* *Masse molaire moyenne et degré moyen de polymérisation en nombre*

La masse molaire moyenne en nombre Mn est la moyenne des masses molaires Mi des différentes macromolécules de degré de polymérisation i pondérées par leur fraction molaire :

∞

Mn = Σ xiMi

i=1

Or, la masse molaire Mi d’une macromolécule s’écrit en fonction de son degré de polymérisation i et de la masse molaire M0 de l’unité monomère :

On en déduit :

Par ailleurs, la somme ∑∞

i=1

xi × i

Mi = i × M0

∞

Mn = M0 × Σ xi × i

i=1

est la moyenne des degrés de polymérisation pondérée par les fractions

molaires des macromolécules. Il s’agit du degré moyen de polymérisation :

∞

DPn = Σ xi × i

i=1

On a donc une relation directe entre la masse molaire moyenne et le degré moyen de polymérisation d’un polymère :

DPn

= Mn

M0

Remarque : Dans un polymère, DPn est de l’ordre de quelques milliers ou quelques dizaines de milliers. Dans certains cas, lorsque DPn est petit, de l’ordre de la dizaine voire de la centaine, on parle d’**oligomère** et non plus de polymère.

* *Masse molaire moyenne et degré moyen de polymérisation en masse*

Les valeurs moyennes sont calculées en utilisant comme pondérations les fractions massiques. On a donc les relations :

∞

Mω = Σ ωiMi

i=1

∞

DPω = Σ ωi × i

i=1

De même que précédemment, en utilisant la relation Mi = i × M0, on obtient la relation entre le degré moyen de polymérisation en masse et la masse molaire moyenne en masse :

DPω

= Mω

M0

Remarque : Utiliser les grandeurs moyennes en masse revient à donner aux chaînes macromoléculaires les plus massives plus de « poids » dans le calcul des valeurs moyennes.

Remarque complémentaire :

* Expérimentalement, Mn peut être déterminé par osmométrie, cryoscopie ou ébulliométrie.
* Expérimentalement, Mw peut être déterminé par des expériences de diffusion dynamique de la lumière (DLS), par ultracentrifugation, par spectrométrie de masse (de type MALDI-TOF) ou par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA).

Pour caractériser un échantillon statistique, la valeur moyenne ne suffit pas. Afin d’apprécier plus complètement la distribution des chaînes macromoléculaires dans un polymère, nous allons étudier leur courbe de distribution.

Appelons Ni le nombre de chaînes macromoléculaires de masse molaire Mi.

La courbe de distribution des masses molaires estNi = f(Mi). Son allure permet de voir si un polymère est peu ou beaucoup « dispersé ».

Ni

#### distribution étroite distribution large

Mi

Mn

Afin de caractériser la « largeur » de la distribution, on définit l’indice de polymolécularité IP :

I

p

= DPω = Mω

DPn Mn

Remarque : on peut montrer que Mω ≥ Mn, il en découle bien sûr que DPω ≥ DPn et que Ip ≥ 1. Cet indice dépend très fortement de la méthode de synthèse du polymère.

Remarques

* Plus IP est faible (proche de 1), plus la distribution est étroite en termes de tailles de chaînes. En général, on obtient des propriétés physiques plus intéressantes avec des polymères de faible Ip.
* Les propriétés et donc les applications des polymères dépendent des masses molaires moyennes et de la distribution des masses molaires. Il faut que Mn dépasse une certaine valeur pour que les propriétés physiques et mécaniques des polymères soient intéressantes.

Dans le cas où les chaînes sont toutes identiques, on parle de polymère monodisperse et on a :

DPn = DPω

{ Mn = Mω Ip = 1

##  Etat physique – Transition vitreuse

###  ​Polymère cristallin – Température de fusion Tfus

Pour cristalliser, il faut :

* une très grande régularité des macromoléculesdonc des chaînes linéaires sans défauts, des conformations zig-zag plan ou en hélice ;
* des forces intermoléculaires importantes permettant une grande cohésion.

Comme un corps pur, un polymère cristallin fond (passage de l’état solide à l’état liquide) à une température fixe appelée température de fusion Tfus.

