
Lorsque la structure chimique du composé macromoléculaire est concernée, il est nécessaire de représenter la chaîne macromoléculaire par un motif (unité) de répétition mis entre parenthèses et affecté de l'indice n , qui est le nombre de motifs de répétition contenus dans la chaîne. Lorsque le motif de répétition est identique à l'unité monomère (voir tableau 1.2), alors n correspond également au degré de polymérisation moyen (\bar{X}_n). Cette représentation revient à négliger les extrémités des chaînes, obligatoirement différentes, ainsi que les éventuelles imperfections de la structure moléculaire des enchaînements (voir § 3.2). Les trois exemples suivants utilisent les conventions habituelles de la chimie organique :



Pour mettre en évidence une propriété structurale configurationnelle, on fait souvent appel aux représentations de Fischer, classiquement utilisées en chimie organique, avec rotation de $\pi/2$ de la droite figurant la chaîne principale. Cependant, avec les polymères, ce sont les configurations relatives des unités monomères qui sont généralement considérées, ce qui implique que plusieurs de ces unités soient représentées. Les deux exemples ci-après prennent en compte ces conventions :

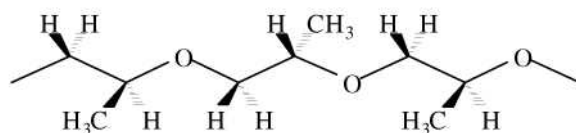


Séquence de trois unités monomères successives (triade) de poly(acétate de vinyle) présentant la même configuration.



Séquence de deux unités monomères successives (diade)
de cis-1,4-polybutadiène, présentant des chiralités opposées
et des configurations géométriques identiques.

On peut également utiliser les représentations de Cram, dont un exemple est donné ci-après :



Triade [S][S][S] de poly(oxyde de propylène).

1.4 Classification des polymères organiques

1.4.1 Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- les **polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;
- les **polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;
- les **polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage.

1.4.2 Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- les **polymères de grande diffusion** (encore appelés **polymères de commodité**), dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable ;
- les **polymères techniques** ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications. Les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;

- les **polymères spéciaux** (ou **polymères de fonction**) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, biocompatibles/biodégradables, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes ; un choix a été fait dans le cadre de cet ouvrage, qui veut être une proposition.

1.4.3 Selon leur architecture

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- celle des polymères **monodimensionnels**, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1.1). Un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme *dispersité* (\mathfrak{D}) ;

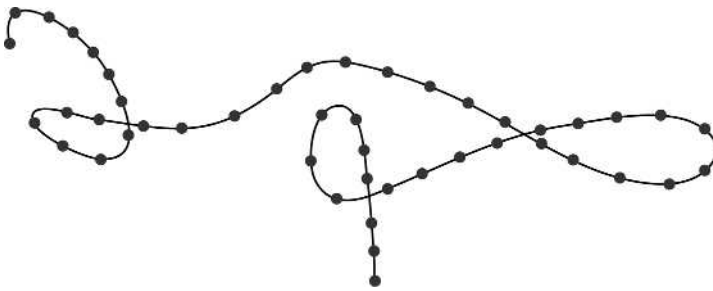


Figure 1.1 - Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

- celle des polymères **bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...). Dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure 1.2) ;

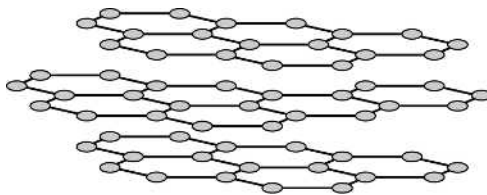


Figure 1.2 - Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.

- celle des polymères **tridimensionnels**, naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux. Ils peuvent aussi être obtenus par la **réticulation** (formation d'un *réseau tridimensionnel* ou *polymère réticulé*), par voie physique ou chimique, de polymères monodimensionnels. Leur dimension moléculaire est élevée.

laire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté comme sur la figure 1.3.

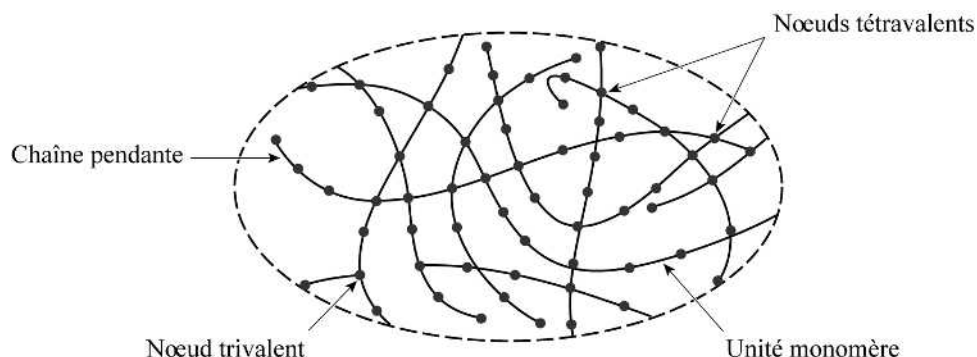


Figure 1.3 - Représentation schématique d'un fragment de polymère tridimensionnel.

Cette dernière classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des matériaux polymères, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par l'architecture de leurs chaînes. Pour bien le souligner, les monographies des familles des polymères synthétiques correspondants, seront présentées dans deux chapitres différents.