Kevlar : linéaire et très régulier => polymère cristallin

H N

O

n

N H

O **Kevlar**

Le kevlar est un polymère thermoplastique et cristallin. Il est très résistant aux chocs :

* résistance à la rupture : 3100 MPa
* module de Young : E ~ 70 − 125 GPa

Remarque : Pour des raisons entropiques, le cristal parfait n’existe pas. On rencontre nécessairement des irrégularités ou des défauts.

###  Polymère amorphe – Température de transition vitreuse Tg

Lorsque les liaisons intermoléculaires sont faibles et que les macromolécules ne présentent pas de régularité, il y a enchevêtrement des chaînes (situation limite = pelote statistique), elles s’imbriquent les unes dans les autres (structure de liquide « figé »). Le polymère est amorphe.

La **température de transition vitreuse** notée Tg (glass en anglais) est la température à partir de laquelle le polymère se ramollit et passe dans un état caoutchouctique.

* T < Tg , le polymère est à l’état vitreux : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.
* T > Tg, le polymère à l’état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d’un allongement important sous l’effet d’une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est thermoplastique ou élastomère, on regarde sa température de transition vitreuse.

* Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse:Tg ≈ 100 °C

Tg > Ta donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s’agit d’un thermoplastique.

* Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse: Tg ≈ −100 °C

Tg < Ta donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s’agit d’un élastomère.

##### Diagramme de phase d’un polymère amorphe

****

### Polymère semi-cristallin

Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines.Le taux de cristallinité d’un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.



Exemple du polyéthylènetéréphtalate (PET)

Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques : Tg et Tfus

* T < Tg: état vitreux (matériau dur) ;
* Tg < T < Tfus : état solide souple (matériau moins dur et déformable) ;
* T > Tfus : état caoutchoutique puis liquide visqueux.

T

Tg

Etat liquide

Etat solide mou

Etat solide rigide

Tfus

O

O

O

O

n

Polyéthylènetéréphtalate (PET) Tg = 73 °C ; Tfus = 255 °C

Le PET est un polymère constitué de macromolécules linéaires.

Il présente une température de transition vitreuse et une température de fusion, c’est donc un polymère semi- cristallin.

Ta < Tg donc le PET est dur à température ambiante, on peut le chauffer au dessus de sa Tg pour modifier sa forme et le mouler : il s’agit d’un thermoplastique.

Remarques :

* Le caractère cristallin est d’autant plus important que les ramifications et les réticulations sont peu nombreuses.
* Le taux de stéréorégularité augmente le caractère cristallin. Un polymère atactique a un caractère amorphe important alors qu’un polymère stéréorégulier a un caractère semi-cristallin (meilleur rapprochement des

chaînes, augmentation des forces d’interaction).

##### Diagramme d’état d’un polymère semi-cristallin

****

###  Influence de quelques facteurs sur la température de transition vitreuse Tg

**Tout facteur qui facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres abaisse la température de transition vitreuse**. Cela est du au fait que l’énergie à apporter pour passer dans un « état souple » est moins importante.

##### Flexibilité de la chaîne principale

La présence de liaisons doubles, d’atomes électronégatifs (liaisons polaires cause de rigidification), de cycles aromatiques entraîne une **augmentation de la rigidité de la chaîne, donc une augmentation de** Tg.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Polymère | Tg (°C) | Flexibilité de la chaîne |
| −(CH2 − CH2)n − | ~ − 100 | Bonne |
| −(O − CH2)n − | − 50 | Réduite par la présence des atomes d’oxygène |
| −(Ph − O)n − | + 85 | Réduite par rapport au cas précédent par laprésence des cycles benzéniques |

##### Influence des substituants

Cas de substituants rigides

Plus leur taille augmente, plus les mouvements segmentaires des chaînes principales sont gênés, donc plus Tg

augmente.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Polymère | Polyéthylène PE | Polypropylène PP | Polystyrène PS |
| Tg (°C) | ≈ − 100 | ≈ − 10 | ≈ + 100 |

Cas de substituants flexibles

Plus leur taille augmente, plus il y a augmentation du volume libre entre chaînes (les groupes flexibles ont tendance à écarter les chaînes les unes des autres), donc plus Tg est basse.