Remarque

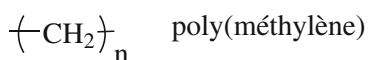
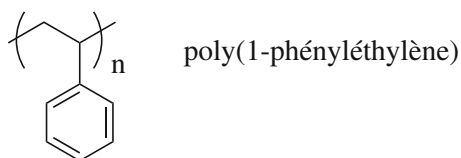
Indépendamment de leur architecture, les polymères synthétiques peuvent être séparés, selon leur structure moléculaire, en homopolymères et en copolymères (voir § 3.2).

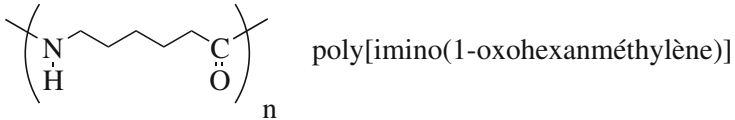
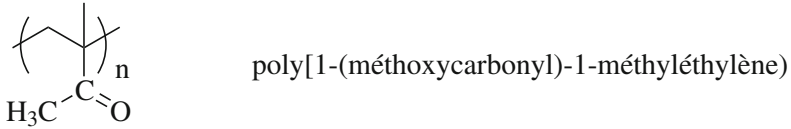
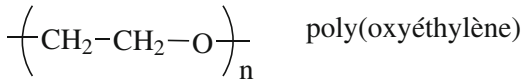
1.5 Désignation des polymères

Il existe trois façons de procéder, toutes trois couramment utilisées. Certaines revues scientifiques imposent l'emploi de la nomenclature officielle alors que les milieux industriels préfèrent utiliser les sigles, plus simples mais plus ambigus dans leur mise en œuvre.

1.5.1 Nomenclature officielle

Elle suit les recommandations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) et consiste à désigner l'unité monomère selon les règles de nomenclature en vigueur pour la chimie organique et, après mise entre parenthèses, à faire précéder ce nom du préfixe « poly ». Par exemple :

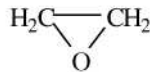




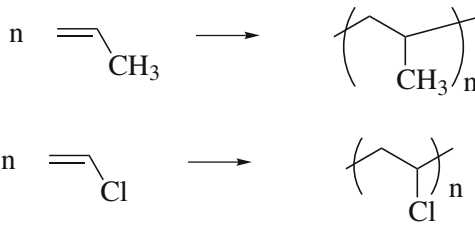
Cette méthode est fondée sur la structure du polymère, quelle que soit la voie suivie pour l'obtenir.

1.5.2 Désignation selon le nom du monomère

Elle est la plus fréquemment utilisée et se réfère à la méthode mise en œuvre pour obtenir le polymère. Ainsi, le poly(oxyde d'éthylène), $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n-$, est issu de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène :



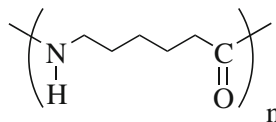
Le polyéthylène $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n-$ est obtenu par polymérisation de l'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (qui devrait être appelé *éthène* selon les règles actuelles de nomenclature IUPAC). Le polypropylène et le poly(chlorure de vinyle) résultent respectivement de la polymérisation du propylène (*propène*) et du chlorure de vinyle :



Remarques

a) Lorsque le nom du monomère est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de « poly ». On écrit donc poly(acétate de vinyle) (voir tableau 1.2) ou polystyrène. L'utilisation de poly(styrène) n'est donc pas correcte.

b) Un même polymère peut avoir plusieurs noms s'il existe plusieurs méthodes pour le synthétiser. Ainsi, le polyamide ci-dessous,



dont le sigle est PA-6, peut s'appeler poly(ϵ -caprolactame) ou poly(ϵ -capramide) selon qu'il est obtenu par polymérisation en chaîne de l' ϵ -caprolactame ou par polycondensation sur lui-même de l'acide 6-aminocaproïque.

c) Les polymères naturels possèdent chacun un nom qui leur est propre : cellulose, kératine, lignine...

1.5.3 Désignation par sigles

Pour les polymères les plus courants, une troisième méthode, utilisant des sigles, est fréquemment utilisée. Ceux-ci pourront désigner :

- soit un polymère bien particulier :
 - PVC pour le poly(chlorure de vinyle),
 - PS pour le polystyrène, etc. ;
- soit une famille de polymères :
 - PUR pour les polyuréthanes,
 - UP pour les polyesters insaturés, etc.

Les sigles peuvent aussi servir à faire ressortir une particularité structurale. Ainsi, UHMWPE désigne un polyéthylène de masse molaire ultra-élevée, alors que le polyéthylène « générique » est simplement désigné par PE. PPI désigne quant à lui le polypropylène isotactique.

D'autres exemples de ces différentes désignations seront donnés ultérieurement, en particulier dans le chapitre 3 qui traite de la structure moléculaire des polymères, mais le tableau 1.2 regroupe, d'ores et déjà, les trois types d'appellation pour quelques polymères importants et/ou significatifs.

Remarques

- Les sigles NR et BR, qui désignent respectivement le polyisoprène naturel et le polybutadiène, correspondent respectivement à l'abréviation de *natural rubber* (caoutchouc naturel) et à celle de *butadiene rubber* (caoutchouc de butadiène).
- En général, les chaînes des polydiènes synthétiques contiennent des proportions variables de motifs de type 1,2 et 1,4 et 3,4.
- Les désignations des polymères autres que les homopolymères linéaires font l'objet de règles particulières. Certaines d'entre elles seront données au moment de la présentation de la structure correspondante.

Tableau 1.2 - Désignations de quelques polymères de base.

Monomère(s) employé(s)	Structure de l'unité monomère ^{a)}	Désignation IUPAC	Désignation courante	Sigle
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Ethylène		poly(méthylène)	polyéthylène	PE
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Propylène		poly(1-méthyléthylène)	polypropylène	PP
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ Acrylonitrile		poly(1-cyanoéthylène)	polyacrylonitrile	PAN
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Ethylène glycol		poly(oxyéthylène oxytéréphtaloyle)	poly(téréphtalate d'éthylène)	PET
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ Acide téréphtalique				
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ Formaldéhyde		poly(oxy-méthylène)	polyformaldéhyde	POM
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Acétate de vinyle		poly(1-acétoxyéthylène)	poly(acétate de vinyle)	PVAc

Monomère(s) employé(s)	Structure de l'unité monomère ^{a)}	Désignation IUPAC	Désignation courante	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Styène		poly(1-phényléthylène)	polystyrène	PS
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Méthacrylate de méthyle		poly(1-(méthoxy-carbonyl) 1-méthyléthylène)	Poly(méthacrylate de méthyle)	PMMA
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Chlorure de vinyle		poly(1-chloroéthylène)	Poly(chlorure de vinyle)	PVC
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ Tétrafluoroéthylène	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$	poly(difluorométhylène)	polytétrafluoroéthylène	PTFE
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \\ \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \end{array}$ Hexaméthylènediamine Acide adipique		poly[imino (1,6-dioxohexaméthylène)iminohexaméthylène]	polyhexaméthylène-adipamide	PA-6,6
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ Isoprène		poly(1-méthylbut-1-énylène)	1,4-cis-polyisoprène	NR
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ Isobutène		poly(1,1-diméthyléthylène)	polyisobutène	PIB
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH}_2 \end{array}$ Butadiène		poly(1-vinyléthylène)	1,2-polybutadiène	BR
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH}_2 \end{array}$ Butadiène		poly(buténylène)	1,4-cis-polybutadiène	BR

a) Le motif de répétition correspond à l'unité monomère sauf pour les cases grisées où le motif de répétition est représenté. Dans ces cas, deux unités monomères différentes, issues des deux comonomères employés, constituent le motif de répétition.

Bibliographie

BANDRUP J., IMMERGUT E.H., GRULKE E.A. – *Polymer Handbook*. 4^e édition, 2 vol., Wiley, New York (2003).

BERTHELOT M., *Traité élémentaire de chimie organique*. Tome 1 (1886).

BRACONNOT H., *Ueber einige Eigenschaften der Salpetersäure*, Justus Liebigs Ann. Chem. 7, pp. 242-245 (1833).

GOODYEAR C., *Gum-elastic and its varieties with a detailed account of its applications and uses and of the discovery of vulcanization*. New Haven (1855).

<https://www.nobelprize.org/prizes/>.

IUPAC RECOMMENDATIONS, *Glossary of class names of polymers based on chemical structure and molecular architecture*, Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 6, pp. 1131–1186 (2009).

MATYJASZEWSKI K., Möller M. – *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 10 vol., Elsevier Science (2012).

METANOMSKI W.V. – *Compendium of Macromolecular Nomenclature*. Blackwell Sci. Publ., Oxford (1991).

2

COHÉSION DES CHAÎNES MACROMOLÉCULAIRES

La plupart des propriétés des matériaux polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à la cohésion des chaînes macromoléculaires qui les composent. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires présents dans ces chaînes.

Considérées individuellement, ces interactions ne sont pas plus énergétiques que celles qui se développent dans les systèmes moléculaires simples et sont de plus faible intensité qu'une liaison covalente polarisée. Mais, dans les assemblages de chaînes polymères, la multiplicité des groupements interactifs et les forces qu'ils engendrent par leur répétition le long d'une même chaîne correspondent à des énergies cohésives considérables, responsables des propriétés mécaniques particulières des matériaux polymères qui en sont issus.

2.1 INTERACTIONS MOLÉCULAIRES (RAPPELS)

Trois types d'interactions peuvent être responsables de la cohésion des chaînes macromoléculaires.

2.1.1 Interactions de van der Waals

Ce sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différentes origines. Les *forces de Keesom* correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents. L'énergie de l'interaction (ϵ_K) est donnée par la relation

$$\epsilon_K = -\frac{2\mu^4}{3RT}r^{-6}$$

dans laquelle μ est le moment dipolaire du groupement moléculaire polarisé, r la distance interdipolaire, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels les poly(acrylate d'alkyle)s, les esters cellulosiques, etc. L'énergie de cohésion correspondante varie de $\sim 0,5$ à $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La figure 2.1 schématise une telle interaction dans un polyester :

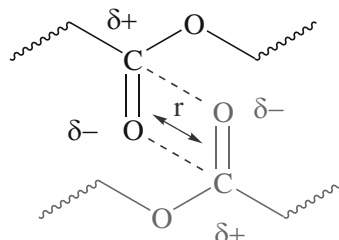


Figure 2.1 - Interaction de Keesom dans un polyester linéaire.

Les *forces de Debye* (ou *forces d'induction*) correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin. L'énergie de ces forces est donnée par

$$\epsilon_D = -2\alpha\mu^4 r^{-6}$$

où α représente la polarisabilité du groupement moléculaire polarisable. L'énergie de cohésion correspondante varie de 0,02 à 0,5 kJ mol⁻¹. La figure 2.2 donne un exemple d'une telle interaction.