Soit une macromolécule du type – (CH2 − CHZ)n − avec Z un groupe latéral.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Groupe latéral Z | −CH3 | −CH2CH3 | −CH2 − CH2 − CH3 | −CH2 − CH(CH3)2 |
| Tg (°C) | ≈ − 10 | ≈ − 24 | ≈ − 40 | ≈ − 50 |

##### Existence de liaisons hydrogène intermoléculaires

Ces liaisons entre macromolécules augmentent l’énergie nécessaire pour mettre en mouvement les segments de chaînes, donc augmente Tg.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Polymère |  |  |
| Tg (°C) | ≈ − 50 | ≈ + 43 |

##### Influence de la tacticité

La tacticité a une influence sur la valeur de Tg, mais aucune règle simple ne permet de prévoir comment varie Tg

selon la tacticité d’un polymère donné.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Tg (°C) | Isotactique | Syndiotactique | Atactique |
| PS | 97 | 95 | 100 |
| PMMA | 45 | 150 | 100 |

##### Influence de la masse molaire

Une augmentation de masse molaire moyenne entraîne une augmentation de Tg. Par exemple, pour le PS :

* SiMn = 3 000 g. mol –1 ; Tg = 43 °C ;
* Si Mn = 300 000 g. mol –1; Tg = 101 °C.

##### Réticulations

Une réticulation croissante augmente Tg car les ponts covalents entre macromolécules s’opposent aux mouvements de longs segments de chaînes.

##### Ajouts d’adjuvants

La température de transition vitreuse Tg diminue par ajout d’adjuvants dits plastifiants. Un plastifiant est une petite molécule peu volatile, miscible au polymère qui va se mettre entre les chaînes de polymères et donc augmenter le volume libre ce qui favorise la mobilité segmentaire.

Remarque : l’odeur de voiture neuve est due aux plastifiants qui s’évaporent des parties en plastique à l’intérieur du véhicule (tableau de bord). Leur départ fait augmenter la température de transition vitreuse.

##  Propriétés mécaniques

###  ​Loi de Hooke et module d’Young

Une éprouvette cylindrique de section S et de longueur initiale l0 est soumise à une force de traction (étirement) F, elle prend alors une longueur l.

σ

déformation déformation

élastique

plastique

rupture

s

Diagramme de traction pour un matériau ductile

(pour les polymères il concerne principalement les thermoplastiques)

Loi de Hooke : L’allongement relatif est proportionnel à la contrainte exercée sur l’éprouvette

σ = ε × E avec ε = l–l0

l0

Cette loi est souvent suivie dans la zone de déformation élastique.

Pour une contrainte donnée, l’allongement relatif est d’autant plus important que le module d’Young est faible. Autrement dit, un matériau est d’autant plus déformable que son module d’Young est faible.

Le module de Young est une caractéristique du matériau ; c'est l'équivalent en mécanique des milieux continus de la raideur d'un ressort.

Le module d’Young dépend de la température. Sa mesure permet d’accéder à la température de transition vitreuse d’un polymère.

Ordres de grandeur :

* pour un métal : 100 GPa ;
* pour un polymère à l’état vitreux (T < Tg) : 1 GPa ;
* pour un polymère à l’état caoutchoutique (T > Tg) : 1 − 100 MPa .

Par rapport à un matériau amorphe, un matériau cristallin possède un module d’Young, une densité, une dureté et une résistance à la rupture plus élevées. Sa fragilité est également plus grande.

σ matériau fragile

matériau ductile

élastomère

s

### Influence de la température sur le module d’Young

**n**

|  |
| --- |
| **I fluence de la température** |
| * Polymère amorphe

état solide rigide et cassantlog E1 GPaétat solide souple(longueur du plateau croît avec la taille des macromolécules)1 MPazone d'écoulementTTg |
| * Polymère semi-cristallin

état solide rigide et cassantlog E 1 GPaétat solide souple1 MPaTTg TfusLors de la transition vitreuse, la chute du module est moins importante que pour un polymère amorphe. Elle dépend du taux de cristallinité : plus celui-ci est important, moins la chute du module est importante. |