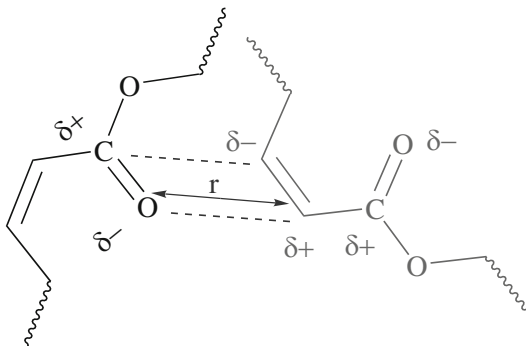


Figure 2.2 - Interaction de Debye dans un polyester insaturé.

Les *forces de London* (ou *forces de dispersion*) résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. L'énergie développée entre deux dipôles instantanés est donnée par

$$\epsilon_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) r^{-6}$$

où α_1 et α_2 représentent les polarisabilités des groupements interactifs et I_1 et I_2 les énergies d'ionisation correspondantes. Ces forces sont plus énergétiques que les précédentes (0,5 à 30 kJ.mol⁻¹) et interviennent dans toutes les chaînes macromoléculaires, en particulier celles qui ne possèdent pas de groupements polaires (polyéthylène, polybutadiène...).

Quel qu'en soit le type, on remarque que l'énergie des interactions de van der Waals est toujours proportionnelle à r^{-6} , ce qui permet d'expliquer l'influence majeure des arrangements intra- et intermacromoléculaires sur la cohésion des chaînes polymères.

2.1.2 Liaisons hydrogène (liaisons H)

Les liaisons hydrogène se différencient des interactions de van der Waals par leur intensité. On peut leur attribuer une origine électrostatique ou ionique et même, dans certains cas, covalente. Elles se développent entre un atome d'hydrogène lié à un atome d'un élément fortement électro-négatif (F, O ou N) et un autre atome fortement électro-négatif (O, N, F... et parfois Cl).



(A et B sont des éléments fortement électro-négatifs)

Quelle qu'en soit l'origine, ces liaisons H représentent une énergie qui peut varier de 5 à 40 kJ.mol⁻¹, valeur élevée trouvant sa cause dans la forte polarité des liaisons mises en jeu et la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet son rapprochement des groupes interactifs. Les liaisons H induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères qui

les contiennent. De telles interactions se développent naturellement dans les protéines dont le chimiste a copié la nature lorsqu'il a synthétisé les polyamides (figure 2.3). L'existence de ces liaisons H permet aussi d'expliquer la grande ténacité des fibres à base de cellulose ainsi que leur hydrophilie élevée malgré leur insolubilité dans l'eau.

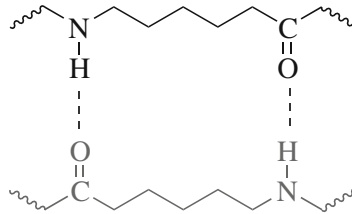


Figure 2.3 - Liaisons hydrogène dans le polycaprolactame (PA-6).

2.1.3 Liaisons ioniques

Les liaisons de ce type sont parfois créées pour accroître la cohésion des chaînes polymères. Ceux-ci sont alors appelés *ionomères*. Lorsque les anions (carboxylates, sulfonates...) sont associés à des cations monovalents, ils génèrent des paires d'ions qui s'assemblent en agrégats, conduisant ainsi à une réticulation physique des systèmes macromoléculaires. Lorsque ces anions sont associés à des cations bivalents (Ca^{++} , Zn^{++} ...), ces derniers forment, en plus des agrégats, des ponts entre les chaînes. Par exemple, l'acide acrylique peut être copolymérisé avec un ester (méth)acrylique pour donner, après traitement par un sel de zinc, un pontage ionique entre les chaînes (figure 2.4).

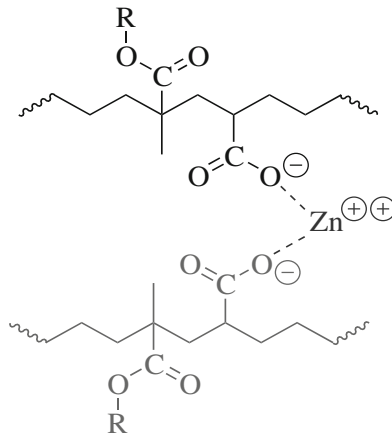


Figure 2.4 - Liaisons ioniques dans un copolymère (méth)acrylique portant des groupements carboxylate de zinc.

2.2 ÉNERGIE DE COHÉSION DES POLYMÈRES

De nombreuses propriétés physiques et mécaniques de la matière à l'état condensé sont déterminées par l'intensité des interactions moléculaires qu'elle développe en son sein. Pour connaître quantitativement leur influence, on a été conduit à définir la notion d'*énergie cohésive*.

Pour un liquide, l'énergie cohésive molaire (E_{co}) peut être définie comme l'énergie molaire nécessaire à la rupture de toutes les interactions moléculaires et il est possible de la relier à la chaleur d'évaporation ΔH_{vap} par

$$E_{co} = \Delta H_{vap} - RT$$

où RT correspond au travail des forces de pression.

La qualité des interactions moléculaires est évaluée au moyen de la *cohésion spécifique* ou *densité d'énergie cohésive* (e)

$$e = E_{co}/V$$

$$(V = \text{volume molaire en cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

ou bien encore par le paramètre de solubilité δ (théorie de Hildebrand) :

$$\delta = (E_{co}/V)^{1/2} = e^{1/2}$$

Pour les composés simples, E_{co} peut être calculée soit à partir de la chaleur d'évaporation, soit au moyen de la variation de tension de vapeur avec la température. Pour les composés macromoléculaires, la volatilité est négligeable et le passage à l'état gazeux par élévation de la température ne pourrait résulter que d'une dégradation par rupture des liaisons covalentes et formation de petites molécules. La mesure de E_{co} nécessite donc l'utilisation de méthodes indirectes : comparaison des gonflements ou dissolution dans des liquides de paramètre de solubilité connu.

Si on admet que l'énergie de cohésion est une grandeur additive, E_{co} est égale à la somme des contributions des différents groupements constitutifs de l'unité monomère. Connaissant l'énergie de cohésion due à chaque groupement, il devrait ainsi être possible de calculer E_{co} . En réalité, on a pu montrer que ce ne sont pas les énergies de cohésion molaires qui sont additives, mais la *constante d'attraction molaire* (F) donnée par la relation

$$F = (E_{co}V)^{1/2}_{(298^\circ\text{K})}$$

Par exemple,

$$F_{CH_2} = 263 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{3/2}$$

$$F_{C=O} = 526 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{3/2}$$

$$F_{C=N} = 708 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{3/2}, \text{ etc.}$$

On peut alors en déduire E_{co} pour un polymère de structure moléculaire connue, et comparer les valeurs obtenues à celles déterminées expérimentalement (tableau 2.1).


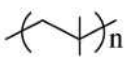
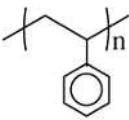
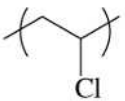
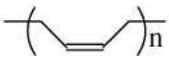
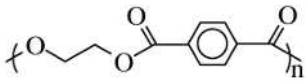
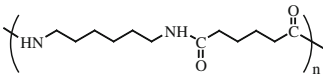
Les polymères qui possèdent une faible densité d'énergie cohésive sont utilisables sous forme d'élastomères, à la condition qu'ils soient *vulcanisables* et non-cristallins en absence de contrainte : polyalcadiènes, caoutchoucs EPDM, polyisobutène, polysiloxanes...

Les matériaux ayant une cohésion un peu supérieure, peuvent être utilisés comme matières thermoplastiques [polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle), poly(chlorure de vinyle)...].

Enfin, les polymères dont la cohésion est très élevée peuvent être utilisés comme polymères techniques ou pour la fabrication de fibres textiles pour lesquelles les propriétés mécaniques doivent être excellentes afin de garantir une *ténacité* élevée (polyamides, polyacrylonitrile, cellulose...).

La cohésion entre chaînes macromoléculaires détermine aussi la capacité d'un polymère à se dissoudre dans un solvant de cohésion donnée. Le passage en solution d'un matériau polymère correspond au remplacement des interactions entre les motifs constitutifs des unités monomères, par des interactions entre le polymère et le solvant (voir § 4).

Tableau 2.1 - Énergie cohésive molaire de quelques grands polymères

Polymère	Formule	V (cm ³ mol ⁻¹)	δ_{exp} (J ^{1/2} cm ^{3/2})	E _{co} (J.mol ⁻¹) (calcul à partir de δ)	E _{co} (J.mol ⁻¹) (calcul à partir de F)
Polyéthylène		33,0	16,5	9 000	8 500
Polyisobutène		66,8	16,3	17 800	18 200
Polystyrène		98,0	18,2	32 000	36 000
Poly(chlorure de vinyle)		45,2	21,3	19 300	17 800
1,4-cis-polybutadiène		60,7	17,1	17 500	17 600
Poly(téréphtalate d'éthylène)		143,2	20,5	62 000	60 500
Poly(hexaméthylène adipamide)		208,3	28,0	161 000	150 000

Bibliographie

- VAN KREVELEN D.W. – *Properties of Polymers*. 3^e édition, Elsevier, Amsterdam (1990).
- BANDRUP J., IMMERGUT E.H., GRULKE E.A. – *Polymer Handbook*. 4^e Ed., 2 vol., Wiley, New York (2003).
- BARTON A.F.M. – *Handbook of solubility parameters and Other Cohesion Parameters*. 2^e édition, CRC Press, Boca Raton (Fla) (1991).
- BICERANO J. – *Prediction of Polymer Properties*. 3^e Ed., Marcel Dekker, New York (2002).
- MARK J.E (ed.), *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press Inc. (1999).

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES POLYMÈRES

3

Les **polymères organiques** font l'objet d'une attention particulière dans ce manuel, mais il n'existe pas de frontière bien définie entre polymères organiques et polymères inorganiques. La nature des atomes qui les constituent n'influence que relativement peu les propriétés de base des polymères, lesquelles sont étroitement dépendantes de l'état macromoléculaire de ces substances.

Le terme « **structure** » recouvre des sens bien différents quand il s'agit de polymères. Il peut se rapporter à l'enchaînement des atomes, à celui des unités monomères, à la chaîne dans son ensemble ou encore à un ensemble plus ou moins grand de chaînes. Il est donc nécessaire de proposer une dénomination spécifique pour chacun de ces niveaux de structure. Par ailleurs, en raison des méthodes couramment utilisées pour les produire, les polymères synthétiques ne peuvent pas prétendre à la perfection. Aussi, que ce soit au niveau moléculaire ou aux niveaux supérieurs, des irrégularités existent. Celles-ci influencent la plupart des propriétés des matériaux résultants, au *prorata* de l'occurrence de ces défauts.

3.1 ARCHITECTURE ET DIMENSIONNALITÉ

Dans un souci de simplification, une chaîne polymère est fréquemment représentée par une ligne continue désordonnée qui pourrait s'apparenter à un ver dont les anneaux correspondraient aux unités monomères successives (figure 3.1).

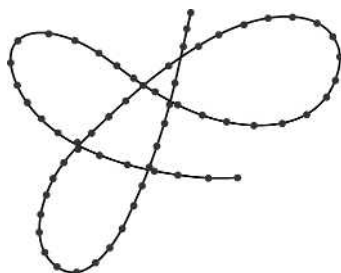


Figure 3.1 - Structure vermiculaire d'un polymère linéaire.

La chaîne ainsi figurée comporte deux extrémités et le polymère est dit *linéaire* ou *monodimensionnel*. Sa masse molaire, qui donne une évaluation de la taille de la chaîne macromoléculaire, présente une valeur finie. On rattache à cette catégorie tous les polymères qui ont une dimension finie et ce, quelle que soit leur *topologie* (ou *architecture*) : polymères ramifiés, en étoile, en peigne, en échelle, macrocycliques (figure 3.2).

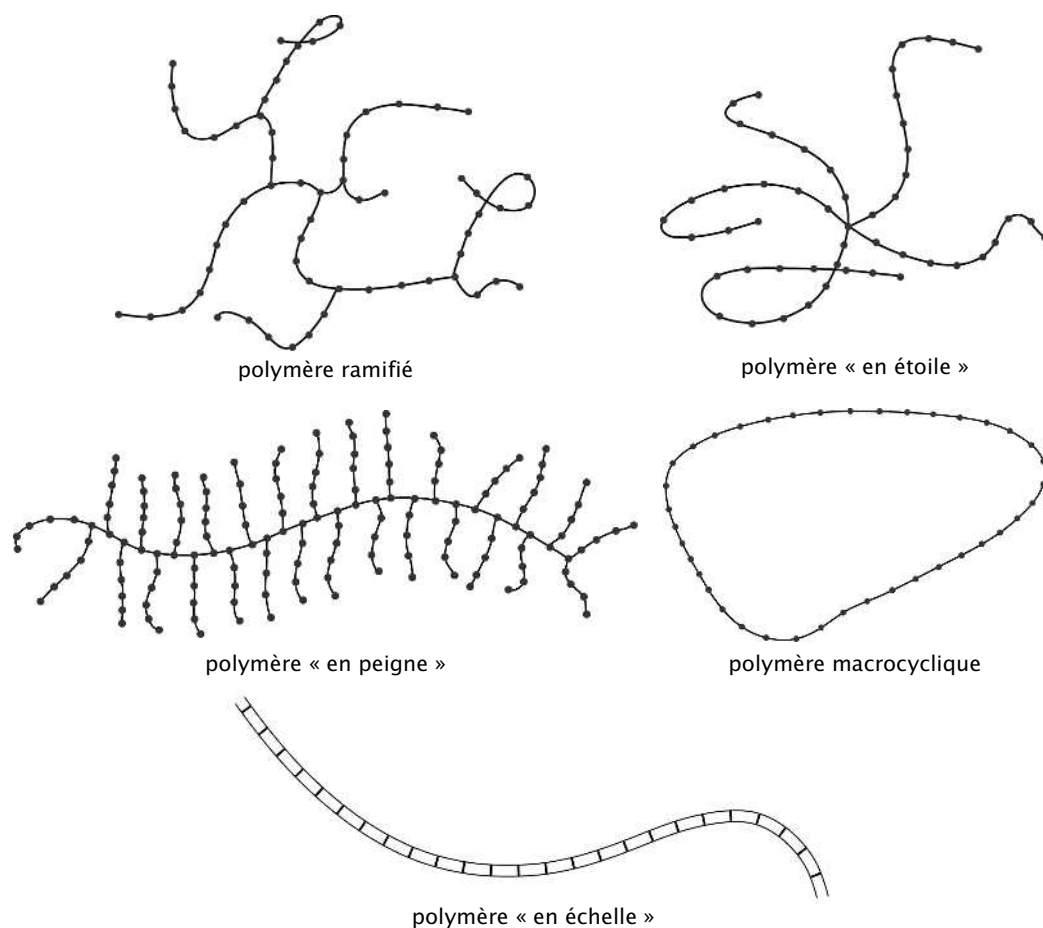


Figure 3.2 - Représentation schématique de différentes architectures macromoléculaires.

Une autre manière de considérer la dimensionnalité d'une chaîne macromoléculaire consiste à attribuer à chaque unité monomère une *valence*, laquelle correspond au nombre de liaisons covalentes qu'elle établit avec les unités monomères voisines. On peut ainsi définir la *valence moyenne* (\bar{v}) d'un système par

$$\bar{v} = \frac{\sum_i n_i v_i}{\sum_i n_i}$$

relation dans laquelle n_i est le nombre d'unités monomères de valence v_i . Dans le cas d'un polymère monodimensionnel, $\bar{v} = (2-\varepsilon)$ où ε correspond à la monovalence non compensée de deux extrémités par chaîne et est égal à $2/\bar{X}_n$, \bar{X}_n étant le degré de polymérisation moyen en nombre (voir § 3.4.2).

Remarques

a) Dans le cas d'un polymère macrocyclique, $\varepsilon = 0$.

b) Dans l'état polymère, état où la température de transition vitreuse (voir § 11) ne varie presque plus avec l'accroissement de la longueur des chaînes macromoléculaires, c'est-à-dire pour des degrés de polymérisation élevés, ε est généralement négligé.

Lorsque la valence moyenne est supérieure à 2, cela implique que toutes les unités monomères d'un échantillon soient reliées entre elles par plus de deux liaisons covalentes et la chaîne polymère possède la taille de l'objet. On peut alors considérer sa dimension moléculaire comme infinie et le système est dit *tridimensionnel* (voir figure 1.3).

Plus la valence moyenne du système est élevée, plus la densité de réticulation est grande. La description et la caractérisation des réseaux polymères seront développées au paragraphe 3.5 de ce chapitre.

Remarque

Pour cause d'impossibilité de rencontre entre groupements réactifs dans un réseau trop dense, il est difficile d'obtenir des systèmes de $\bar{v} > 3$ et donc, en général, on a $2 < \bar{v} < 3$.

Les notions qui seront développées ci-après concernent essentiellement les polymères linéaires. Elles peuvent aussi s'appliquer aux segments de chaîne compris entre deux nœuds de réticulation successifs d'un réseau polymère, à la condition que celui-ci soit suffisamment lâche.

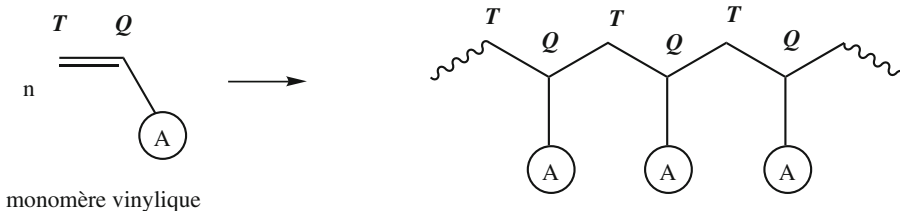
3.2 ENCHAÎNEMENT DES UNITÉS MONOMÈRES

On considère deux grandes catégories de polymères selon qu'ils sont issus de la polymérisation d'un ou de plusieurs monomères.

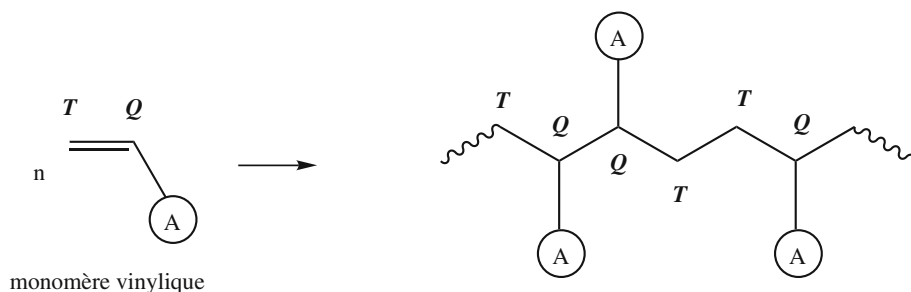
3.2.1 Homopolymères

Un homopolymère résulte de la polymérisation d'un seul type de molécules monomères. Ainsi, lorsqu'on polymérise du styrène on obtient un homopolymère appelé polystyrène. Toutefois, les unités monomères peuvent s'enchaîner de façon plus ou moins régulière dans la chaîne.

Lorsque l'enchaînement des unités monomères successives s'est réalisé selon un processus régiosélectif, le polymère est dit *régulier*. Avec un polymère vinylique, on parle d'enchaînement *tête-à-queue* :

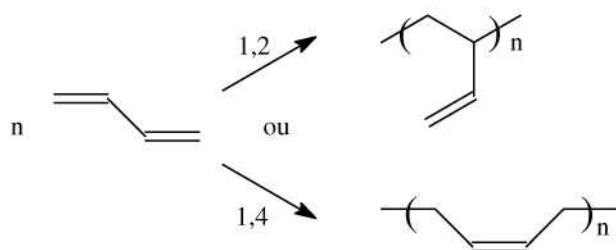


Dans le cas contraire, il est dit *irrégulier* et le schéma ci-dessous montre un enchaînement tête-à-tête suivi d'un enchaînement queue-à-queue. L'ensemble dessiné forme une *triade* (c'est-à-dire une séquence composée de trois unités monomères successives) irrégulière :



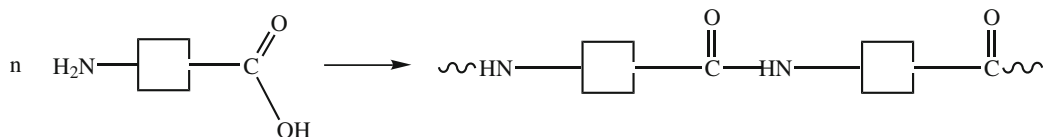
Pour raison de stabilisation du centre actif qui conduit à la formation de la chaîne, la plupart des *diades* sont régulières dans les polymères synthétiques issus des polymérisations en chaîne (voir § 8.5.4).

Cependant, et bien qu'ils résultent de la polymérisation d'un seul type de molécules monomères, les homopolymères peuvent être constitués d'unités monomères différentes, isomères. Un exemple de cette situation est donné par le résultat de la polymérisation du butadiène qui peut conduire, dans une même chaîne, à des unités enchaînées en positions 1,2 ou 1,4 :



La proportion relative de ces différentes unités (régulière, irrégulière, 1,2 ou 1,4 par exemple) détermine les propriétés du matériau polymère résultant.

Les homopolymères issus des polymérisations *par étapes* sont généralement de régularité parfaite en raison soit de la symétrie des molécules monomères utilisées, soit d'une impossibilité d'irrégularité d'origine réactionnelle. L'exemple ci-dessous représente l'homopolymérisation par étapes d'un aminoacide qui résulte en la formation d'un polyamide (nylon).

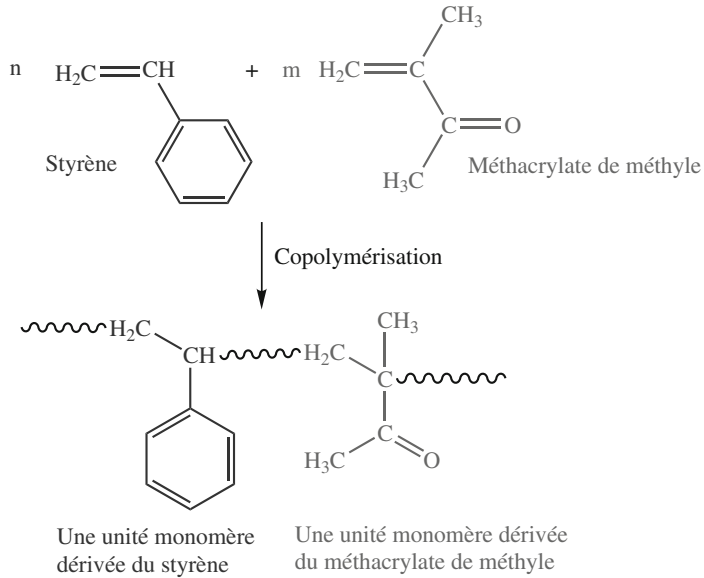


3.2.2 Copolymères

Les copolymères résultent de la polymérisation d'un mélange réactionnel contenant plusieurs types de monomères (appelés alors *comonomères*). On parle alors de *copolymérisation*. Si on désire être plus précis, les *bipolymères* sont issus de 2 comonomères, les *terpolymères* de trois comonomères, les *quaterpolymères* de quatre comonomères, etc. Dans un but de simplification,

3.2 Enchaînement des unités monomères

seuls les différents enchaînements des *bipolymères*, issus de la copolymérisation de deux comonomères A et B, seront décrits ci-après. Ils sont désignés par poly (A-co-B), s'il n'y a aucune information sur la structure des copolymères. Ainsi, si on copolymérise un mélange contenant du styrène et du méthacrylate de méthyle, les chaînes copolymères formées contiendront des unités monomères dérivées du styrène et des unités monomères dérivées du méthacrylate de méthyle. Une représentation simplifiée d'une chaîne est illustrée ci-dessous.



Les copolymères *statistiques*, désignés par poly(A-*stat*-B), présentent une certaine statistique de répartition des unités comonomères dans la chaîne. Cette statistique est déterminée par la composition du mélange réactionnel (teneur en chacun des comonomères) au cours de la polymérisation, et par la valeur des rapports de réactivité (voir § 8.5.3). Les deux *séquences* ci-après, formées chacune par l'enchaînement de huit unités monomères A ou B consécutives, présentent la même composition mais un arrangement différents de ces unités comonomères :

~~~~~ABBABAAB~~~~~ (cinq alternances)

~~~~~AAABABBB~~~~~ (trois alternances)

Les propriétés des copolymères statistiques sont déterminées, au premier ordre, par leur composition chimique et, au second ordre, par l'arrangement des unités comonomères entre elles. Ces propriétés sont généralement intermédiaires de celles des homopolymères correspondants (polyA et polyB, figure 3.3).

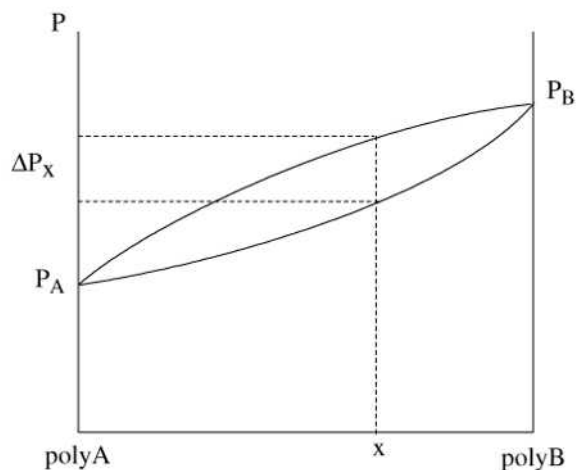
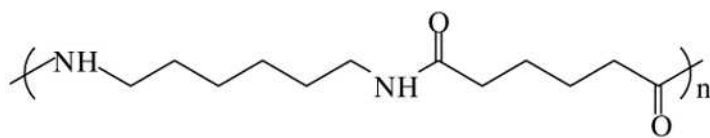


Figure 3.3 – Variation d'une propriété quelconque P d'un copolymère $\text{poly}(\text{A-stat-B})$ en fonction de sa composition x . ΔP_x représente l'incidence de l'arrangement des unités comonomères A et B sur la propriété P .

Remarques

- Un cas particulier parmi les copolymères statistiques est celui des copolymères aléatoires (statistique de Bernouilli) dans lesquels l'arrangement des unités comonomères est uniquement déterminé par la composition du mélange réactionnel.
- Quand la structure d'un copolymère n'est pas précisée, ($\text{poly}(\text{A-co-B})$), il s'agit généralement d'un copolymère statistique qui devrait être désigné par $\text{poly}(\text{A-stat-B})$.

Les copolymères *alternés*, pour lesquels les unités comonomères A et B sont alternées sont schématiquement représentés par $(-\text{AB}-)_n$. Par exemple, le polyhexaméthylèneadipamide, couramment appelé polyamide-6,6 (nylon-6,6 ou PA-6,6), résulte de la copolymérisation alternée parfaite de l'hexaméthylènediamine avec l'acide adipique.



On désigne les copolymères alternés par $\text{poly}(\text{A-alt-B})$ comme, par exemple, pour le $\text{poly}(\text{styrène-alt-anhydride maléique})$:

