

ÉCHELLES

Collection

De la macromolécule au matériau polymère

Synthèse et propriétés des chaînes

Jean Louis
Halary

Françoise
Lauprêtre

Belin

8, rue Férou 75278 Paris Cedex 06
www.editions-belin.com

La collection «Échelles»

Privilégiant les savoirs les plus actuels, la collection «Échelles» propose des ouvrages scientifiques rédigés par des auteurs qui font autorité dans leur domaine. Par la présentation simple de questions réputées complexes, elle exprime une certaine idée de l'enseignement des sciences, en relation étroite avec le monde de la recherche et de ses applications. La collection «Échelles» s'adresse à l'étudiant de 2^e et 3^e cycles universitaires, comme au chercheur ou à l'ingénieur. Elle est dirigée par Michel Laguës (ESPCI) et Annick Lesne (Université Paris VI et IHÉS).

Dans la même collection

Gouttes, bulles, perles et ondes, Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré, 2002. Nouvelle édition avec Cd-Rom, 2005.

ADN, mots et modèles, Stéphane Robin, François Rodolphe, Sophie Schbath, 2003.

Invariances d'échelle. Des changements d'états à la turbulence, Michel Laguës, Annick Lesne, 2003.

Introduction à la microfluidique, Patrick Tabeling, 2003.

L'héritage de Kolmogorov en physique, Roberto Livi et Angelo Vulpiani (sous la direction de), 2003.

Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels, Bernard Cabane, Sylvie Hénon, 2003.

L'héritage de Kolmogorov en mathématiques, Éric Charpentier, Annick Lesne, Nikolaï Nikolski (sous la direction de), 2004.

Internet. Structure et évolution, Romualdo Pastor-Satorras et Alessandro Vespignani, 2004.

Cosmologie primordiale, Patrick Peter et Jean-Philippe Uzan, 2005.

Chimie et biochimie radicalaires, Jacqueline Bergès, Cécile Sicard-Roselli, Chantal Houée-Levin, 2005.

Physique et chimie de l'atmosphère, Robert Delmas, Gérard Mégie et Vincent-Henri Peuch (sous la direction de), 2005.

Rhéophysique, Patrick Oswald, 2005.

Introduction à l'information quantique, Michel Le Bellac, 2005.

Les nanosciences. 1. Nanotechnologies et nanophysique, Marcel Lahmani, Claire Dupas et Philippe Houdy (sous la direction de), 2004. Nouvelle édition, 2006.

Les nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie. Marcel Lahmani, Catherine Bréchnignac et Philippe Houdy (sous la direction de), 2006.

Morphogenèse. L'origine des formes, Paul Bourguin et Annick Lesne (sous la direction de), 2006.

La couleur. Lumière, vision et matériaux, Jacques Lafait et Mady Elias (sous la direction de), 2006.

Les microscopies à sondes locales, Lionel Aigouy, Yannick De Wilde et Christian Frétnigny, 2006.

L'héritage scientifique de Poincaré, Éric Charpentier, Etienne Ghys et Annick Lesne (sous la direction de), 2006.

Illustrations : Orou Mama.

Photo couverture : image obtenue par modélisation moléculaire d'un poly(méthacrylate de méthyle) atactique en masse.
© C. Lorthioir.

Le code de la propriété intellectuelle n'autorise que «les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective» [article L. 122-5]; il autorise également les courtes citations effectuées dans un but d'exemple ou d'illustration. En revanche «toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite» [article L. 122-4]. La loi 95-4 du 3 janvier 1994 a confié au C.F.C. (Centre français de l'exploitation du droit de copie, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), l'exclusivité de la gestion du droit de reprographie. Toute photocopie d'œuvres protégées, exécutée sans son accord préalable, constitue une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

TABLE DES MATIÈRES

Préface	9
Avant-propos	11
Entrée en matière	15
1 Une petite expérience riche de sens	15
2 La « guerre des micelles » et ses conséquences heureuses	16
3 L'essor du matériau polymère	17
4 Les matériaux polymères aujourd'hui	18
5 Les polymères en quelques chiffres	18
6 De la macromolécule au matériau polymère	20
7 La suite de l'histoire	20
 PREMIÈRE PARTIE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES	 23
Chapitre 1 LES VOIES CLASSIQUES DE LA SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE	24
1.1 La polymérisation par étapes	24
1.1.1 Généralités	24
1.1.2 Synthèse de polymères linéaires	26
1.1.3 Synthèse de réseaux tridimensionnels	30
1.2 Caractères généraux de la polymérisation en chaîne	34
1.2.1 Nature des monomères	34
1.2.2 Aspects thermodynamiques de la polymérisabilité	34
1.2.3 Phases d'une polymérisation en chaîne	39
1.2.4 Les différents types de polymérisation en chaîne	40
1.3 Caractéristiques de la polymérisation radicalaire	41
1.3.1 Réactions d'amorçage	41
1.3.2 Réactions de terminaison	42
1.3.3 Réactions de transfert	45
1.3.4 Particularité de la polymérisation radicalaire	47
1.3.5 Techniques de polymérisation radicalaire	47
1.4 Caractéristiques de la polymérisation anionique	51
1.4.1 Réactions d'amorçage	51
1.4.2 Particularités de la polymérisation anionique	51
1.4.3 Notion de polymère « vivant »	52
1.5 Caractéristiques de la polymérisation cationique	55
1.5.1 Réactions d'amorçage	55
1.5.2 Réactions de terminaison et de transfert	55
1.5.3 Particularités de la polymérisation cationique des éthers cycliques	57

1.6	Caractéristiques de la polymérisation par complexe de coordination	58
1.6.1	Tacticité d'un polymère vinylique	58
1.6.2	Utilisation de complexes de métaux de transition	59
1.6.3	Synthèse du polyéthylène par complexe de coordination	61
1.7	Conclusions	61
Chapitre 2 RÉACTIONS DE COPOLYMÉRISATION, DE GREFFAGE		
	ET DE RÉTICULATION	63
2.1	Les différents types de copolymères	63
2.2	Copolymères issus d'une polymérisation par étapes	65
2.2.1	Réactions A-A + B-B	65
2.2.2	Réactions A-A + B-B + B'-B	65
2.2.3	Réactions A-A + B-B + C-C	67
2.3	Copolymères issus de la polymérisation en chaîne	68
2.3.1	Généralités	68
2.3.2	Réactivité des monomères	68
2.3.3	Composition du copolymère	69
2.3.4	Formation de réseaux par copolymérisation en chaîne	73
2.4	Synthèse de copolymères à blocs	73
2.4.1	La polymérisation anionique « vivante » en plusieurs étapes	74
2.4.2	L'emploi de prépolymères à terminaison(s) réactive(s)	76
2.5	Réactions de greffage	77
2.5.1	Réaction entre un polymère (A) _n et un monomère G	77
2.5.2	Réaction entre un polymère (A) _n et un polymère « vivant » (G) _{p-1} G*	78
2.5.3	Réaction entre un macromonomère (G) _n et un monomère A	78
2.6	Réactions de réticulation	78
2.6.1	Généralités	78
2.6.2	Vulcanisation des élastomères	80
2.6.3	Réticulation sous rayonnement	82
2.6.4	Réticulation des polyesters insaturés	82
2.7	Conclusions	83
Chapitre 3 CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES		85
3.1	Caractérisation des masses molaires et de leur distribution	85
3.1.1	Définition des masses molaires moyennes en nombre et en masse, et de l'indice de polymolécularité	86
3.1.2	Principe de la chromatographie par exclusion stérique	87
3.1.3	Influence du mode de polymérisation sur l'indice de polymolécularité	89
3.2	Études structurales par résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution	94
3.2.1	Rappels de quelques principes fondamentaux de la RMN	94
3.2.2	Mise en évidence d'enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue	97
3.2.3	Mise en évidence de ramifications	97
3.2.4	Étude des isoméries géométriques des polymères diéniques	97
3.2.5	Caractérisation de la tacticité	98
3.2.6	Distribution des motifs au sein des copolymères	103

3.2.7	Caractérisation de macromonomères et de prépolymères à terminaisons réactives	105
3.2.8	Conclusions sur la RMN	107
3.3	Conclusions	107
	Bibliographie	108
Chapitre 4 APERÇU SUR LES MÉTHODES AVANCÉES DE SYNTHÈSE		
	MACROMOLÉCULAIRE	109
4.1	La polymérisation radicalaire contrôlée	109
4.1.1	Méthode des radicaux nitroxy	110
4.1.2	Méthode RAFT	112
4.1.3	Méthode ATRP	112
4.1.4	Tests du caractère contrôlé de la polymérisation	114
4.1.5	Avantages et limites actuelles de la polymérisation radicalaire contrôlée	114
4.1.6	Application de la polymérisation radicalaire contrôlée à la synthèse de copolymères	115
4.2	Synthèse d'architectures polymères complexes	116
4.2.1	Macrocycles	117
4.2.2	Polymères en étoile	119
4.2.3	Dendrimères et polymères hyper-ramifiés	124
4.2.4	Hybrides organique-inorganique	126
4.3	Conclusions	131
	Bibliographie	131
DEUXIÈME PARTIE PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES DES POLYMÈRES		
		133
Chapitre 5 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES D'UNE MACROMOLÉCULE ISOLÉE		
		134
5.1	Statistique conformationnelle des chaînes polymères linéaires isolées	135
5.1.1	Chaîne à articulations libres	135
5.1.2	Chaîne à rotations internes libres	136
5.1.3	Chaîne à rotations internes gênées symétriques	137
5.1.4	Chaîne équivalente de Kuhn	138
5.2	Calculs d'énergie conformationnelle et simulations numériques	139
5.2.1	Énergie conformationnelle des molécules modèles	139
5.2.2	Les cartes d'énergie conformationnelle	141
5.2.3	Étude expérimentale des conformations par RMN	144
5.3	Propriétés globales d'une macromolécule isolée	146
5.3.1	Isomères de rotation, poids statistiques, calcul de $\langle R^2 \rangle$	147
5.3.2	Construction d'une chaîne isolée par la méthode de Monte-Carlo	147
5.4	Dynamique locale des chaînes	148
5.4.1	Sauts conformationnels dans les alcanes linéaires et les chaînes aliphatiques	148
5.4.2	Dynamique moléculaire des chaînes isolées	150
5.4.3	La technique de cinématique coopérative	153

5.5	Conclusions	154
	Bibliographie	154
Chapitre 6 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES		
	D'UNE MACROMOLÉCULE DANS UN SOLVANT	157
6.1	Une description thermodynamique	157
6.1.1	Énergie libre de mélange	158
6.1.2	Potentiels chimiques et équilibres de phases	162
6.2	Mesures de pression osmotique	170
6.2.1	Principe des mesures osmotiques	170
6.2.2	Application aux polymères	171
6.3	Apport des techniques d'interaction rayonnement-matière	172
6.3.1	Généralités sur les phénomènes de diffusion Rayleigh	173
6.3.2	Diffusion par une solution de polymère	174
6.3.3	Vérification expérimentale de la condition de Guinier	175
6.3.4	Diagramme de Zimm	176
6.3.5	Relation entre la qualité du solvant et le rayon de giration de la pelote	176
6.3.6	Cas des systèmes polymoléculaires	178
6.4	Propriétés dynamiques d'une macromolécule dans un solvant	178
6.4.1	La modélisation moléculaire des chaînes en solution	179
6.4.2	Étude expérimentale par relaxation du carbone 13 en RMN ..	181
6.4.3	Viscosité et comportement global d'une macromolécule en solution	182
6.4.4	La détection viscosimétrique en chromatographie d'exclusion stérique	187
6.5	Conclusions	189
	Bibliographie	189
Chapitre 7 LA MACROMOLÉCULE DANS LA MASSE DU POLYMÈRE AMORPHE		
7.1	Introduction : les différents états du polymère en masse	191
7.2	Conformations de la chaîne polymère dans la masse du polymère amorphe	192
7.2.1	Observation des dimensions non perturbées par diffusion des neutrons	193
7.2.2	Modélisation moléculaire par la méthode de la cellule amorphe	193
7.3	Dynamique moléculaire des chaînes amorphes à $T > T_g$	195
7.3.1	Modélisation dynamique	196
7.3.2	Étude de la dynamique locale par relaxation magnétique nucléaire	197
7.4	La transition vitreuse	197
7.4.1	Mise en évidence à partir de la variation du volume massique en fonction de la température	197
7.4.2	Mise en évidence par analyse enthalpique différentielle	198
7.5	Expression mécanique de la transition vitreuse	198
7.5.1	Introduction aux essais mécaniques	199
7.5.2	Sensibilité des grandeurs mécaniques à la transition vitreuse	203

7.6	Origine moléculaire de la transition vitreuse	205
7.6.1	Les mouvements coopératifs des liaisons de la chaîne principale	206
7.6.2	Équivalence temps-température	207
7.7	Aperçu des théories de la transition vitreuse	210
7.7.1	Théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio	210
7.7.2	Théorie du volume libre dynamique	212
7.8	Influence de la structure chimique du polymère sur la température de transition vitreuse	217
7.9	Transition vitreuse des mélanges polymère-plastifiant	220
7.9.1	Les mélanges polymère-plastifiant	220
7.9.2	Influence de la teneur en plastifiant sur la valeur de T_g	221
7.10	Transition vitreuse des mélanges de polymères	221
7.10.1	Les mélanges de polymères	222
7.10.2	Influence de la composition sur les valeurs de T_{gAB} des mélanges miscibles	224
7.11	Transition vitreuse des copolymères	226
7.11.1	État morphologique des copolymères	226
7.11.2	Nombre de températures de transition vitreuse	227
7.12	Conclusions	228
	Bibliographie	228
Chapitre 8	LES RELAXATIONS SECONDAIRES DES POLYMÈRES AMORPHES	231
8.1	Mise en évidence des relaxations secondaires	231
8.1.1	L'analyse mécanique dynamique	231
8.1.2	Analyse diélectrique dynamique	234
8.1.3	La carte de relaxation	236
8.2	Identification des mouvements responsables des relaxations secondaires	236
8.2.1	RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides	237
8.2.2	RMN du deutérium sur des composés sélectivement deutérés	242
8.2.3	Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques	243
8.3	Coopérativité des mouvements associés aux relaxations secondaires	247
8.3.1	Approche de Starkweather	247
8.3.2	Exemple des résines époxy-amine	248
8.4	Nature de la coopérativité	253
8.4.1	Coopérativité intramoléculaire	253
8.4.2	Coopérativité intermoléculaire	255
8.4.3	Exemple du poly(carbonate de bisphénol-A)	255
8.5	Conclusions	259
	Bibliographie	260
Chapitre 9	LES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	263
9.1	Mise en évidence expérimentale de la semi-cristallinité	263
9.1.1	Diffraction des rayons X	264
9.1.2	Analyse enthalpique différentielle	266

9.2	Aptitude des polymères à cristalliser	269
9.2.1	Cas des matériaux isotropes	269
9.2.2	Cristallisation par étirage	270
9.3	Structure cristalline des polymères en masse	271
9.3.1	Conformation des chaînes au sein de la maille élémentaire... ..	271
9.3.2	La lamelle cristalline	281
9.3.3	Le sphérolite	282
9.4	Température de fusion des domaines cristallins	284
9.4.1	Fusion d'un cristal de taille infinie	284
9.4.2	Fusion d'une lamelle cristalline de taille finie	285
9.4.3	Observation de fusions multiples	287
9.4.4	Influence des extrémités de chaîne et des ramifications sur la température de fusion	289
9.4.5	Influence de la structure chimique du polymère sur la température de fusion	292
9.5	Transition vitreuse des polymères semi-cristallins	293
9.5.1	Aspects macroscopiques	293
9.5.2	Aspects moléculaires : apports de la RMN dans les solides	294
9.5.3	Relation entre T_f et T_g	295
9.6	Conclusions	296
	Bibliographie	297
Chapitre 10 ENCHEVÊTREMENTS DANS LES POLYMÈRES		
	EN MASSE NON RÉTICULÉS	299
10.1	Introduction à la notion d'enchevêtrement	299
10.2	Détermination expérimentale de M_e	302
10.2.1	Détermination de M_e à partir du module au plateau caoutchoutique	302
10.2.2	Détermination de M_e à partir de la viscosité dans la zone d'écoulement	304
10.3	Aperçus théoriques sur la dynamique des chaînes macromoléculaires au-dessus de T_g	309
10.3.1	Modèle de Rouse	309
10.3.2	Modèle de reptation	312
10.4	Relations entre les enchevêtrements et la structure chimique	315
10.4.1	Valeurs de la masse molaire entre enchevêtrements	315
10.4.2	Densité d'enchevêtrements	315
10.4.3	Nombre de liaisons entre enchevêtrements	316
10.4.4	Nombre de liaisons équivalentes entre enchevêtrements	317
10.4.5	Cas des copolymères statistiques	317
10.5	Conclusions	319
	Bibliographie	321
Annexe A SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX ACRONYMES UTILISÉS		323
Annexe B SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS		325
Index		331

PRÉFACE

Les polymères naturels, tels que le caoutchouc, la cellulose et ses dérivés, ont connu depuis plus d'un siècle un développement industriel important, malgré des domaines d'application qui demeurent assez spécifiques.

La grande révolution est apparue avec les polymères de synthèse, dont les Nylons[®], à la fin des années 1930, le polyéthylène et les caoutchoucs synthétiques durant la Seconde Guerre mondiale, furent les premiers représentants. À partir du début des années 1950 apparurent les autres grands polymères industriels : polystyrène, poly(téréphtalate d'éthylène glycol), polypropylène, etc. Durant toute cette période, l'effort de recherche a essentiellement porté sur la synthèse et le développement de nouveaux composés. En effet, l'ampleur du marché était telle que des débouchés existaient en fonction des propriétés présentées par chacun des nouveaux polymères. Les « plastiques », comme on disait alors, conquièrent les secteurs de la vie courante, comme les emballages, l'isolation, les textiles, etc.

À la suite du premier choc pétrolier, au début des années 1970, un nouveau champ d'utilisation des polymères a vu le jour. Les économies d'énergie, les gains de poids des véhicules, ont conduit à envisager les polymères comme matériaux de substitution des métaux. En revanche, un tel remplacement nécessitait, pour respecter les cahiers des charges, l'amélioration des propriétés des polymères existants et l'élaboration de nouvelles structures chimiques. Ce défi impliquait une intense activité de recherche sur la compréhension des propriétés des polymères (en particulier les propriétés mécaniques) et sur leurs relations avec la structure chimique des chaînes, leur organisation.

C'est exactement dans cette démarche que se situe cet ouvrage. Les auteurs ont eu d'autant plus de facilité à traiter des relations structure chimique-propriétés des polymères qu'ils sont des acteurs physico-chimistes internationalement reconnus d'une telle approche sur de nombreuses familles de ces matériaux.

La chimie permet l'élaboration de chaînes polymères très variées, qu'il s'agisse de leur structure chimique (homopolymères, copolymères) ou de leur architecture (masse molaire, linéarité, ramification, réseaux tridimensionnels). Les diverses voies de synthèse, y compris les plus récentes, sont exposées au début de cet ouvrage, ainsi que les techniques de caractérisation.

Dans la description des propriétés des polymères, tant en solution qu'en masse, qui suit, une des originalités de la présentation choisie ici est d'associer systématiquement les aspects statiques et dynamiques. Malgré le rôle primordial joué par les mouvements moléculaires dans les propriétés physiques et mécaniques, le comportement dynamique n'est, en effet, que trop rarement abordé dans les ouvrages. D'autre part, dans l'analyse de ces propriétés, les auteurs se sont appuyés sur les apports scientifiques les plus récents, aussi bien de la résonance magnétique nucléaire à haut champ en solution et à l'état solide, que de la modélisation moléculaire. Il s'en dégage une description très « moléculaire » qui facilite la compréhension fine des comportements.

Ce premier tome, qui sera complété par l'analyse des propriétés mécaniques dans un second tome, fournit donc tous les fondements dont les étudiants et ingénieurs travaillant dans le domaine des polymères ont besoin pour aborder les relations structure chimique-propriétés physiques et mécaniques des polymères. Ces dernières constitueront l'essentiel du second tome, à travers l'étude de quelques familles de polymères représentatives des principaux comportements rencontrés. Les progrès réalisés dans la connaissance moléculaire des propriétés des polymères au cours des vingt dernières années justifient pleinement le travail original entrepris par les auteurs de cet ouvrage. Son étude fournira au lecteur une compréhension des comportements qui pourra le conduire à l'élaboration de structures mono- ou pluri-polymères répondant aux applications visées.

Enfin, je voudrais dire le plaisir que j'éprouve à la parution de cet ouvrage qui, entre autres, diffuse les résultats de l'effort de recherche que nous avons mené ensemble à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris (ESPCI) pendant une trentaine d'années.

Lucien MONNERIE

Professeur, directeur des études honoraire de l'ESPCI

Juin 2006

AVANT-PROPOS

L'écriture de cet ouvrage nous a été suggérée il y a quelques années par le professeur Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique en 1991, alors qu'il était encore Directeur de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI). L'objectif général était double. D'une part, il s'agissait de proposer une vision globale de la science des polymères, qui, par son caractère fortement pluridisciplinaire, s'insère parfaitement dans la double compétence en physique et en chimie, encouragée à l'École. D'autre part, il paraissait intéressant de proposer un « descendant » à l'ouvrage de Georges CHAMPETIER et Lucien MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, rédigé à la fin des années 1960 et épuisé depuis longtemps, un livre qui a tant contribué à notre propre formation dans le domaine des polymères. La collection « Échelles » des Éditions Belin, dirigée par nos collègues Michel LAGUÈS et Annick LESNE, était le moyen d'atteindre ces objectifs.

Au moment de relever ce défi, une double question s'est posée à nous : que peut apporter de neuf, et à quel public, un livre supplémentaire sur les polymères, alors que les rayons de nos bibliothèques renferment déjà d'excellents ouvrages, aussi bien français qu'étrangers ?

Notre réponse à la première partie de la question est contenue dans le titre même de l'ouvrage : *De la macromolécule au matériau polymère*. Ce parcours évoque la méthodologie scientifique, que Lucien MONNERIE a impulsée et que nous avons contribué à étoffer, en matière de relations structure-propriétés dans les matériaux macromoléculaires. Il est également vrai que l'intégration des approches modernes de modélisation moléculaire et d'outils aussi puissants que la résonance magnétique nucléaire de l'état solide ou la diffusion des neutrons est encore insuffisamment présente dans les enseignements.

En choisissant les relations structure-propriétés comme fil conducteur, nous espérons que ce livre pourra intéresser un large public, d'autant qu'il a été construit pour être lu à plusieurs niveaux, grâce à un rappel succinct, mais systématique, des concepts amont et une progressivité dans la difficulté des notions présentées.

Depuis 2004, le programme de chimie des classes préparatoires aux grandes écoles scientifiques comporte un enseignement des polymères, mettant l'accent sur les relations entre leur structure chimique et leurs propriétés. Même si le contenu de ce livre est plus approfondi que les besoins immédiats de ces étudiants et de

leurs professeurs, il apportera à tous à la fois l'esprit et la matière du nouveau programme.

Pris dans son intégralité, l'ouvrage s'insère parfaitement dans les programmes des écoles d'ingénieur et dans les enseignements de polymères des Masters de chimie. De nombreuses promotions d'étudiants en ont expérimenté le contenu, en particulier à l'ESPCI, à l'École Supérieure de Chimie Organique et Minérale et dans les Universités Pierre et Marie Curie-Paris-VI et Paris XII-Val-de-Marne.

L'ouvrage vise également à donner, sans excessive difficulté de lecture, les points de repère chimiques indispensables aux physiciens et mécaniciens à la recherche d'une formation pluridisciplinaire en science des matériaux. À cette fin, le parti a été pris d'échapper à toute prétention encyclopédique et de rester dans une présentation schématique et illustrée d'exemples des réactions de polymérisation.

Gageons enfin que ce livre présentera un intérêt pour des chercheurs et membres de l'industrie soucieux de formation permanente.

Sans entrer dans le détail de son contenu, cet ouvrage souhaite :

- apporter une connaissance précise de la structure chimique de la chaîne, de ses conformations tant locales que globales et des mouvements qu'elle effectue aux différentes échelles, en solution et en masse ;
- tirer profit des descriptions récentes fournies par les méthodes modernes de caractérisation, en particulier la résonance magnétique nucléaire et la modélisation moléculaire ;
- expliquer les comportements spécifiques des solutions macromoléculaires, la transition vitreuse, les relaxations secondaires des polymères amorphes, les particularités des polymères semi-cristallins ou encore le rôle des enchevêtrements ;
- aborder, à partir de ces notions fondamentales, les comportements des systèmes encore plus complexes que sont les copolymères ou les mélanges de polymères, les dendrimères ou les systèmes hybrides organique-inorganique.

L'aboutissement logique de la démarche est de mettre à profit ces connaissances de la synthèse et des propriétés des macromolécules pour établir des liens avec les propriétés des matériaux qu'elles permettent de produire. Cette nouvelle étape, qui constitue la fin du parcours « de la macromolécule au matériau », passe par une analyse, à l'échelle moléculaire, du comportement macroscopique du matériau polymère et, en premier lieu, de ses propriétés mécaniques. Nous nous proposons d'accompagner le lecteur dans cette aventure scientifique à l'occasion d'un prochain ouvrage à paraître dans cette collection.

Remerciements

Nous avons le plaisir d'exprimer notre profonde gratitude à Lucien MONNERIE qui a largement contribué à la concrétisation de cet ouvrage par ses encouragements et ses conseils, et par une lecture très soignée et critique de tous nos manuscrits. Il nous fait aussi la gentillesse de préfacier l'ouvrage, en clin d'œil aux trente années de recherche que nous avons partagées avec lui, d'abord comme thésards durant

la préparation de nos doctorats d'État sous sa direction, puis comme chercheurs permanents de son laboratoire et finalement comme amis.

Pierre-Gilles DE GENNES, Michel LAGUÈS et Annick LESNE, ainsi que les Éditions Belin, nous ont totalement fait confiance pour rédiger cet ouvrage, qu'ils en soient sincèrement remerciés.

Nos remerciements vont aussi à : Sylvie BOILEAU, pour sa relecture amicale et rigoureuse de l'ultime version de nos manuscrits ; Cédric LORTHIOIR, pour la production de la belle modélisation moléculaire qui orne la page de couverture ; Christine GAILLET-SULPICE, pour la réalisation d'une partie des figures originales qui agrémentent le texte ; notre editrice, pour ses efforts et son talent à mettre le doigt sur le moindre manque de clarté de nos textes.

Un grand merci également à tous ceux qui sont ou ont été nos collègues au Laboratoire de physico-chimie structurale et macromoléculaire (maintenant physico-chimie des polymères et milieux dispersés) de l'ESPCI et au Laboratoire de recherche sur les polymères de Thiais. Par leurs discussions, ils nous ont fait découvrir des domaines qui ne nous étaient pas familiers et ils ont enrichi notre réflexion.

Enfin, nous avons sûrement une dette envers nos conjoints respectifs, Jean-Michel et Monique, pour les temps de loisirs qui leur ont été « volés » durant la préparation de cet ouvrage.

Françoise LAUPRÊTRE et Jean Louis HALARY

laupretre@glvt-cnrs.fr

jean-louis.halary@espci.fr

ENTRÉE EN MATIÈRE

1. Une petite expérience riche de sens

Parmi les composés organiques, les polymères (ou macromolécules) se différencient fortement des molécules de faible masse molaire par leurs propriétés physiques et chimiques. Pour s'en convaincre, intéressons-nous au comportement dans le toluène de deux composés : le sucre (autrement dit le saccharose, un bon exemple de petite molécule organique) et le polystyrène (sous la forme de grains), un polymère que chacun connaît au moins de nom. Lorsque l'on place dans un tube à essais quelques cristaux de sucre au contact du toluène, ils diminuent progressivement de volume par dissolution dans le solvant des molécules situées en surface de chaque cristal. Assez rapidement, surtout sous agitation du tube, le mélange saccharose-toluène se présente sous la forme d'une phase unique liquide, résultant d'une dissolution complète du soluté dans le solvant. Le phénomène se répète, par additions successives de saccharose, jusqu'à une limite au-delà de laquelle le système est constitué de deux phases, la phase solution saturée (de composition fixe à température donnée) et la phase solide de saccharose en excès. Renouvelons l'expérience dans un second tube à essais en plaçant cette fois dans le toluène quelques grains de polystyrène. L'observation est toute différente. Dans un premier temps, les grains de polystyrène subissent un phénomène de gonflement, dû à la pénétration de solvant au sein de la masse solide. L'agitation aidant, une dissolution complète du polymère dans le toluène est possible, mais à une échelle de temps beaucoup plus longue que dans la première expérience. L'addition de grains supplémentaires de polystyrène finit par conduire à la formation de deux phases, une phase solution et une phase polymère gonflé. Aucun phénomène analogue à la saturation n'est observé, car la concentration en polymère dans la phase « solide » dépend de la masse de la phase gonflée.

Nous verrons (chapitre 6) que ces différences de comportement en présence de solvant entre le saccharose et le polystyrène sont intimement liées à l'organisation du polystyrène sous la forme de longues chaînes. Ces chaînes présentent, en outre, la propriété d'avoir des masses molaires variables. Sur l'exemple considéré, on peut imaginer, en ordre de grandeur, que le squelette de chaque macromolécule comporte, en moyenne, quelques milliers de liaisons covalentes et que la taille

des chaînes les plus longues est de plusieurs dizaines de fois supérieure à celle des chaînes les plus courtes de la distribution.

Livrons-nous à une autre expérience : prenons une petite balle de caoutchouc (une balle de squash, par exemple) et immergeons-la dans un grand récipient rempli de toluène et fermé hermétiquement. Comme les grains de polystyrène, la balle est sujette au phénomène de gonflement. Assez rapidement, son volume croît dans des proportions importantes : si le diamètre de la balle double, son volume est multiplié par huit ! Notons qu'il n'y aura jamais dissolution de la balle dans le toluène, même après un temps très long (tout au plus, il y aura une extraction de colorants et d'autres agents de formulation). En outre, ce phénomène de gonflement est réversible : par évaporation du toluène, la balle peut retrouver sa taille initiale. L'atteinte d'un équilibre de gonflement s'explique par le fait que les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts chimiques : elles ont été réticulées pour former un réseau tridimensionnel. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, différents procédés de réticulation existent : dans le cas des caoutchoucs (et en particulier dans l'industrie des pneumatiques), la réticulation se fait à chaud en présence de soufre et a été appelée vulcanisation par son inventeur C. Goodyear¹.

2. La « guerre des micelles » et ses conséquences heureuses

Même si l'organisation des molécules de polymère sous la forme de longues chaînes de liaisons covalentes est admise aujourd'hui, un petit détour par l'histoire de la chimie macromoléculaire ne manque pas d'enseignements. G. Champetier², qui fut l'un des pionniers de cette discipline en France, y consacra un petit ouvrage méconnu [1].

Au XIX^e siècle et encore au début du XX^e siècle, les polymères connus étaient bien peu nombreux : essentiellement le caoutchouc (dans lequel le motif isoprène avait été identifié par M. Faraday³ dès 1826), la cellulose et quelques dérivés cellulosiques, et le poly(oxyde de méthylène). L'idée qui faisait alors autorité pour rendre compte de l'arrangement polymère = (motif monomère)_n était la théorie micellaire, dans laquelle *n* désignait le nombre de molécules semblables associées par interaction dans chaque agrégat (appelé « micelle ») de la solution (qualifiée de « colloïdale » car son état ressemble à celui de la colle de gélatine). Tout le mérite de H. Staudinger⁴ fut de croire à la notion de « molécule géante », formée d'un enchaînement de liaisons covalentes, et de contribuer, après de sévères controverses, à valider expérimentalement ce concept. Contrepartie heureuse, cette longue « guerre des micelles » suscita une profusion de travaux remarquables en solution, permettant la détermination de *n* pour de nombreux polymères grâce

¹ Charles Goodyear (1800-1860), inventeur américain qui a découvert la vulcanisation du caoutchouc naturel en 1839.

² Georges Champetier (1905-1980) a été en France l'un des fondateurs et le promoteur de la chimie macromoléculaire.

³ Michael Faraday (1791-1867), savant anglais très connu pour ses travaux en physique (électrostatique, électromagnétisme...), qui a également découvert différents composés organiques insaturés dont le benzène et l'isoprène.

⁴ Hermann Staudinger (1881-1965), prix Nobel de chimie en 1953.

au dosage des groupes terminaux, à la mesure de la pression osmotique et de la viscosité, à la diffusion de la lumière, à l'ultracentrifugation... Nous aurons l'occasion de revenir (chapitre 6) sur l'apport de ces techniques. L'apothéose de cette période de construction des fondements chimiques et physico-chimiques de la science des macromolécules fut atteinte avec les travaux de P. J. Flory⁵.

3. L'essor du matériau polymère

Avec la maîtrise de la synthèse d'une grande variété de polymères et leur emploi dans un nombre d'applications sans cesse croissant, vint le temps de l'étude du matériau polymère, c'est-à-dire des macromolécules considérées non plus en solution, mais en masse. Des champs d'étude nouveaux s'ouvrirent alors, portant notamment sur :

- le phénomène de transition vitreuse, qui marque le passage du matériau polymère d'un état solide rigide à un état caoutchoutique ou liquide visqueux ;
- la morphologie semi-cristalline, révélée pour certains polymères (en particulier ceux synthétisés par les méthodes de Ziegler et Natta⁶) par l'existence d'une température de fusion bien définie et de raies fines sur les spectres de diffraction des rayons X, comparables à celles observées sur des cristaux de petites molécules ;
- les propriétés mécaniques et, phénomène inhabituel, leur forte dépendance en fonction du temps et de la température de mesure ;
- les propriétés rhéologiques, cruciales pour définir les conditions de mise en forme des polymères.

À cette occasion, nombre de concepts nouveaux et de modèles théoriques furent développés pour interpréter les comportements observés. Citons, à titre d'exemples qui seront développés plus loin : la modélisation moléculaire des polymères en masse, les notions de volume libre dynamique, d'enchevêtrements et de contraintes topologiques, la théorie de la reptation, chère à de Gennes⁷, selon laquelle la problématique de mouvement d'une chaîne macromoléculaire au sein d'un polymère à haute température est analogue à celle d'un serpent cherchant à se dégager du nœud de vipères au milieu duquel il a traversé la période hivernale. Il est intéressant d'observer que les discussions autour des idées de reptation eurent pour retombée de conduire les chimistes à la synthèse de nouvelles macromolécules à architecture sophistiquée, comme les polymères en étoile (à nombre de branches ajustables), qui ont depuis trouvé des applications industrielles. Comme cela avait été le cas pour les systèmes en solution dans les années 1950, l'étude des matériaux polymères, aux propriétés parfois bien différentes de celles, mieux connues, d'autres matériaux comme les métaux ou les céramiques, favorisa le développement de nouvelles techniques expérimentales. Citons, entre autres, la diffusion des rayons X aux petits angles, la diffusion des neutrons, la RMN de l'état solide, techniques auxquelles il sera souvent fait référence dans cet ouvrage.

⁵ Paul John Flory (1910-1985), prix Nobel de chimie en 1974.

⁶ Karl Ziegler (1898-1973), Giulio Natta (1903-1979), prix Nobel de chimie en 1963.

⁷ Pierre Gilles de Gennes (1932-), prix Nobel de physique en 1991, auteur de *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, 1979.

4. Les matériaux polymères aujourd'hui

Désormais, les polymères ont une importance économique considérable et envahissent tous les domaines de notre vie. Ce résultat tient pour beaucoup aux efforts déployés par des milliers de chercheurs, tant à l'université que dans l'industrie, en vue d'adapter les propriétés aux besoins. À cet égard, trois axes d'étude méritent une attention particulière : la réalisation de mélanges de polymères, la synthèse de copolymères d'architecture variée et contrôlée, et la formulation des matériaux.

Utilisée dans le cas des métaux dès les temps préhistoriques, l'idée de réaliser des mélanges (« alliages ») pour optimiser les propriétés a été évidemment appliquée aux polymères. Les mélanges miscibles de polymères sont très intéressants, car ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs. En fait, pour des raisons entropiques que nous détaillerons plus loin (chapitre 7), ces mélanges miscibles sont peu nombreux. La plupart des mélanges de polymères sont incompatibles et permettent, en particulier, grâce à l'obtention de morphologies biphasiques bien choisies, de fournir des matériaux résistant au choc.

De leur côté, les chimistes se sont donné les clés pour préparer des copolymères, macromolécules formées de motifs de répétition différents, fixés les uns aux autres soit de façon aléatoire (copolymères statistiques), voire régulière (copolymères alternés), soit sous la forme de séquences plus ou moins longues d'une même espèce (copolymères à blocs). Les copolymères dont les blocs ne sont pas miscibles entre eux présentent des morphologies bien définies qui varient en fonction du pourcentage de chaque bloc. Ces copolymères présentent un intérêt accru par rapport aux mélanges incompatibles, mais à un coût de production beaucoup plus élevé.

Enfin, la formulation des polymères consiste à leur incorporer des additifs, dont les effets sont essentiels pour les applications. Si certains additifs sont d'un usage courant et remplissent une fonction bien précise (charges minérales incorporées pour réduire le coût, anti-oxydants pour améliorer la tenue à la chaleur et aux UV, etc.), d'autres ont un mécanisme d'action beaucoup plus complexe. Tel est le cas, par exemple, des charges de noir de carbone ou de nano-silice dans les élastomères, qui ont pour rôle d'accroître le module élastique, d'améliorer la résistance à la rupture, à la déchirure et à l'usure, et de dissiper une partie de l'énergie mécanique qui leur est fournie. De même, des argiles organophiles sont incorporées aux thermoplastiques pour renforcer leurs propriétés mécaniques, réduire leur perméabilité aux gaz ou améliorer leur résistance au feu.

5. Les polymères en quelques chiffres

Pour bien mesurer l'impact et les enjeux économiques des polymères, il est intéressant de garder en mémoire quelques chiffres issus de statistiques récentes.

En 2003, la production mondiale de polymères (caoutchoucs compris) a été d'environ 190 millions de tonnes. Ce chiffre peut paraître faible, comparé à celui de la production d'acier (environ 965 millions de tonnes). Mais deux remarques

s'imposent. D'une part, les polymères ont une masse volumique (de l'ordre de $1\,100\text{ kg.m}^{-3}$ en moyenne) très inférieure à celle de l'acier ($7\,900\text{ kg.m}^{-3}$), ce qui veut dire que leur production volumique est plus importante : 173 millions de m^3 par an pour les polymères, contre 122 millions de m^3 pour l'acier. D'autre part, les polymères, matériaux « jeunes », connaissent une progression beaucoup plus rapide que l'acier : au cours des trente dernières années, leur production s'est accrue d'un facteur 3,6 (facteur 1,4 pour l'acier).

Toujours en 2003, mais en se limitant à la France, la production de polymères (caoutchoucs compris) a atteint un niveau record de 7,5 millions de tonnes, pour un chiffre d'affaires d'environ 8,4 milliards d'euros. Elle irrigue les domaines d'activité de la façon suivante : 34,5 % pour l'emballage (films, bouteilles), 22,1 % pour les transports (automobiles, aéronautique, ferroviaire, marine, etc. ; ce chiffre tient compte des élastomères utilisés dans la fabrication des pneumatiques), 20,8 % pour le bâtiment et les travaux publics, 4,9 % pour le sport et les loisirs ; les 17,7 % restants se partagent entre différents secteurs où des polymères à propriétés avancées sont souvent recherchés : électricité et électronique, aérospatial, médical, etc.

L'examen des statistiques économiques montre également qu'en dépit de la variété de structures chimiques disponibles, seuls quelques polymères, ou familles de polymères, contribuent à l'essentiel de la production industrielle. Le « palmarès », établi en termes de pourcentage de la consommation globale de polymères en France, est le suivant :

- 1) le polyéthylène (ou plutôt, les polyéthylènes, car nous verrons dans le chapitre 1 qu'il en existe plusieurs variétés aux propriétés bien différenciées) : 23,6 % ;
- 2) le polypropylène : 19,1 % ;
- 3) le poly(chlorure de vinyle) : 16,1 % ;
- 4) les élastomères : 11,5 % ;
- 5) les thermodurcissables : 6,6 %.

Plus loin dans le classement viennent : le polystyrène (sous toutes ses formes) : 5 % ; le poly(méthacrylate de méthyle) et autres acryliques : 3,4 % ; les polyamides : 2,9 %.

Quant au poly(éthylène téréphtalate), un polyester connu du grand public sous l'acronyme de PET, qui ne tient qu'un rang encore plus modeste (1,5 %), sa consommation moyenne annuelle par habitant des pays développés est quand même de l'ordre de 3,6 kg. Bien entendu, une attention toute particulière sera portée dans notre ouvrage à ces quelques polymères « vedettes ».

Avant de quitter ces statistiques instructives, établies à partir de données compilées par la profession [2], il convient de donner un dernier chiffre auquel tiennent beaucoup les producteurs. Seulement 4 % de la consommation mondiale annuelle de pétrole est nécessaire à la production des polymères et leur utilisation permet d'en économiser une quantité bien supérieure (isolation des bâtiments, réduction de la consommation d'essence des automobiles, recyclage, incinération propre des déchets chimiques, etc.). Ainsi, on peut avancer l'idée que les polymères permettent d'économiser plus d'énergie qu'ils n'en consomment.

6. De la macromolécule au matériau polymère

À ce stade avancé de la connaissance et des applications des polymères, il est très tentant de rechercher des règles, au moins unificatrices, et si possible prédictives, qui relieraient la structure chimique du matériau à ses propriétés macroscopiques. Quoiqu'encore modeste dans ses résultats, cette démarche passe par une analyse détaillée des propriétés statiques et dynamiques des chaînes. L'esprit de cet ouvrage est précisément de donner au lecteur les outils pouvant y conduire. Il se voudrait, en cela, complémentaire d'ouvrages de référence antérieurement publiés.

L'itinéraire proposé pour entamer ce parcours « de la macromolécule au matériau » comporte les étapes suivantes, objet des deux parties du présent ouvrage :

- synthèse et caractérisation des architectures polymères (chapitres 1 à 4) ;
- propriétés statiques et dynamiques des polymères, en allant de la macromolécule isolée dans le vide à la macromolécule dans un solvant et à la macromolécule dans la masse d'un polymère amorphe, en considérant ensuite les particularités des réseaux tridimensionnels et des polymères semi-cristallins (chapitres 5 à 10).

L'aboutissement logique de cette démarche est la recherche de relations entre la structure extrêmement diversifiée des macromolécules et les propriétés d'usage des matériaux qu'elles permettent de produire. Vu sous l'angle industriel, l'établissement de règles prédictives est un enjeu économique très important. Cette nouvelle étape, qui constitue la fin du parcours « de la macromolécule au matériau » passe par une analyse, à l'échelle moléculaire, du comportement macroscopique du matériau polymère et, en premier lieu, de ses propriétés mécaniques.

Nous nous proposons d'accompagner le lecteur dans cette aventure scientifique à l'occasion d'un prochain ouvrage à paraître dans cette collection.

7. La suite de l'histoire

Quand bien même tous ces objectifs seraient atteints, il faut garder à l'esprit que plusieurs aspects fondamentaux de la science des polymères sont restés, d'un choix délibéré, en dehors du périmètre de notre démarche.

Citons en particulier :

- les méthodes de mise en forme des matériaux polymères ;
- les propriétés des polymères aux interfaces et, en particulier, les aspects d'adhésion.

Et comment feindre d'ignorer le développement des polymères hydrosolubles et des biopolymères, sous-tendu, d'une part, par des préoccupations touchant au respect de l'environnement et à la biodégradabilité des matériaux et, d'autre part, par des perspectives de nouveaux champs d'applications agroalimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, etc. ?

La raison de ces « impasses » est que la science des polymères fait appel à un éventail extrêmement large de concepts de la chimie et de la physique. Ceux attachés

à la mise en forme, à l'adhésion, aux polyélectrolytes et aux biopolymères mériteraient, à eux seuls, que leur soit consacré un ouvrage spécifique. C'est peut-être cela la suite de l'histoire qu'il appartiendra à d'autres d'écrire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. CHAMPETIER, *Histoires de macromolécules*, ESPCI (1983).
- [2] Données publiées annuellement par le Syndicat des producteurs de matières plastiques, 92800 Puteaux (www.spmmp.org).

Quelques ouvrages de référence :

- G. CHAMPETIER, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson (1969).
- J.D. FERRY, *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley (1980).
- M. FONTANILLE, Y. GNANOU, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002).
- U.W. GEDDE, *Polymer physics*, Chapman & Hall (1995).
- H.H. KAUSCH, N. HEYMANS, C. PLUMMER, P. DECROLY, *Traité des Matériaux, volume 14 Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- G. ODIAN, *Principles of polymerization*, Mc Graw-Hill (1970).
- L.H. SPERLING, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, 6^e édition (2006).
- I.M. WARD, *Mechanical properties of solid polymers*, Wiley (1983).
- R.J. YOUNG, P.A. LOVELL, *Introduction to polymers*, Chapman & Hall (1991).
- Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, volumes 1 à 14, Groupe français d'études et d'applications des polymères.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES



En préambule à l'approche moléculaire des propriétés des polymères, il est indispensable d'avoir à l'esprit quelques notions fondamentales concernant la synthèse des macromolécules (polymérisations par étapes ou en chaîne), leur caractérisation (nature des enchaînements, distribution des longueurs de chaînes) et la variété des architectures polymères qui peuvent être produites. Tel est l'objet de cette première partie :

Chapitre 1 : Les voies classiques de la synthèse macromoléculaire

Chapitre 2 : Réactions de copolymérisation, de greffage et de réticulation

Chapitre 3 : Caractérisation des macromolécules

Chapitre 4 : Méthodes avancées de synthèse macromoléculaire.

CHAPITRE

1

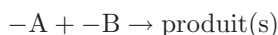
LES VOIES CLASSIQUES DE LA SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE

Seront successivement traitées dans ce chapitre la polymérisation par étapes (en distinguant le cas des chaînes linéaires de celui des réseaux tridimensionnels) et la polymérisation en chaîne (en en déclinant les différentes formes : polymérisation radicalaire, polymérisation anionique, polymérisation cationique et polymérisation par complexes de coordination).

1.1. La polymérisation par étapes

1.1.1. Généralités

La chimie organique a clairement identifié les conditions de réaction entre deux espèces chimiques porteuses de groupes fonctionnels A et B suivant le schéma :



Le tableau 1.1 rappelle quelques exemples de couples A et B, et les produits qu'ils permettent d'obtenir, soit spontanément, soit en présence de catalyseurs appropriés.

Suivant les cas, deux types de réaction (1 et 2) peuvent être distingués, selon que les réactions s'accompagnent ou non de la formation d'un produit d'élimination.


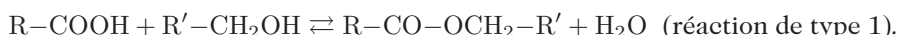
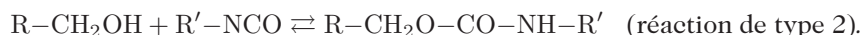
A	B	Enchaînement formé
Acide carboxylique R-COOH	Alcool R-OH	Ester -CO-O-
Acide carboxylique R-COOH	Amine R-NH ₂	Amide -CO-NH-
Alcool (ou phénol) R(ou Ar)-OH	Phosgène COCl ₂	Carbonate -O-CO-O-
Alcool R-OH	Isocyanate R-N=C=O	Uréthane -O-CO-NH-
Alcool R-OH	Aldéhyde R-CHO	Acétal -O-CHR-O-
Amine R-NH ₂	Anhydride -CO-O-CO-	Imide -CO-NR-CO-
Phénol Ar-OH	Méthanal H-CHO	Phénolique -Ar-CH ₂ -
Cycle oxirane  (époxyde)	Amine R-NH ₂ ou R-NH-	Époxy -CHOH-CH ₂ -NR-
Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Éther -C-O-C-
Silanol R ₃ -Si-OH	Silanol R ₃ -Si-OH	Siloxane -Si-O-Si-

Tableau 1.1. Quelques réactions utilisées en polymérisation par étapes.

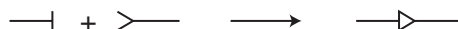
Ainsi, dans la réaction entre un acide carboxylique et un alcool, la formation de l'ester s'accompagne de celle d'une molécule d'eau :



En revanche, dans la réaction entre un alcool et un isocyanate, aucun sous-produit n'accompagne la formation de l'uréthane :



Les différences existant entre ces deux types de réaction ont des conséquences pratiques intéressantes. Ainsi, l'équilibre d'estérification (pris comme exemple de réaction de type 1) peut être déplacé en faveur de l'ester en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. D'un autre côté, les réactions de type 2 ne font intervenir aucune perte de masse entre les réactifs et le produit attendu, ce qui laisse augurer de sa formation sans retrait volumique significatif. Néanmoins, par souci de simplification, la distinction entre les types 1 et 2 ne sera plus faite dans la suite de ce chapitre, où ces réactions élémentaires seront schématisées sous la forme :



dans laquelle le symbole $|$ représente un groupe réactif A, le symbole $>$ un groupe réactif B ; le « triangle » formé désigne le groupe fonctionnel issu de la réaction entre A et B et le symbole horizontal $-$ le reste de chaque molécule.

Dans la perspective de former des édifices macromoléculaires, il est important de souligner que la réactivité des fonctions A et B ne dépend que peu de la longueur des squelettes hydrocarbonés qui les portent. Une illustration bien connue de ce résultat concerne les vitesses d'estérification par l'éthanol des acides carboxyliques linéaires $H-(CH_2)_n-COOH$ (tableau 1.2) : la constante de vitesse de réaction k est indépendante de n pour tout n strictement supérieur à 2.

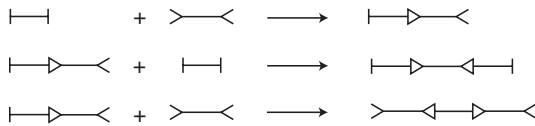
<i>n</i>	1	2	3	4	5	8	9	11	13	15	17
10⁵ <i>k</i> (L.mol⁻¹.s⁻¹)	221	153	75	75	74	75	74	76	75	77	77

Tableau 1.2. Constantes de vitesse d'estérification dans une série homologue d'acides carboxyliques.

Les réactions élémentaires rappelées dans le tableau 1.1 peuvent être mises à profit pour la synthèse de polymères à condition d'utiliser des réactifs de fonctionnalité (définie comme le nombre de fonctions réactives par molécule) au moins égale à 2. Comme nous le verrons dans les paragraphes ci-dessous, des chaînes polymères linéaires se formeront si les fonctionnalités des molécules portant les fonctions A et B sont égales à 2. Des réseaux tridimensionnels seront obtenus pour des fonctionnalités plus élevées.

1.1.2. Synthèse de polymères linéaires

Dans le cas où les réactifs sont difonctionnels (fonctionnalités $f_A = f_B = 2$), les objets formés sont linéaires et les trois réactions élémentaires sont du type :



La FIG. 1.1 schématise l'évolution de la réaction en fonction du temps lorsque les réactifs sont en proportions rigoureusement stœchiométriques (même nombre de fonctions A et B dans le milieu). Tous les monomères disparaissent rapidement et la longueur moyenne des chaînes s'accroît progressivement, d'où le nom de polymérisation par étapes.

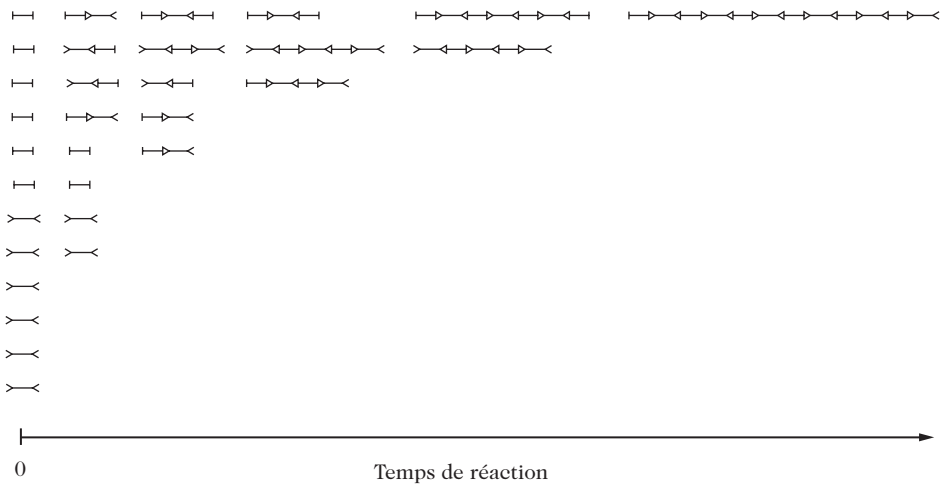
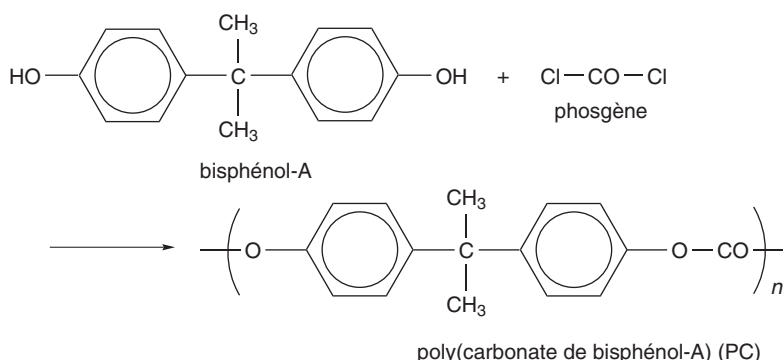
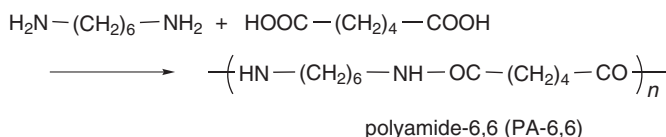
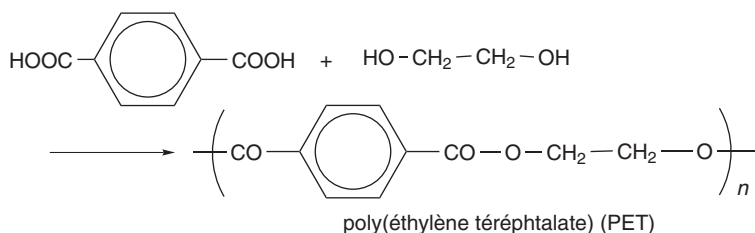


Figure 1.1. Schéma de principe d'une polymérisation par étapes A-A + B-B dans des conditions stœchiométriques. (Le chemin suivi entre l'état initial et l'état final unique ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.)

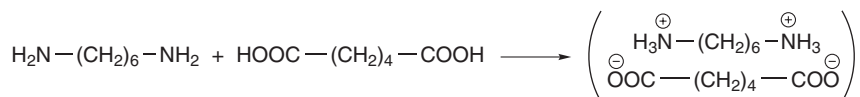
Ce schéma général de polymérisation peut être illustré par trois exemples, relatifs à des polymères linéaires de grande importance industrielle que nous retrouverons souvent au fil de cet ouvrage :



Si toutes les fonctions A et B réagissaient, une chaîne unique serait obtenue en fin de réaction. Mais bien sûr, cette condition idéale n'est jamais atteinte en pratique, comme nous le verrons ultérieurement (chapitre 3, paragraphe 3.1.3.1).

Dès à présent, il est aisé de se convaincre que l'existence, par exemple, d'un écart à la stœchiométrie (FIG. 1.2a) ou la présence d'impuretés monofonctionnelles RB (FIG. 1.2b) suffisent à limiter considérablement la longueur des chaînes.

Par exemple, dans la préparation industrielle du polyamide-6,6, une façon simple d'assurer la stœchiométrie consiste à passer par l'étape intermédiaire de synthèse du « sel de nylon » :



Il s'agit d'un produit stable, qui peut être purifié par recristallisation dans l'eau, puis polymérisé sous pression réduite pour déplacer l'équilibre d'amidification.

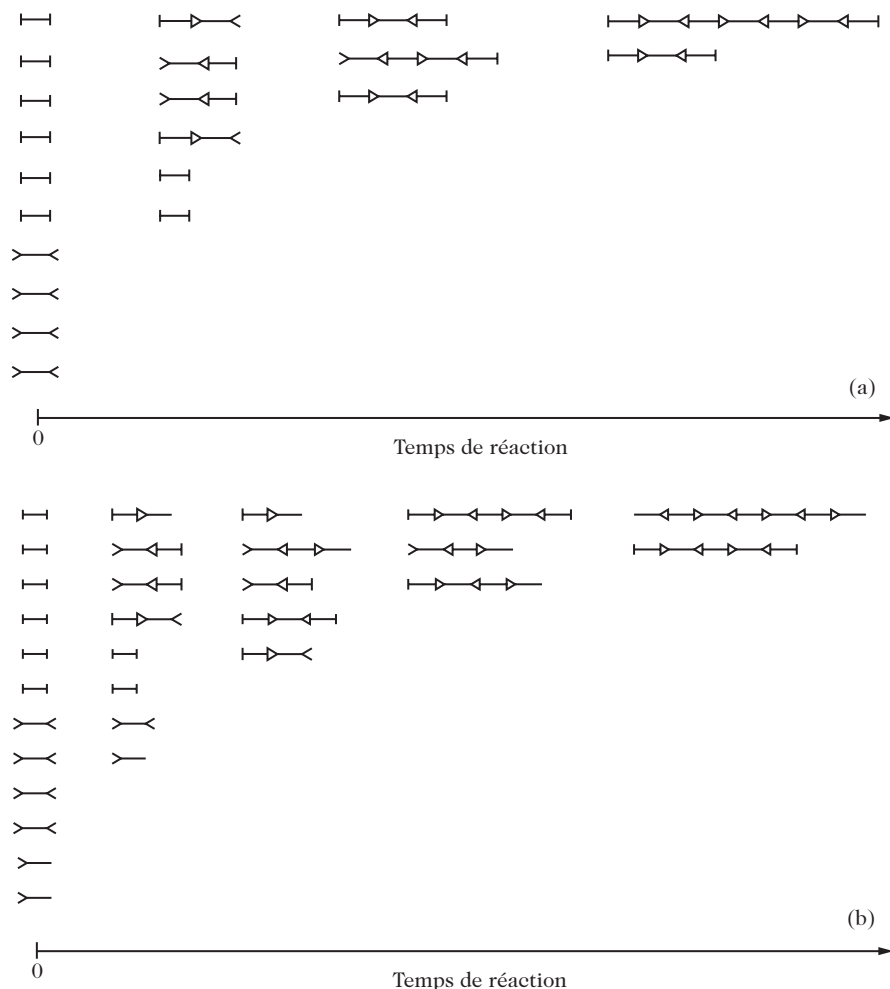
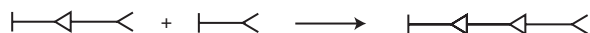
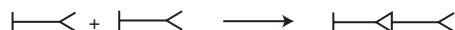


Figure 1.2. (a) Schéma de principe d'une polymérisation par étapes A-A + B-B dans des conditions non stœchiométriques : la réaction s'arrête à la fin de la 4^e étape, faute de fonctions < disponibles. (Le chemin suivi entre l'état initial et un état final possible parmi d'autres ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.) (b) Schéma de principe d'une polymérisation par étapes A-A + B-B en présence d'impuretés monofonctionnelles RB (représentées par >-) : la réaction s'arrête à la fin de la 4^e étape, faute de fonctions < disponibles. (Le chemin suivi entre l'état initial et un état final possible parmi d'autres ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.)

Comme pour la réaction A-A + B-B, on peut considérer la polymérisation de réactifs difonctionnels de type A-B. Les réactions élémentaires sont alors :



Identique à $> \text{---} > \text{---} >$

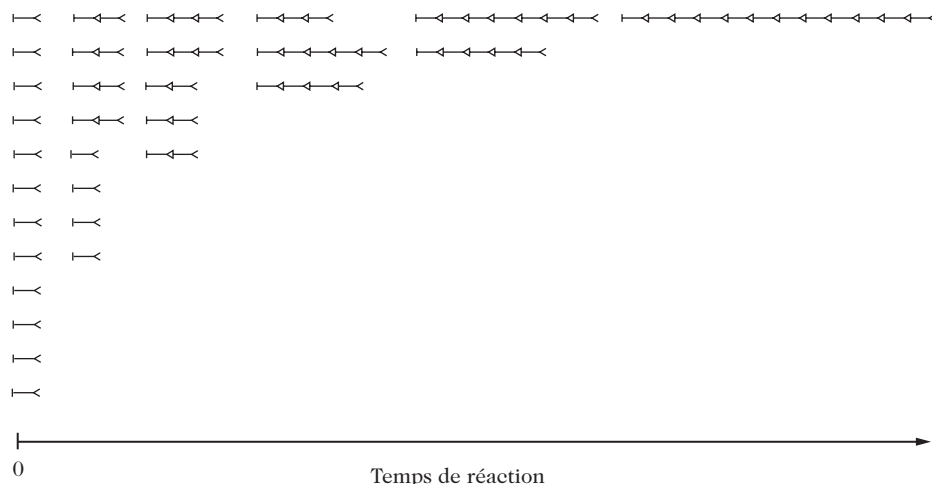
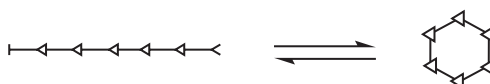


Figure 1.3. Schéma de principe de la polymérisation par étapes de monomères difonctionnels A-B. (Le chemin suivi entre l'état initial et l'état final unique ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.)

Les objets formés sont linéaires, et les conclusions sur la disparition des monomères et la croissance des chaînes par étapes restent valables. (FIG. 1.3).

On pourrait cependant imaginer la formation de produits de cyclisation suivant le schéma :

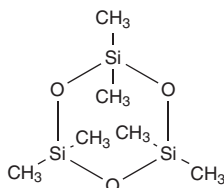


En fait, les formes cycliques sont généralement défavorisées pour des raisons entropiques, tenant à la limitation du nombre des arrangements possibles. Seuls des motifs cycliques renfermant au moins six liaisons sont à considérer, dans la mesure où la cyclisation ne s'accompagne alors pas d'une distorsion des angles de valence. Cette situation touche certains monomères, dimères ou trimères, mais pas les molécules plus grosses, oligomères ou polymères.

À titre d'exemple, on peut citer le cas du polyamide-6 qui est préparé à partir d' ϵ -caprolactame, produit de déshydratation interne de l'acide aminé correspondant :



De même, dans la synthèse du poly(diméthylsiloxane), le réactif est sous une forme cyclique, par exemple :



Même si la remarque peut paraître triviale, signalons que les motifs de répétition « isomères » issus d’une polymérisation A–A + B–B ou de son homologue A–B sont en fait différents. Ce résultat, déjà apparent en comparant les FIGS. 1.1 et 1.3, est illustré dans le tableau 1.3 par l’exemple concret des polyamides-6,6 et -6. Les différences subtiles de formule chimique s’accompagnent de différences marquées de certaines propriétés des matériaux.

	Polyamide-6,6	Polyamide-6
Motif de répétition	–NH–(CH ₂) ₆ –NH–CO–(CH ₂) ₄ –CO–	–NH–(CH ₂) ₅ –CO–
Formule brute	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₆ H ₁₁ NO
Température de fusion (°C)	265	215
Prise d’humidité (%)	8	9
Contrainte à la rupture à 25 °C (MPa)	77	60
Élongation à la rupture à 25 °C (%)	300	285
Résistance au choc à 25 °C (J.m ^{–1})	108	136

Tableau 1.3. Comparaison de quelques caractéristiques¹ des polyamides-6,6 et -6.

Pour conclure ce paragraphe relatif à la polymérisation par étapes des réactifs difonctionnels, indiquons qu’une vision plus précise de l’évolution de la taille des chaînes en fonction du degré d’avancement des réactions sera présentée dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.3.1), une fois que les définitions statistiques relatives à la longueur des chaînes et à la distribution de leur longueur auront été introduites.

1.1.3. Synthèse de réseaux tridimensionnels

Définissons, d’une manière très générale, la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$ d’un mélange de monomères comme le rapport du nombre de fonctions qui peuvent effectivement réagir au nombre total de monomères. Ainsi, pour un mélange initialement constitué de n_A^0 monomères de fonctionnalité f_A porteurs des fonctions A et de n_B^0 monomères de fonctionnalité f_B porteurs des fonctions B, pris dans un rapport de nombre de moles $r = \frac{n_A^0}{n_B^0} < 1$ tel que les fonctions A et B sont en proportions stœchiométriques, on a :

$$\langle f \rangle = \frac{n_A^0 f_A + n_B^0 f_B}{n_A^0 + n_B^0} = \frac{r f_A + f_B}{1 + r} \tag{1.1}$$

La condition pour que se forment des objets ramifiés conduisant rapidement à une structure tridimensionnelle est que $\langle f \rangle$ soit supérieur à 2.

Ce résultat est illustré sur les FIGS. 1.4 et 1.5 correspondant à des systèmes stœchiométriques, pour lesquels $f_A = 2$ et respectivement $f_B = 3$ ou $f_B = 4$.

¹ La notion de température de fusion est présentée en détail dans le chapitre 9. Les notions de contrainte et de déformation (élongation dans le cas d’un essai de traction) sont définies dans le chapitre 7. En revanche, les valeurs de contrainte à la rupture, élongation à la rupture et résistance au choc ne sont pas discutées dans cet ouvrage, mais leur signification est intuitive en termes de propriétés d’usage : les valeurs présentées illustrent le fait que le polyamide-6,6 présente les meilleures caractéristiques de résistance à la rupture et que le polyamide-6 est le plus apte à subir un choc sans endommagement catastrophique.

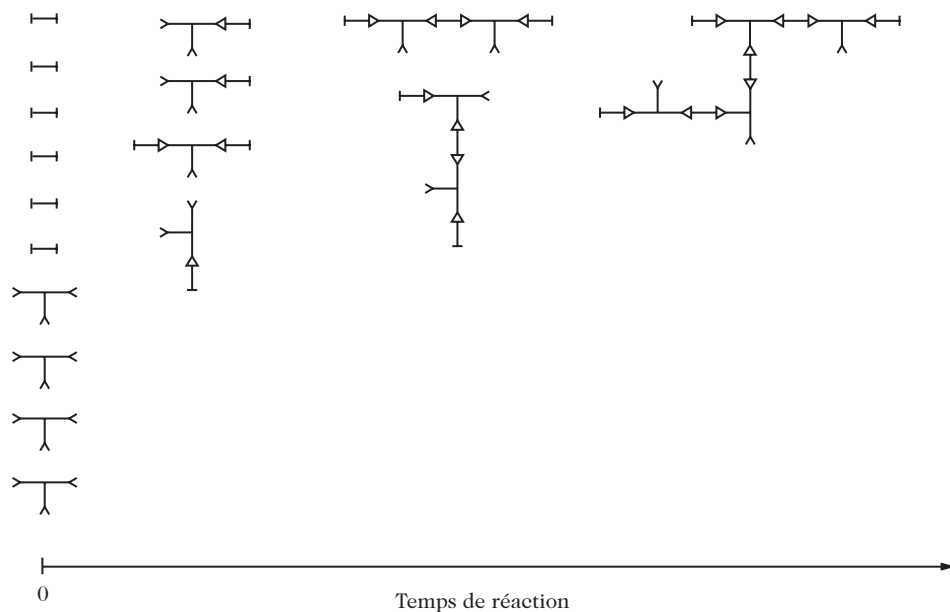


Figure 1.4. Schéma de principe d'une polymérisation par étapes A-A + B-B-B ($f_A = 2$ et $f_B = 3$) dans des conditions stoechiométriques. (Le chemin suivi entre l'état initial et un état final possible parmi d'autres ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.)

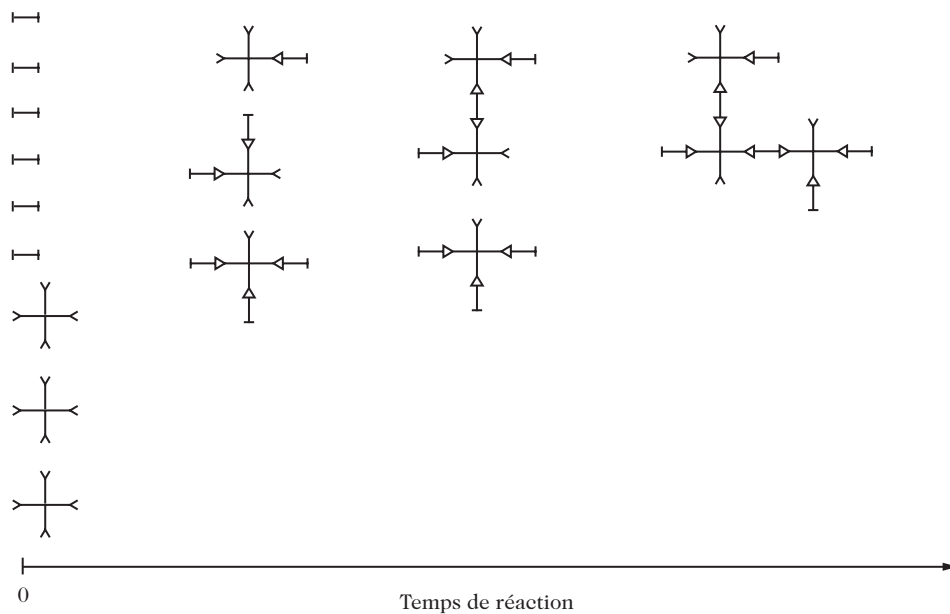


Figure 1.5. Schéma de principe d'une polymérisation par étapes A-A + B-B-B-B ($f_A = 2$ et $f_B = 4$) dans des conditions stoechiométriques. (Le chemin suivi entre l'état initial et un état final possible parmi d'autres ne correspond qu'à l'un des nombreux scénarios possibles.)

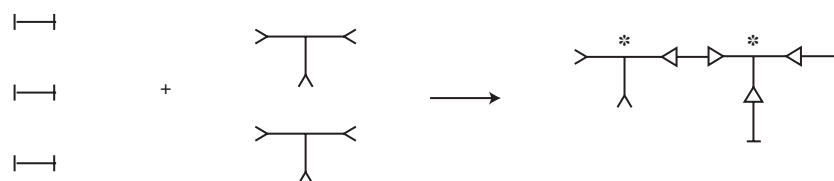
Intuitivement, on imagine sans difficulté (comme suggéré sur les FIGS. 1.4 et 1.5) que plus $\langle f \rangle$ est grande, plus la densité de points de réticulation est élevée dans le

réseau final. Ainsi, le choix de la fonctionnalité et du rapport stœchiométrique des réactifs apparaît comme un moyen simple de moduler l'architecture des réseaux. Ce concept est largement mis à profit dans la formulation de systèmes d'intérêt industriel, comme les résines époxydes ou les résines glycérophthaliques.

L'obtention de réseaux « lâches » (de densité de réticulation réduite) à partir de réactifs de fonctionnalité élevée peut résulter, tout en conservant la stœchiométrie entre les fonctions A et B, de l'incorporation dans les formulations de réactifs de fonctionnalité plus faible, qui jouent le rôle d'extenseurs de maille (FIG. 1.6).

On peut aussi obtenir des réseaux lâches en construisant des réseaux imparfaits à partir des deux réactifs de fonctionnalité élevée. À cette fin, on peut soit limiter le degré d'avancement des réactions de mélanges stœchiométriques en jouant sur la température et la durée de polymérisation (réseaux « sous-cuits »), soit jouer sur la composition en imposant un écart à la stœchiométrie ou en introduisant des réactifs monofonctionnels. Évidemment, les réseaux polymères obtenus par ces différentes approches ne présenteront pas les mêmes propriétés thermomécaniques, car l'effet de motifs extenseurs de maille sera différent de celui de motifs pendants.

$$\langle f \rangle = 12/5 = 2,40$$



$$\langle f \rangle = 20/9 = 2,22$$

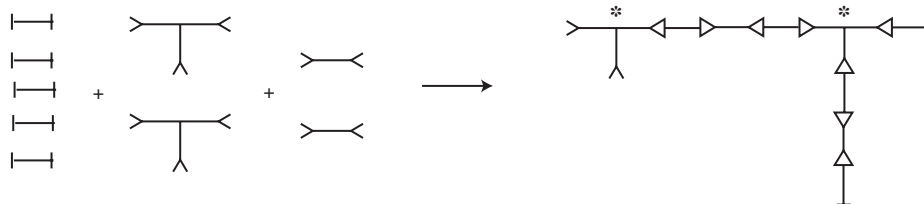


Figure 1.6. Influence de la fonctionnalité moyenne de systèmes stœchiométriques sur la longueur des mailles du réseau (distance entre deux étoiles).

Au cours de la formation de réseaux tridimensionnels, il est intéressant de suivre l'évolution de la viscosité des milieux réactionnels en fonction du degré d'avancement p des réactions. En début de réaction, la viscosité augmente progressivement, comme lors de la polymérisation par étapes de monomères bifonctionnels. Mais ensuite, à partir d'un certain degré d'avancement, la viscosité se met à croître de façon approximativement hyperbolique pour devenir infinie à partir du degré d'avancement p_g . On dit que le point de gel est atteint. Le milieu, qui a alors perdu toute propriété d'écoulement, est constitué de deux phases : une phase gel (correspondant au réseau encore imparfaitement construit et chimiquement réactif, mais déjà insoluble dans tout solvant qui ne le dégrade pas) et une phase sol

(correspondant à des chaînes ramifiées plus courtes, également réactives chimiquement, mais encore solubles dans des solvants appropriés). À mesure que la réaction se poursuit, la phase sol diminue progressivement au profit de la phase gel par réactions de proximité entre les fonctions A et les fonctions B résiduelles, éventuellement jusqu'à l'obtention d'un polymère totalement insoluble.

Comme l'illustre la FIG. 1.7, le point de gel est atteint à un degré d'avancement p_g d'autant plus faible que la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$ des réactifs est élevée, en bon accord avec les prévisions qualitatives des FIGS. 1.4 à 1.6.

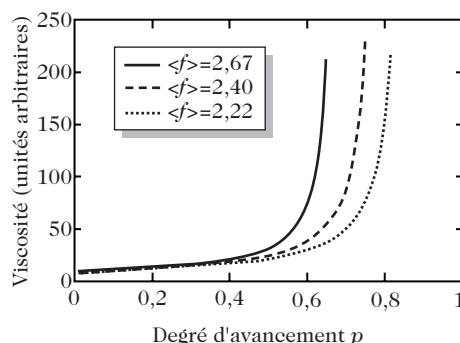


Figure 1.7. Évolution de la viscosité en fonction de l'avancement de la réaction dans le cas de différents réseaux tridimensionnels ($\langle f \rangle = 2,67$: système de la FIG. 1.5; $\langle f \rangle = 2,40$: système de la FIG. 1.4; $\langle f \rangle = 2,22$: système « lâche » de la FIG. 1.6).

De nombreux calculs théoriques ont été proposés pour rendre compte de la valeur de p_g . Les expressions auxquelles ils aboutissent dépendent du critère adopté pour décrire l'état de gel. Sans entrer dans les détails et en se limitant au cas des systèmes stœchiométriques (pour lesquels les calculs et les équations finales sont les plus simples), deux approches peuvent être retenues pour déterminer une expression de p_g : celle de Carothers (1936) et celle de Flory-Stockmayer (1952).

Carothers suppose que le point de gel survient lorsque, l'établissement de liaisons intermoléculaires n'étant plus possible, le composé macromoléculaire est constitué par une seule molécule géante tridimensionnelle. Cette hypothèse conduit à l'expression très simple :

$$p_g = \frac{2}{\langle f \rangle} \quad (1.2)$$

Dans la théorie de Flory-Stockmayer, conservant l'hypothèse de la formation de molécules infiniment grandes au point de gel, l'accent est mis sur la probabilité que possède un groupement réactif appartenant à une unité multifonctionnelle de type B_f de conduire, par l'intermédiaire d'un enchaînement d'unités bifonctionnelles de type B-B, à une autre unité multifonctionnelle. On aboutit ainsi, pour un système A-A + B_f + B-B, à l'expression :

$$p_g = [1 + \Phi_B (f_B - 2)]^{-\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

dans laquelle f_B désigne la fonctionnalité (> 2) du réactif B_f et Φ_B le rapport du nombre de fonctions B provenant de B_f au nombre total de fonctions B (provenant de B_f et de B-B).

Le tableau 1.4, relatif aux systèmes décrits sur la FIG. 1.7, montre que les expressions de Carothers et de Flory-Stockmayer encadrent remarquablement bien (respectivement par excès et par défaut) les valeurs expérimentales de p_g .

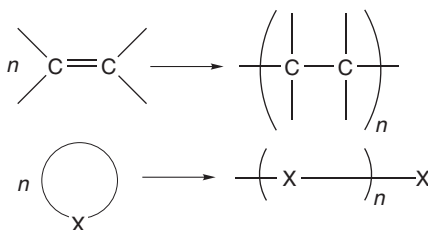
	Données de la FIG. 1.5	Données de la FIG. 1.4	Données de la FIG. 1.6
p_g expérimental (FIG. 1.7)	0,67	0,78	0,85
p_g calculé (Carothers)	0,75	0,83	0,90
p_g calculé (Flory-Stockmayer)	0,58	0,71	0,79

Tableau 1.4. Comparaison de valeurs expérimentales et calculées du degré d'avancement de la réaction au point de gel.

1.2. Caractères généraux de la polymérisation en chaîne

1.2.1. Nature des monomères

La polymérisation en chaîne concerne des monomères présentant dans leur structure chimique au moins une insaturation. Il s'agit, le plus généralement, d'une double liaison C=C ou d'un cycle renfermant une liaison carbone-hétéroatome C-X. La polymérisation fait disparaître cette insaturation suivant l'un des schémas ci-contre.



Le tableau 1.5 donne quelques exemples de monomères susceptibles de réagir ainsi.

Le cas des diènes-1,3 (exemple du polybutadiène) est particulier pour deux raisons. Tout d'abord, puisque ces monomères présentent deux insaturations, ils peuvent donner lieu soit à la réaction diénique attendue (polymérisation 1-4), soit à une polymérisation mettant en jeu une seule double liaison et laissant l'autre sur un groupe pendent. À cet égard, le cas de l'isoprène (FIG. 1.8) se complique par rapport au butadiène du fait que les deux doubles liaisons du monomère ne sont pas équivalentes.

En second lieu, la présence d'une double liaison dans le motif de répétition de ces polymères conduit à l'existence possible de deux stéréoisomères correspondant aux formes Z (cis) et E (trans). Ces différentes formes confèrent aux matériaux correspondants des propriétés physiques et mécaniques très différentes : alors que la forme cis, constitutive du caoutchouc naturel extrait de la sève de l'hévéa, fournit le composant de base des pneumatiques, la forme trans conduit à la gutta-percha, une substance dure et rigide à température ambiante.

1.2.2. Aspects thermodynamiques de la polymérisabilité

Des considérations thermodynamiques simples permettent de définir quelques caractéristiques essentielles de ces réactions de polymérisation en chaîne.

Monomère	Polymère formé
Éthylène	PE : $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$
Tétrafluoroéthylène	PTFE : $\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$
Propène	PP : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$
Chlorure de vinyle	PVC : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$
Acétate de vinyle	PVAc : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_n$
Styrène	PS : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$
Acrylate d'éthyle	PEA : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$
Acrylonitrile	PAN : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$
Méthoxy éthylène (vinylméthyléther)	PVME : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}} \right)_n$
α -méthyl styène	P α MS : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$
Méthacrylate de méthyle	PMMA : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$

Tableau 1.5. Exemples de monomères polymérisés en chaîne (suite p. suivante).

Monomère	Polymère formé
1,3-butadiène	PB : $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ et $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right)_n$
Oxirane (oxyde d'éthylène)	PEO : $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$
Méthyloxirane (oxyde de propylène)	PPO : $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n$
Tétrahydrofurane	PTHF (ou PBO) : $\left((\text{CH}_2)_4 - \text{O} \right)_n$
ε -caprolactone	PCL : $\left((\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{O} \right)_n$
ε -caprolactame	PA-6 : $\left((\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{NH} \right)_n$

Tableau 1.5. Suite.

Soit $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$ la variation d'enthalpie libre associée à la réaction de polymérisation à la température T . Une condition nécessaire (mais pas forcément suffisante) pour que la polymérisation ait lieu est que ΔG_r soit négative. Le tableau 1.6a donne les valeurs de variation d'enthalpie et d'entropie standard de réaction pour quelques monomères éthyléniques.

Monomère	$\Delta S_r \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_r \text{ (kJ.mol}^{-1})$
Éthylène	-100,3	-94,9
Propène	-116,2	-85,7
1-méthyl propène	-120,4	-51,4
Styrène	-104,5	-69,8
α -méthyl styrène	-103,7	-35,1
Acétate de vinyle	-109,5	-87,8
Méthacrylate de méthyle	-117,0	-56,4

Tableau 1.6a. Entropies et enthalpies standard de polymérisation de monomères éthyléniques.

Il en ressort, en première analyse, que ΔS_r est négative et à peu près indépendante de la structure chimique du monomère : sa valeur traduit, pour l'essentiel, le fait que le nombre d'arrangements du système est plus faible après polymérisation que dans l'assemblée de monomères. Puisqu'il est positif, le terme $-T\Delta S_r$ est défavorable à la polymérisation. En revanche, la contribution enthalpique ΔH_r

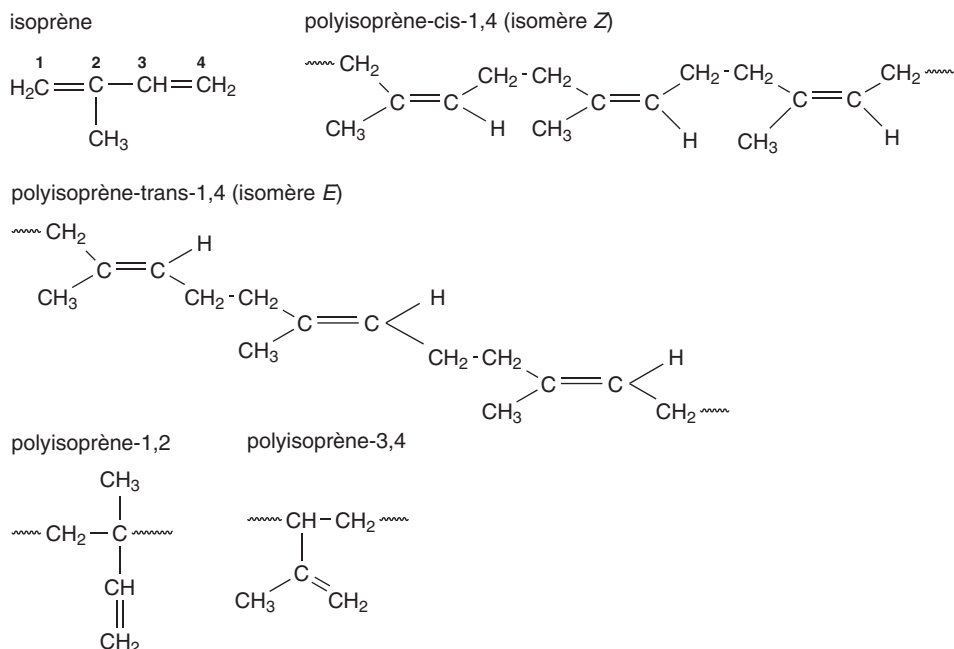


Figure 1.8. Différents motifs de répétition d'une chaîne de polyisoprène.

est négative ; elle est donc favorable à la polymérisation et traduit le caractère fortement exothermique des réactions. Thermodynamiquement, ΔH_r représente la différence entre l'enthalpie de formation des deux liaisons C–C et l'enthalpie de formation d'une liaison C=C (lors de la polymérisation, on a vu qu'il y a formation de deux liaisons C–C et ouverture d'une liaison C=C). La valeur de ΔH_r dépend fortement de la structure chimique du monomère, en relation avec l'encombrement stérique des substituants et leur éventuel caractère donneur ou attracteur d'électrons qui affectent les valeurs d'enthalpie de formation. Dans le cas de l'éthylène, pour lequel aucun effet de substituant n'intervient, la valeur de ΔH_r est très proche de la différence entre deux fois la valeur de l'enthalpie de formation de liaison C–C (–346 kJ) et celle de l'enthalpie de formation de la liaison C=C (–602 kJ), soit $\Delta H_r(\text{éthylène}) \approx -90$ kJ.

Les contributions enthalpique et entropique étant antagonistes, on peut définir une température de réaction remarquable, appelée température plafond T_{pl} , à laquelle ΔG_r est nulle¹ : $T_{pl} = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r}$. À température plus élevée que T_{pl} , la polymérisation ne peut plus se produire. Au vu des données du tableau 1.6a, il ressort que les températures plafond sont suffisamment élevées dans bien des cas (395 °C pour le polystyrène) pour ne pas créer de réel souci ; l' α -méthyl styrène,

¹ En toute rigueur, cette définition simple se rapporte à une concentration molaire en monomère [M] égale à l'unité. Il faut en effet considérer qu'au voisinage de T_{pl} , on est en présence d'un équilibre entre polymérisation et dépolymérisation suivant la réaction : $M_{n-1} + M \rightleftharpoons M_n$, de constante d'équilibre $K = 1/[M]$.

Dans ces conditions : $\Delta G = 0 = \Delta G_r - RT_{pl} \ln[M] = \Delta H_r - T_{pl} \Delta S_r - RT_{pl} \ln[M]$, si bien que $T_{pl} = \Delta H_r / (\Delta S_r + R \ln[M])$.

en revanche, ne pourra être polymérisé qu'à basse température en raison de sa faible valeur de température plafond (65 °C).

Le même type d'analyse peut être effectué dans le cas des monomères cycliques. Comme les données thermodynamiques manquent pour les hétérocycles, nous nous limiterons aux cycloalcanes (cas particulier où $X = CH_2$) de nombre d'atomes de carbone variable (tableau 1.6b).

Monomère	ΔS_r (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH_r (kJ.mol ⁻¹)
Cyclopropane	-69,0	-113,0
Cyclobutane	-55,2	-105,0
Cyclopentane	-42,7	-21,8
Cyclohexane	-10,5	+2,9
Cycloheptane	-15,9	-21,3
Cyclooctane	-3,4	-34,5

Tableau 1.6b. Entropies et enthalpies standard de polymérisation de quelques cycloalcanes.

Dans ce cas, ΔS_r est beaucoup moins négative que dans celui des monomères éthyléniques et croît avec la taille du cycle pour des raisons conformationnelles.

Quant à ΔH_r , elle prend des valeurs très négatives pour les cycles les plus petits, en relation avec la forte distorsion des angles de valence. Elle croît ensuite fortement jusqu'à prendre une valeur positive dans le cas du cycle à six atomes de carbone, pour lequel toute tension de cycle a disparu. Pour les cycles de plus grande taille, ΔH_r prend à nouveau des valeurs négatives, décroissant régulièrement, mais faiblement avec la taille; ces valeurs sont souvent interprétées par l'existence, dans ces cycles, de conformations de haute énergie et d'interactions de type Van der Waals entre atomes.

Soulignons, au vu de ces données thermodynamiques, que l'équilibre entre les contributions enthalpique et entropique se fait d'une manière bien différente pour les cycloalcanes et pour les monomères éthyléniques. ΔS_r est beaucoup moins négative (donc beaucoup moins défavorable à la polymérisation) dans le cas des cycloalcanes et ΔH_r est également moins négative (exothermie de la réaction beaucoup moins marquée), voire faiblement positive pour le cycle à 6 chaînons.

Il s'ensuit que la polymérisation du cyclohexane est impossible et que les températures plafond calculées pour les cycles à 3, 4, 7 et 8 chaînons (monomères aisément polymérisables) sont très élevées.

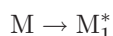
Les conclusions relatives aux cycloalcanes restent, dans l'ensemble, valables pour les cycles contenant un hétéroatome $X = N, O$ ou S . Les cycles à 3, 4, 7 et 8 chaînons sont presque tous polymérisables, alors que la polymérisabilité des cycles à 5 ou 6 chaînons est faible, voire nulle (à titre d'exemple, la valeur de T_{pl} avancée pour le poly(tétrahydrofurane) serait de l'ordre de 80 °C, en accord avec les faibles avancements de réaction observés à la température ambiante).

Le cas des lactames et des lactones est particulier, en raison des différences de stéréochimie des cycles imposées par $-CO-NH-$ ou $-COO-$ et $-CH_2-X$: ainsi, l' ϵ -caprolactame et l' ϵ -caprolactone sont polymérisables, tandis que la lactone à 5 chaînons ne l'est pas.

1.2.3. Phases d'une polymérisation en chaîne

Il est d'usage, pour une polymérisation en chaîne, de distinguer les phases d'amorçage, de propagation et de terminaison, et de prendre également en compte les réactions de transfert.

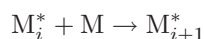
La réaction d'amorçage consiste en l'activation du monomère M avec formation d'un centre actif primaire :



Dans la phase de propagation, la croissance de la macromolécule résulte de réactions successives de monomères sur le centre actif en croissance :



...



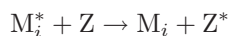
...



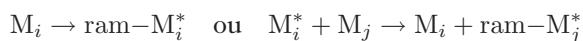
On suppose généralement que les constantes de vitesse de ces réactions successives sont identiques.

La phase de terminaison consiste en la désactivation de la chaîne en croissance avec perte simultanée d'un centre actif. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, l'existence éventuelle de réactions de terminaison spontanées est étroitement liée à la nature des centres actifs et, lorsqu'elles ont lieu, leur schéma réactionnel dépend du mode de polymérisation considéré.

Les réactions de transfert ont en commun la disparition du centre actif de l'extrémité de la chaîne en croissance. Le centre actif peut être transféré à une petite molécule Z (monomère, solvant, amorceur ou agent de transfert ajouté dans le milieu) avec terminaison de la chaîne polymère au stade M_i :



Le transfert peut également se faire sur le polymère, aussi bien sur une liaison appartenant à la même macromolécule (réaction intramoléculaire) que sur une liaison appartenant à une autre macromolécule déjà désactivée (réaction intermoléculaire) :



Dans les deux cas, il y a formation d'un point de ramification et poursuite de la réaction de polymérisation. Seule la réaction intermoléculaire conduit à une terminaison de la chaîne au stade M_i .

1.2.4. Les différents types de polymérisation en chaîne

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

On distingue quatre types de polymérisation en chaîne :

- la polymérisation radicalaire, dans laquelle le centre actif est un radical M_i^\bullet ;
- la polymérisation anionique, dans laquelle le centre actif est un carbanion M_i^- ;
- la polymérisation cationique, dans laquelle le centre actif est un carbocation M_i^+ ;
- la polymérisation par complexe de coordination, dans laquelle la géométrie du centre actif est contrôlée.

Par exemple, l'ouverture de la double liaison du monomère éthylénique ou de la liaison C–X d'un monomère cyclique peut résulter soit d'une rupture homolytique (polymérisation radicalaire), soit d'une rupture hétérolytique (polymérisations ioniques). Dans les polymérisations ioniques, un contre-ion de signe opposé est associé au centre actif.

Le type de polymérisation est dicté par la structure chimique du monomère, conformément à la règle simple selon laquelle le centre actif privilégié est le plus stable.

Dans le cas d'un monomère de type $CH_2=CHR$, cette condition de stabilité maximale se décline de quatre façons.

1) Le centre actif est de la forme $-CH_2-CHR^*$, préférentiellement à $-CHR-CH_2^*$. Ainsi, les monomères successifs ont tendance à se fixer sur la chaîne polymère en croissance par une succession d'enchaînements « tête-à-queue ». La présence en quantité significative d'enchaînements « tête-à-tête » suppose que les caractéristiques de la liaison C–R ne se distinguent que peu de celles de la liaison C–H (cas où $R = F$, par exemple). Bien évidemment, l'existence d'un défaut « tête-à-tête » s'accompagne de celle d'un défaut « queue-à-queue » (tableau 1.7).

2) Si le substituant R est attracteur d'électrons, le carbone secondaire présente une déficience électronique et l'attaque d'un amorceur anionique est facilitée : la polymérisation est de type anionique (cas, par exemple, de $R = CN$ ou $COOCH_3$).

Type d'enchaînement	Structure
Tête-à-queue	$\begin{array}{c} \sim\sim\sim CH_2 - CH - CH_2 - CH \sim\sim\sim \\ \qquad \qquad \\ R \qquad \qquad R \end{array}$
Tête-à-tête	$\begin{array}{c} \sim\sim\sim CH_2 - CH - CH - CH_2 \sim\sim\sim \\ \qquad \\ R \qquad R \end{array}$
Queue-à-queue	$\begin{array}{c} \sim\sim\sim CH - CH_2 - CH_2 - CH \sim\sim\sim \\ \qquad \qquad \\ R \qquad \qquad R \end{array}$

Tableau 1.7. Enchaînements tête-à-queue, tête-à-tête et queue-à-queue.

- 3) Si le substituant R est donneur d'électrons, le carbone secondaire présente une densité électronique accrue et l'attaque d'un amorceur cationique est facilitée : la polymérisation est de type cationique (cas, par exemple, de $R = \text{OCH}_3$ ou CH_3).
- 4) Un centre actif est d'autant plus stable qu'il présente plusieurs formes mésomères (FIG. 1.9). Suivant ce critère, le polystyrène peut être polymérisé par voie radicalaire, anionique ou cationique.

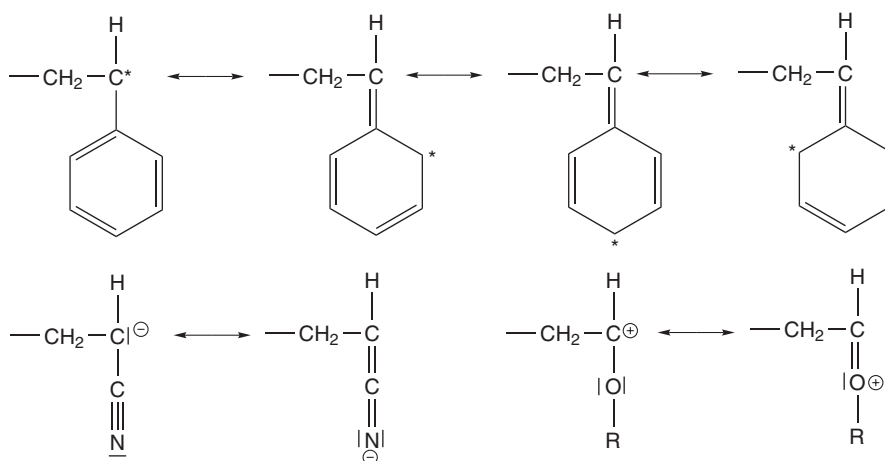


Figure 1.9. Exemples de formes mésomères de centres actifs. (Dans le cas du styrène, l'étoile représente soit un radical, soit une charge négative, soit une charge positive.)

En guise de résumé, le tableau 1.8 indique les types de polymérisation *a priori* possibles pour différents monomères insaturés. Notons que les aldéhydes et les cétones ne se prêtent pas à la polymérisation radicalaire en raison de la très forte polarisation de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Il en va de même, toujours pour des raisons de polarisation des liaisons, des éthers et des lactames.

1.3. Caractéristiques de la polymérisation radicalaire

1.3.1. Réactions d'amorçage

Le rôle d'un amorceur de polymérisation radicalaire est de générer des radicaux libres capables de réagir avec le monomère. Le tableau 1.9 en donne quelques exemples. Les amorceurs à décomposition thermique présentent une liaison covalente instable (d'énergie de dissociation de l'ordre de 100 à 150 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), par exemple $\text{O}-\text{O}$, qui est aisément rompue par chauffage à température modérée. Les systèmes redox sont en général choisis pour conduire les réactions à basse température et éventuellement en milieu aqueux.

Tous les radicaux libres formés ne réagissent pas sur le monomère, en raison de leur participation à des réactions secondaires, comme l'illustre la FIG. 1.10 sur l'exemple du peroxyde de benzoyle. Aussi est-il utile de définir un facteur d'efficacité de l'amorceur, f_a , inférieur à 1, qui représente la probabilité pour le radical de réagir avec le monomère et de conduire à une chaîne polymère.

Monomère	Amorçage radicalaire	Amorçage anionique	Amorçage cationique
Éthylène	oui	oui	oui
1-alkyl oléfines	non	non	non
1,1-alkyl oléfines	non	non	oui
Styrène, α -méthyl styrène	oui	oui	oui
Isoprène, butadiène	oui	oui	oui
Oléfines halogénées	oui	non	non
Acétate de vinyle	oui	non	non
Acrylates, méthacrylates	oui	oui	non
Acrylonitrile	oui	oui	non
Éthers vinyliques	non	non	oui
Aldéhydes, cétones	non	oui	oui
Éthers cycliques	non	oui	oui
Lactames	non	oui	oui

Tableau 1.8. Polymérisabilité en fonction de la structure chimique du monomère.

D'un point de vue cinétique, pour des amorceurs comme le peroxyde de benzoyle ou l'AIBN (azo-bisisobutyronitrile), cela se traduit par :

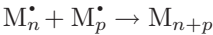
$$\frac{d[M_1^*]}{dt} = 2k_d f_a [A] \tag{1.4}$$

où k_d représente la constante de dissociation de l'amorceur.

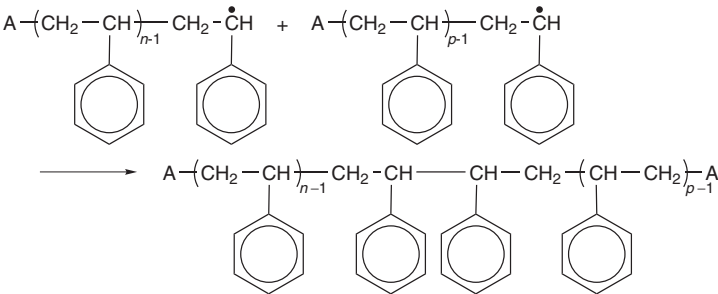
Le tableau 1.9 montre aussi que l'amorçage radicalaire peut être réalisé par voie photochimique. Si l'irradiation directe du monomère par un rayonnement UV de longueur d'onde appropriée n'offre en pratique qu'un intérêt limité, de bons résultats sont obtenus par addition au monomère d'un amorceur photosensible (benzoïne, par exemple) ou d'un photosensibilisateur (benzophénone, par exemple).

1.3.2. Réactions de terminaison

Compte tenu de l'aptitude des radicaux à réagir entre eux, un mode de terminaison évident est la recombinaison de deux macroradicaux selon la réaction :



Par exemple, pour le polystyrène :




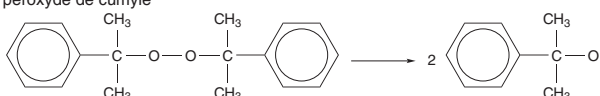
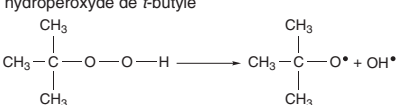
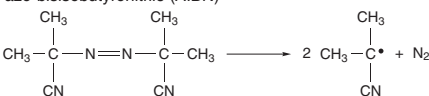
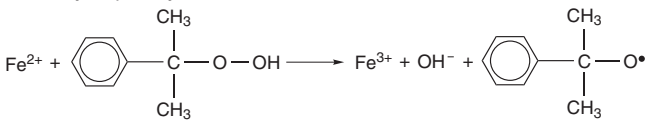
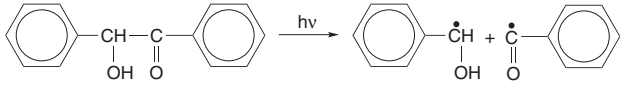
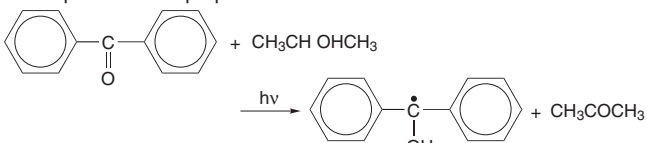
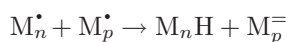
Amorceurs à décomposition thermique	<p>peroxyde de benzoyle</p>  <p>peroxyde de cumyle</p>  <p>hydroperoxyde de <i>t</i>-butyle</p>  <p>azo-bisisobutyronitrile (AIBN)</p> 
Amorceurs redox	<p>fer II / peroxyde d'hydrogène</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ <p>fer II / hydroperoxyde</p>  <p>fer II / persulfate</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet -}$ <p>alcool / cérium IV</p> $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH} + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
Agents d'irradiation UV	<p>benzoïne</p>  <p>benzophénone / isopropanol</p> 

Tableau 1.9. Exemples d'amorceurs radicalaires.

L'interaction entre deux macroradicaux peut aussi conduire à une terminaison par dismutation, schématisée par :



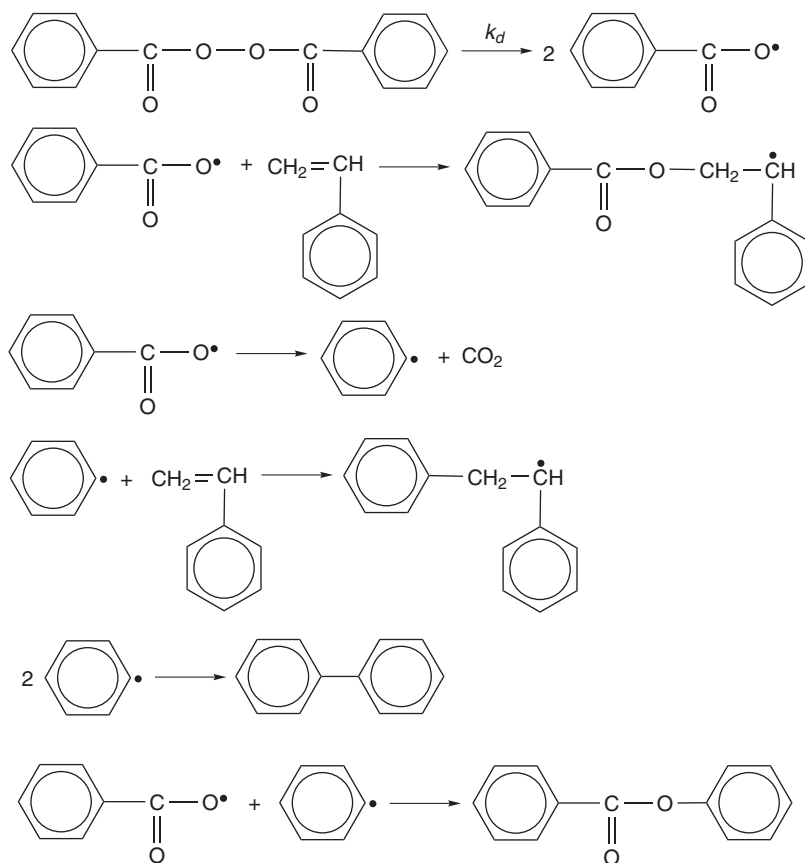
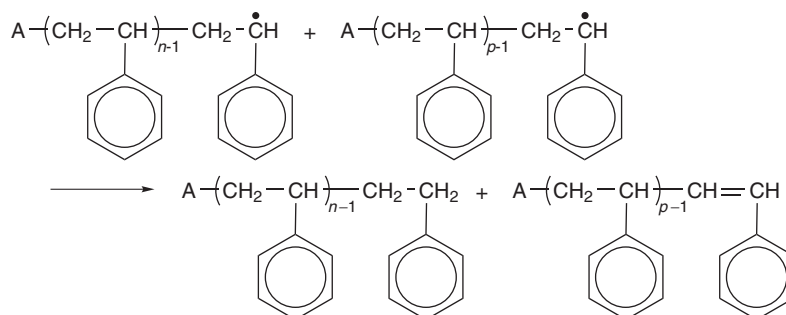


Figure 1.10. Réactions de décomposition du peroxyde de benzoyle.

Dans le cas du polystyrène, cela correspond à la réaction :



La terminaison par dismutation, dont l'énergie d'activation est ordinairement plus élevée que celle de la recombinaison, est favorisée à haute température et (ou) lorsque les macroradicaux ont une extrémité encombrée (cas du poly(méthacrylate de méthyle), par exemple).

Les réactions de terminaison étant bimoléculaires, leur vitesse de réaction peut être écrite sous la forme :

$$-\frac{d[M_i]}{dt} = k_t [M_i]^2 \quad (1.5)$$

dans laquelle k_t est la constante de vitesse de terminaison, indépendante de i .

En considérant que $\frac{d[M_i]}{dt}$, défini au paragraphe 1.3.1, est égal à $\frac{d[M_i]}{dt}$ (hypothèse des états quasi-stationnaires pour les radicaux), il vient :

$$[M] = \left(\frac{2k_d f_a [A]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

La vitesse de propagation, v_p , définie comme $-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M_i] [M]$, s'écrit donc :

$$v_p = k_p \left(\frac{2k_d f_a [A]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1.7)$$

Cette formule montre que la vitesse de polymérisation diminue au fur et à mesure de la baisse de concentration en monomère. En pratique, la viscosité du milieu croît fortement avec l'avancement de la réaction, si bien que la mobilité des radicaux propageants diminue et que, simultanément, leur probabilité de réaction de terminaison décroît. Comme k_t diminue fortement, alors v_p augmente : c'est l'effet d'auto-accélération, connu sous le nom d'effet Trommsdorff² (FIG. 1.11). En fin de réaction, la vitesse diminue à nouveau, en raison de l'épuisement du monomère.

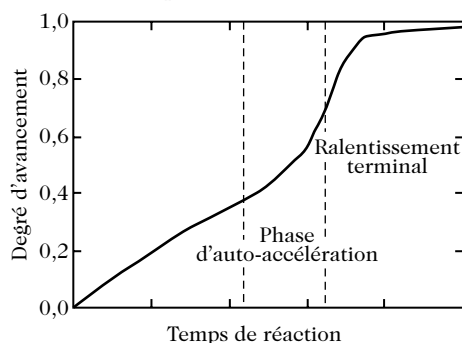


Figure 1.11. Effet Trommsdorff.

1.3.3. Réactions de transfert

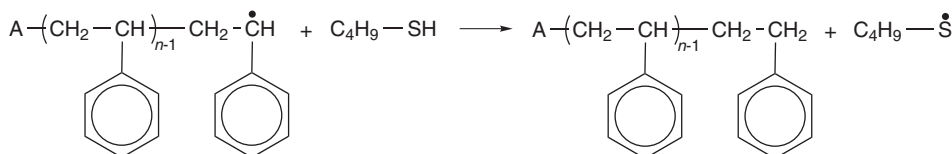
La forte réactivité des radicaux libres laisse présager de nombreuses réactions de transfert parmi les différents types envisagés au paragraphe 1.2.3. Leur probabilité relative de se produire dépend de la nature chimique des espèces en présence.

Ainsi, le transfert à l'amorceur est un phénomène sensible dans le cas du peroxyde de benzoyle, mais pas dans celui de l'AIBN.

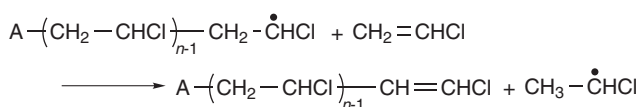
Le transfert au solvant n'intervient guère que dans le cas des solvants halogénés ou aromatiques, connus pour jouer le rôle de pièges à radicaux ; de la même façon, les mercaptans constituent de bons agents de transfert, utilisés pour limiter le

² Ernst Trommsdorff (1905-1996), chimiste allemand, formé aux polymères par H. Staudinger (voir entrée en matière), mena une carrière industrielle de 37 ans dans la Société Röhm & Haas et déposa environ 250 brevets d'invention.

degré d'avancement des polymérisations et, par suite, limiter l'ampleur des réactions secondaires. Par exemple, la réaction suivante se produit dans le cas de la polymérisation du styrène en présence de butanethiol :

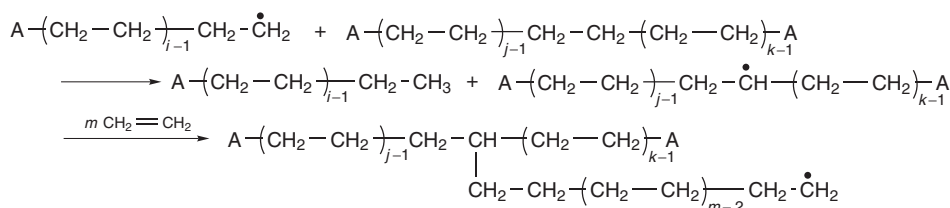


Le transfert au monomère intervient, par exemple, dans le cas du poly(chlorure de vinyle) ; il résulte de l'élimination de H[•] suivant la réaction :



Les réactions de transfert au polymère, dans la mesure où elles conduisent à des structures de chaîne ramifiées (voir paragraphe 1.2.3), affectent de façon notable les propriétés physiques et mécaniques des matériaux, ainsi que leur viscosité dans la zone d'écoulement (voir chapitre 10). Ces réactions ont été particulièrement étudiées dans le cas du polyéthylène (FIG. 1.12). Elles conduisent soit à la formation de branches longues par transfert intermoléculaire, soit à la formation de branches courtes (éthyle, butyle, etc.) par transfert intramoléculaire (réaction de rétroscission, ou « scorpion », ou encore, pour les Anglo-Saxons, *back biting*).

réaction intermoléculaire



réaction intramoléculaire

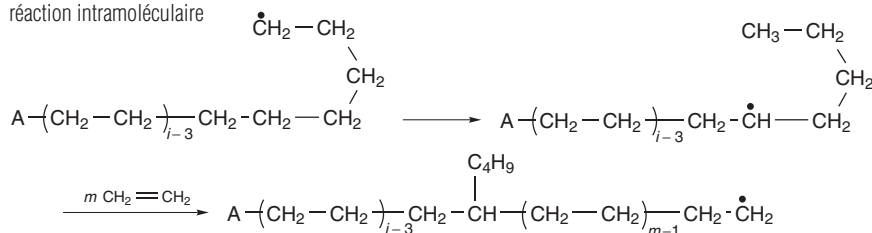


Figure 1.12. Réactions de transfert au polymère au cours de la polymérisation radicalaire du polyéthylène.

1.3.4. Particularité de la polymérisation radicalaire

En guise de conclusion aux paragraphes précédents, on peut schématiser l'évolution, en fonction du temps de réaction, des espèces présentes dans le milieu réactionnel (FIG. 1.13). Il convient de retenir de ce schéma que la polymérisation radicalaire en chaîne présente une différence essentielle avec la polymérisation par étapes : contrairement aux observations des FIGS. 1.1 à 1.3, le milieu est ici constitué (à tout degré d'avancement de la réaction) de monomères qui n'ont pas encore été activés et de chaînes polymères désactivées. Cette particularité est la conséquence du fait que la réaction d'amorçage est une étape lente devant les réactions de propagation, de transfert et de terminaison.

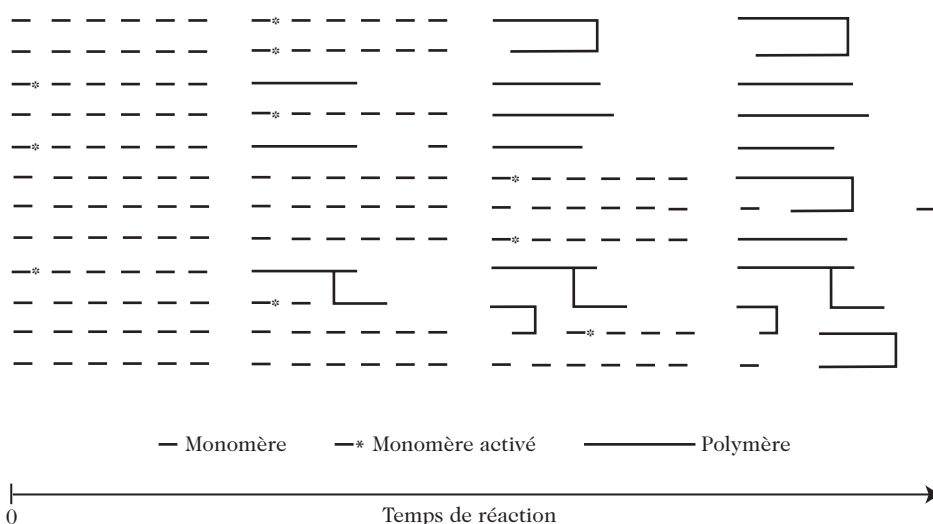


Figure 1.13. Espèces présentes dans une polymérisation radicalaire en fonction du temps de réaction.

1.3.5. Techniques de polymérisation radicalaire

On distingue quatre techniques de polymérisation radicalaire : la polymérisation en masse ; la polymérisation en solution ; la polymérisation en suspension ; la polymérisation en émulsion.

Toutes ces techniques sont mises en œuvre à l'échelle du laboratoire ; seuls les procédés en masse, en suspension et en émulsion présentent un réel intérêt au niveau industriel, en raison des surcoûts posés par la séparation et le recyclage du solvant dans le cas de la polymérisation en solution. Le tableau 1.10 donne quelques exemples de polymères industriels de grande diffusion ainsi préparés.

1.3.5.1. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse est la technique la plus simple, puisqu'elle met seulement en jeu le monomère et un amorceur soluble dans le monomère. À quelques

Procédé en masse	Polystyrène
	Poly(méthacrylate de méthyle)
	Polyéthylène (haute pression)
	Poly(chlorure de vinyle)
Procédé en suspension	Polystyrène (et polystyrène expansible)
	Poly(chlorure de vinyle)
Procédé en émulsion	Poly(acétate de vinyle)
	Polystyrène
	Polybutadiène, polyisoprène
	Poly(chlorure de vinyle)
	Polyacrylates et poly(méthacrylates)
	Poly(acrylonitrile)

Tableau 1.10. Procédés de polymérisation de quelques polymères industriels.

notables exceptions près, comme le poly(chlorure de vinyle) et le polyacrylonitrile, le polymère est soluble dans son monomère, si bien que les réactions se déroulent en milieu homogène. Leur vitesse est élevée et de forts taux de conversion des monomères en polymère sont attendus. Sauf si les polymérisations sont interrompues à de faibles taux de conversion du monomère, de sérieuses difficultés sont posées par l'auto-échauffement du milieu lié à l'exothermie des réactions et par l'effet d'auto-accélération des réactions par effet Trommsdorff (paragraphe 1.3.2).

1.3.5.2. Polymérisation en solution

Dans une polymérisation en solution, le système réactif est constitué du monomère, d'un amorceur soluble dans le monomère et d'un solvant également miscible au monomère. Le principal atout de cette technique est la réduction de la viscosité du milieu et de l'auto-échauffement. Parmi ses inconvénients figurent la réduction de la vitesse de polymérisation v_p et les risques de réaction de transfert au solvant qui hypothèquent fortement la croissance des chaînes.

1.3.5.3. Polymérisation en suspension

Dans une polymérisation en suspension, le mélange du monomère et de l'amorceur organique (tous deux non miscibles à l'eau) est dispersé sous forte agitation dans une phase aqueuse. Chaque goutte du mélange monomère-amorceur en suspension, de taille typiquement comprise entre 50 μm et 200 μm , constitue un mini-réacteur de polymérisation (FIG. 1.14), au sein duquel on retrouve les avantages de la polymérisation en masse, mais sans le risque d'auto-échauffement.

Pour éviter le phénomène de coalescence, par lequel les gouttelettes fusionnent entre elles progressivement pour former des gouttes beaucoup plus grosses, des polymères hydrosolubles (poly(alcool vinylique), celluloses modifiées, etc.) ou des additifs minéraux sont ajoutés à la phase aqueuse dans le but de former un film protecteur à l'interface gouttelette-phase aqueuse.

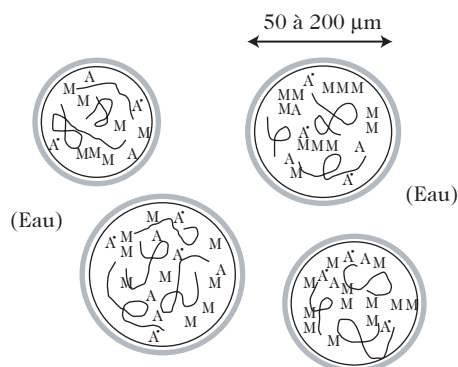


Figure 1.14. Schématisation de la polymérisation en suspension. M : monomère ; A : amorceur ; en gris : un film protecteur à l'interface gouttelette-phase aqueuse, formé par des polymères hydrosolubles ou des additifs minéraux.

Dans certains cas, comme celui du polystyrène, il est intéressant de produire des perles expansibles, résultant d'une polymérisation en suspension en présence d'hydrocarbures très volatils (mélange de pentanes) : par élévation de température, le départ du pentane contenu dans les billes se traduit par leur expansion avec formation d'un matériau polymère de masse volumique apparente extrêmement faible et doté d'excellentes qualités d'isolation thermique.

1.3.5.4. Polymérisation en émulsion

Dans une polymérisation en émulsion, le milieu réactionnel est une phase aqueuse dans laquelle l'amorceur choisi (amorceur redox) est soluble. La technique fait appel à l'utilisation d'un tensioactif (laurate de potassium, par exemple) qui sert, pour une part, d'enveloppe protectrice aux gouttelettes de monomère de diamètre approximatif $1\ \mu\text{m}$ et s'organise également sous forme de micelles, de taille notablement plus faible, dont les parties organophiles hébergent une faible partie du monomère ; de rares molécules de tensioactif et de monomère sont dissoutes dans l'eau.

Très schématiquement, on peut décrire la polymérisation en émulsion par cinq processus successifs (FIG. 1.15).

- 1) Dès le début de la réaction d'amorçage, les radicaux formés dans la phase aqueuse sont captés par les micelles, à l'intérieur desquelles ils amorcent la polymérisation des monomères présents.
- 2) La polymérisation se poursuit à l'intérieur des micelles avec des monomères qui ont diffusé des gouttelettes vers les micelles *via* la phase aqueuse.
- 3) Progressivement, les micelles se transforment en particules de latex, dont le cœur est du polymère gonflé de monomère et la surface extérieure des molécules de tensioactif.
- 4) Le processus se poursuit jusqu'à épuisement des gouttelettes de monomères.
- 5) Comme la polymérisation au sein des particules de latex intervient dans un milieu de plus en plus concentré en polymère, on observe souvent une accélération de la cinétique avant une phase de ralentissement terminal, de façon analogue aux observations faites pour la polymérisation en masse (voir paragraphe 1.3.5.1). En fait, les mécanismes intimes de la polymérisation en émulsion sont très complexes et présentent sûrement des nuances d'un monomère à l'autre. Cela dit,

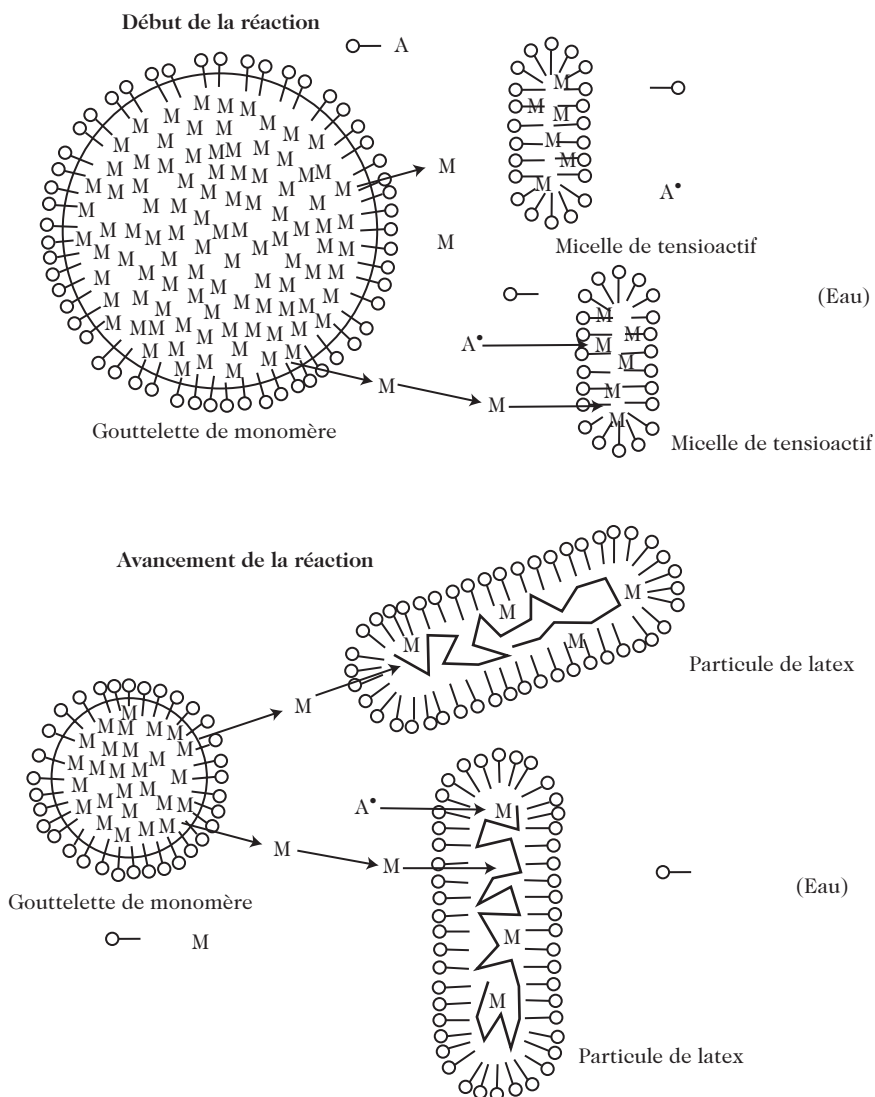


Figure 1.15. Schématisation des processus de polymérisation en émulsion. A : amorceur ; M : monomère.

il convient d'insister sur l'importance industrielle considérable de cette technique. D'une part, elle offre un intérêt unique pour les polymérisations à cinétique lente en permettant (pour des raisons qui ne sont pas explicitées ici) d'obtenir à la fois des chaînes de forte masse molaire et des vitesses de réaction élevées en jouant sur la concentration en tensioactif. D'autre part, elle offre un excellent contrôle de la température et, étant réalisée en milieu aqueux, elle permet le développement de peintures acryliques et d'adhésifs en émulsion.

1.4. Caractéristiques de la polymérisation anionique

1.4.1. Réactions d'amorçage

Le rôle d'un amorceur en polymérisation anionique est de fournir des anions fortement nucléophiles et capables de réagir avec le monomère M pour donner naissance au monomère activé M_1^- . Le tableau 1.11 donne quelques exemples d'amorceurs de polymérisation anionique. Les bases fortes suffisent à amorcer la polymérisation des hétérocycles de type oxirane. L'emploi d'amorceurs organo-métalliques (dont un exemple classique est le butyllithium) convient également aux hétérocycles, mais s'impose surtout dans le cas de monomères éthyléniques, moins réactifs (paragraphe 1.2.2).

L'amorçage des monomères éthyléniques peut également résulter du transfert électronique d'un métal alcalin vers une espèce électrophile avec formation d'un ion-radical. Comme l'illustre le tableau 1.11, même si le monomère pouvait jouer directement ce rôle d'électrophile, le recours à une espèce intermédiaire fortement conjuguée, telle que le naphthalène, est privilégié pour des raisons cinétiques. Notons que l'amorceur est alors un bicarbanion.

L' ϵ -caprolactame, dont la polymérisation par étapes a été citée au paragraphe 1.1.2, est aussi polymérisé industriellement par voie anionique. Une particularité de sa réaction d'amorçage, liée à la présence du groupe amide $CO-NH$, est le passage par deux formes anioniques mésomères, comme détaillé sur la FIG. 1.16.

1.4.2. Particularités de la polymérisation anionique

Dans le cas des polymérisations ioniques en général et de la polymérisation anionique en particulier, les vitesses de polymérisation sont beaucoup plus élevées qu'en polymérisation radicalaire, en raison d'une concentration en centres actifs de cinq ordres de grandeur supérieure et de constantes de vitesse de propagation assez voisines.

Trois paramètres expérimentaux gouvernent l'évolution des réactions : la température, la nature du solvant et celle du contre-ion M_{alc}^+ . Rappelons qu'en polymérisation anionique, il faut réaliser les réactions sous vide poussé ou sous atmosphère inerte, à l'abri de l'air et de l'humidité, et, le cas échéant, dans des solvants aprotiques (tout cela au vu des réactions d'amorçage) et à basse température pour favoriser l'unicité des réactions (à titre d'exemple, la polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par le cumyl potassium est conduite à $-78^\circ C$). En revanche, la polarité du solvant et la nature du contre-ion (Li^+ , Na^+ , K^+) se conjuguent de façon complexe pour affecter l'arrangement des centres actifs selon trois types : ions libres, paires d'ions solvatés ou paires d'ions de contact. S'il sort largement du cadre de cet ouvrage d'analyser leurs conséquences sur les mécanismes réactionnels, il est néanmoins bon d'en retenir les effets sur la microstructure des polymères formés. Le tableau 1.12 illustre la situation rencontrée en polymérisation anionique du 1,3-isoprène.

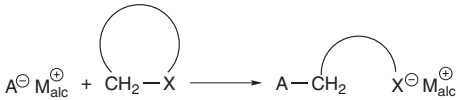

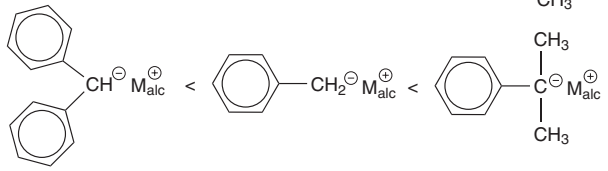
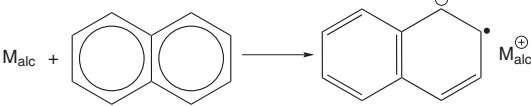
Bases fortes	 $A^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} + CH_2-X \longrightarrow A-CH_2 + X^{\ominus} M_{alc}^{\oplus}$ <p>A^{\ominus} = hydroxyde OH^{\ominus}, alcoxyde RO^{\ominus}, amidure NH_2^{\ominus} M_{alc} = métal alcalin</p>
Amorceurs organométalliques	 $A^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} + CH_2=CHR \longrightarrow A-CH_2-\overset{\ominus}{C}HR M_{alc}^{\oplus}$ <p> $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} < \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH-CH_2^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} \\ \\ CH_3 \end{array} < \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} \\ \\ CH_3 \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{CH}^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} \\ \\ \text{Ph} \end{array} < \text{Ph}-CH_2^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} < \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}^{\ominus} M_{alc}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(< : moins réactif que)</p> </p>
Amorceurs bifonctionnels	 $M_{alc} + \text{Anthracene} \longrightarrow \text{Anthracene}^{\bullet-} M_{alc}^{\oplus}$ <p> $2 \text{ Anthracene}^{\bullet-} M_{alc}^{\oplus} + 2 CH_2=CHR \longrightarrow 2 \text{ } ^\bullet CH_2-\overset{\ominus}{C}HR M_{alc}^{\oplus} + 2 \text{ Anthracene}$ $2 \text{ } ^\bullet CH_2-\overset{\ominus}{C}HR M_{alc}^{\oplus} \longrightarrow M_{alc}^{\oplus} \overset{\ominus}{C}HR-CH_2-CH_2-\overset{\ominus}{C}HR M_{alc}^{\oplus}$ </p>

Tableau 1.11. Exemples d'amorceurs de polymérisation anionique.

1.4.3. Notion de polymère « vivant »

En polymérisation anionique, il ne peut pas se produire de réaction de terminaison par réaction entre deux centres actifs suivant un processus analogue à celui observé en polymérisation radicalaire (paragraphe 1.3.2) : en effet, ces centres actifs de même charge se repoussent entre eux.

La polymérisation anionique des monomères éthyléniques peut ne pas s'accompagner de réactions de transfert. Dans ces conditions, les macro-anions formés dans le milieu réactionnel n'évoluent plus lorsque tous les monomères ont été consommés et restent chimiquement stables. Ces macro-anions sont capables de donner



Tableau 1.12. Influence de la nature du contre-ion et du solvant sur les proportions des différents produits de polymérisation du 1,3-isoprène (voir FIG. 1.8) $A^{\ominus} = CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\ominus}{C}H_2$.

$$\sim\sim\sim\sim^{\ominus}, M_{alc}^{\oplus} + HT \longrightarrow \sim\sim\sim\sim H + T^{\ominus}, M_{alc}^{\oplus}$$

De façon rigoureuse, on peut utiliser le critère proposé par M. Szwarc³ il y a une cinquantaine d'années pour définir une polymérisation « vivante » : il s'agit d'une polymérisation au cours de laquelle, à tout instant, toutes les molécules de polymère sont porteuses d'un centre actif (ce qui suppose bien l'absence de réactions de terminaison et de transfert, qui conduisent à des chaînes polymères désactivées).

Enfin, comme la vitesse d'amorçage est grande, toutes les chaînes se forment au temps $t = 0$ et croissent à la même vitesse : elles ont donc la même longueur à chaque instant.

En conséquence, l'évolution des espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction du temps de réaction de la polymérisation anionique présente l'allure schématisée sur la FIG. 1.17. Ce schéma diffère fortement de celui de la polymérisation radicalaire donné FIG. 1.13.

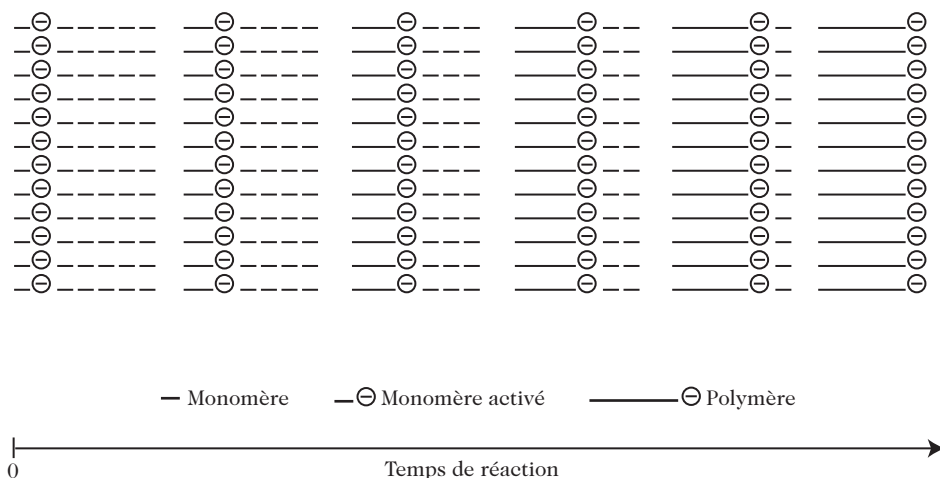
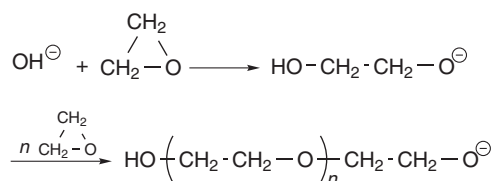


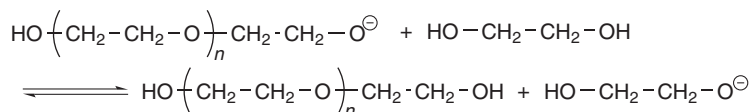
Figure 1.17. Évolution des espèces présentes en fonction du temps de réaction de polymérisation anionique.

L'exemple de la préparation industrielle de chaînes assez courtes de poly(oxyde déthylène) par polymérisation anionique de l'oxirane montre cependant que toutes les polymérisations anioniques ne sont pas « vivantes ». Sur l'exemple considéré, on utilise la soude comme amorceur et l'éthylène glycol, diol homologue de l'oxirane, comme solvant. Alors que les réactions d'amorçage et de propagation sont « normales » :

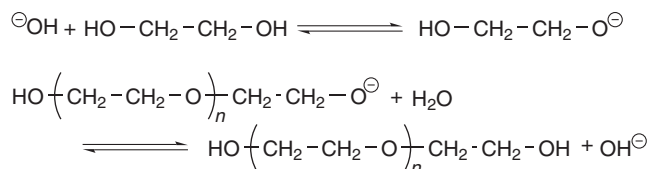


³ Michael M. Szwarc (1909-2000). Après des études scientifiques à Jérusalem, puis à Manchester, ce chimiste polonais a fait carrière pendant 27 ans à la State University of New-York à Syracuse (États-Unis). On lui doit la découverte des polymères « vivants ».

et qu'il n'y a pas de réaction de terminaison, il se produit des réactions de transfert au solvant :



et de transfert aux molécules d'eau, formées par réaction de l'éthylèneglycol avec les ions hydroxyle OH^\ominus :



Ainsi, même si la polymérisation est bien de type anionique, des chaînes polymères désactivées sont présentes dans le milieu.

1.5. Caractéristiques de la polymérisation cationique

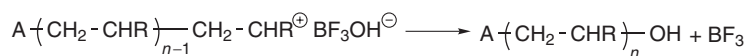
1.5.1. Réactions d'amorçage

Le rôle d'un amorceur de polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables de réagir avec le monomère M pour donner naissance au monomère activé M_1^+ . Le tableau 1.13 donne quelques exemples d'amorceurs de polymérisation cationique. Les acides forts suffisent à amorcer la polymérisation des hétérocycles, en particulier de l'oxirane, de l'oxyde de propylène et du tétrahydrofurane. L'emploi d'amorceurs plus « énergiques » (soit un acide de Lewis associé à un co-amorceur, comme l'eau, soit un générateur de carbocations) s'impose dans le cas des monomères vinyliques, moins réactifs (paragraphe 1.2.2) et, en particulier au niveau industriel, dans le cas de l'isobutène.

1.5.2. Réactions de terminaison et de transfert

En polymérisation cationique, la particularité essentielle des centres actifs est leur très grande réactivité, qui conduit à de nombreuses réactions de terminaison et de transfert.

Une réaction classique de terminaison des monomères éthyléniques résulte de la réaction du contre-ion sur le carbocation pour former une liaison covalente stable. Ainsi :



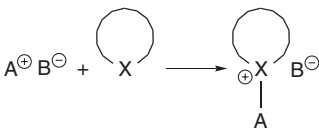
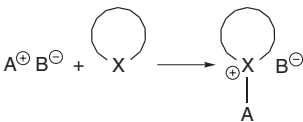
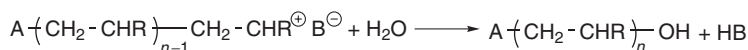
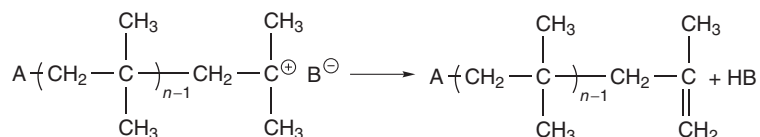
Acides forts	$A^{\oplus} B^{\ominus} = H^{\oplus} SO_4 H^{\ominus}, H^{\oplus} ClO_4^{\ominus}, H^{\oplus} CF_3 CO_2^{\ominus}, H^{\oplus} CF_3 SO_3^{\ominus}, \text{etc.}$ 
Acides de Lewis + co-amorceurs	$A^{\oplus} B^{\ominus} = H^{\oplus} BF_3 OH^{\ominus} (\rightleftharpoons BF_3 + H_2O), R^{\oplus} AlCl_4^{\ominus} (\rightleftharpoons AlCl_3 + RCl)$ $A^{\oplus} B^{\ominus} + CH_2=CHR \longrightarrow A-CH_2-CHR^{\oplus} B^{\ominus}$ 
Générateurs de carbocations	$A^{\oplus} B^{\ominus} = \text{Ph}_3C^{\oplus} SbCl_6^{\ominus} (\rightleftharpoons \text{Ph}_3CCl + SbCl_5)$ $A^{\oplus} B^{\ominus} = \left(\text{Ph}-C(=O)^{\oplus} \right) SbF_6^{\ominus} (\rightleftharpoons \text{Ph}-C \equiv O^{\oplus} SbF_6^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Ph}-C(=O)^{\oplus} SbF_5)$ $A^{\oplus} B^{\ominus} = CH_2=CHR \longrightarrow A-CH_2-CHR^{\oplus} B^{\ominus}$

Tableau 1.13. Exemples d'amorceurs de polymérisation cationique.

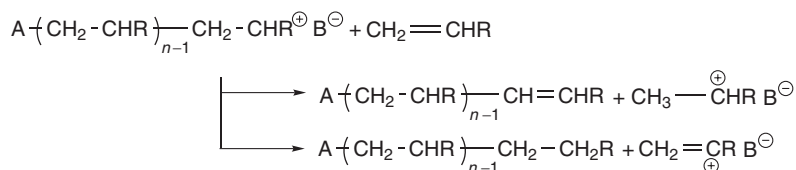
Lorsque l'eau est utilisée comme co-amorceur, sa présence en excès peut également engendrer une réaction de terminaison du type :



Dans le cas de la polymérisation cationique de l'isobutène, un autre mode de terminaison résulte du réarrangement de la paire d'ions :



La facilité d'expulsion de l'ion H^+ permet d'expliquer différentes réactions de transfert en polymérisation cationique et, en particulier, les transferts au monomère suivant l'une des deux réactions suivantes :

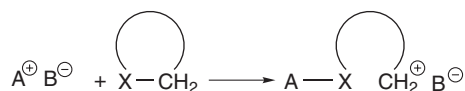


Les réactions de transfert au polymère par effet « scorpion » (voir paragraphe 1.3.3) sont également fréquentes. Dans le cas des polymères vinyliques, elles conduisent à des chaînes ramifiées, comme nous l'avons déjà vu dans les paragraphes 1.2.3 et 1.3.3.

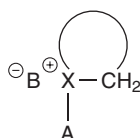
1.5.3. Particularités de la polymérisation cationique des éthers cycliques

Une comparaison des tableaux 1.11 et 1.13 souligne les différences existant en réactions d'amorçage (et de propagation) anionique et cationique des monomères cycliques.

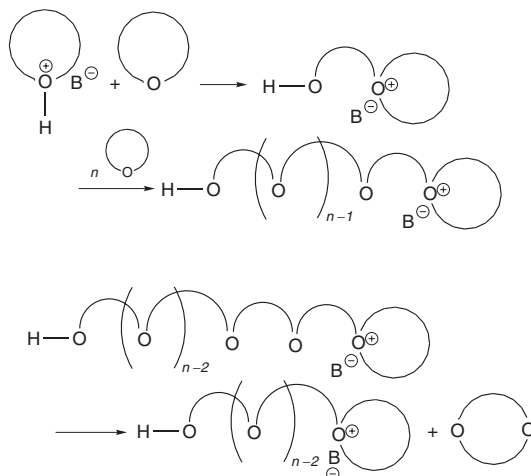
Ici, la réaction homologe de l'anionique qui serait :



conduirait à un produit transitoire instable, d'énergie beaucoup plus élevée que le produit attendu :



Comme dans le cas des monomères éthyléniques, la polymérisation cationique des hétérocycles s'accompagne de réactions de terminaison et de transfert. La seule particularité est que le transfert au polymère par effet « scorpion » ne conduit pas à des polymères ramifiés, mais à une « dépolymérisation » avec formation de cycles renfermant deux hétéroatomes au lieu d'un. Ce phénomène a été très étudié dans le cas des hétérocycles oxygénés :



La présence de dioxane a été effectivement détectée parmi les produits de polymérisation cationique de l'oxirane.

1.6. Caractéristiques de la polymérisation par complexe de coordination

1.6.1. Tacticité d'un polymère vinylique

G. Natta⁴ fut sans doute le premier à prendre clairement conscience de la microstructure des polymères de motif de répétition $(\text{CH}_2\text{--CHR})_n$ ou $(\text{CH}_2\text{--CR}'\text{R}'')_n$. En raison de l'existence d'un carbone asymétrique C^* , chaque motif de répétition à l'intérieur de la chaîne polymère peut présenter deux arrangements configurationnels distincts (stéréoisomères), qu'il est impossible d'interchanger par rotation autour des liaisons. Deux formes stéréochimiques limites existent donc pour ces polymères (tableau 1.14) :

- la forme isotactique, dans laquelle chaque C^* de chaque unité de répétition a la même configuration absolue que le C^* précédent ;
- la forme syndiotactique, dans laquelle chaque C^* est de configuration absolue opposée à celle de ses deux C^* voisins.

Lorsque l'enchaînement des configurations absolues des C^* est aléatoire, le polymère est dit atactique.

Polymère $(\text{CH}_2\text{--CHR})_n$	Structure
Isotactique	
Syndiotactique	
Atactique	

Tableau 1.14. Tacticité des polymères vinyliques.

⁴ Comme déjà indiqué dans l'entrée en matière, ce chimiste italien contribua au développement de nombreux polymères utilisés pour la fabrication de matériaux thermoplastiques et élastomères.

La tacticité des chaînes a une forte influence sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères, comme le montre très bien l'exemple du polypropylène. Les polypropylènes isotactique et syndiotactique (de développement industriel plus récent) ont pris l'importance que l'on sait (voir l'entrée en matière, paragraphe 1.5) en raison de leur caractère semi-cristallin qui en fait des matériaux souples et résistants à température ambiante (voir chapitre 9). En revanche, le polypropylène atactique se présente, dans les mêmes conditions, sous la forme d'un liquide sirupeux dénué d'intérêt industriel. Prenons un second exemple, relatif cette fois à un polymère non cristallisable, le poly(méthacrylate de méthyle), dont nous discuterons plus longuement les propriétés aux chapitres 7 et 8. Alors que les échantillons de microstructure syndiotactique ou atactique présentent une faible elongation à la rupture à température ambiante, l'échantillon isotactique montre, dans les mêmes conditions, une déformabilité beaucoup plus importante, que nous relierons à un caractère viscoélastique très prononcé.

Parmi les méthodes de polymérisation en chaîne envisagées précédemment, seule la polymérisation anionique permet, dans certains cas, de moduler la stéréospécificité des réactions en jouant sur la géométrie des centres actifs (paires d'ions solvatés ou paires d'ions au contact) *via* la polarité du solvant et la nature du contre-ion. Un intérêt de la polymérisation par complexes de coordination est précisément de conduire à des polymérisations stéréospécifiques.

1.6.2. Utilisation de complexes de métaux de transition

Le principe général de la polymérisation par complexe de coordination est d'obtenir des états intermédiaires dont la géométrie et l'encombrement sont soigneusement définis (FIG. 1.18). Sans entrer dans le détail, les éléments représentés en gras, à savoir le métal de transition M_{tra} , la lacune électronique et la liaison $M_{tra}-CH_2-$, en sont les composants indispensables.

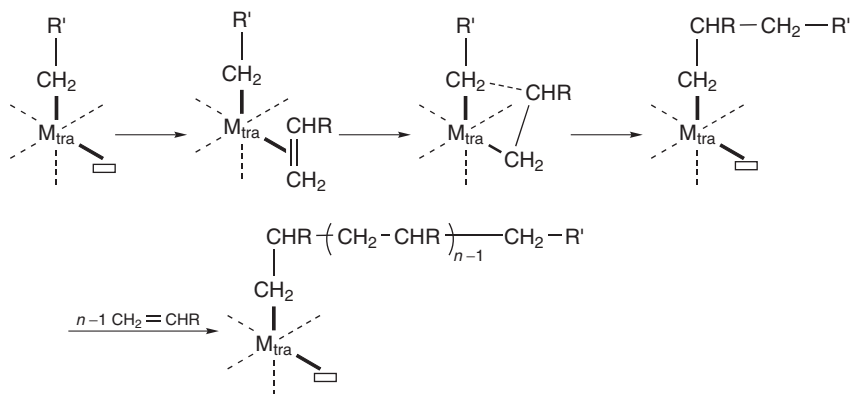


Figure 1.18. Schéma de principe général d'une polymérisation stéréospécifique.

La FIG. 1.19 présente les deux types de systèmes d'amorçage les plus importants. Le premier est le « catalyseur »⁵ Ziegler-Natta, constitué d'un halogénure de titane associé au triéthyl aluminium, dont l'application la plus intéressante dans les années 1950 fut la synthèse industrielle du polypropylène isotactique.

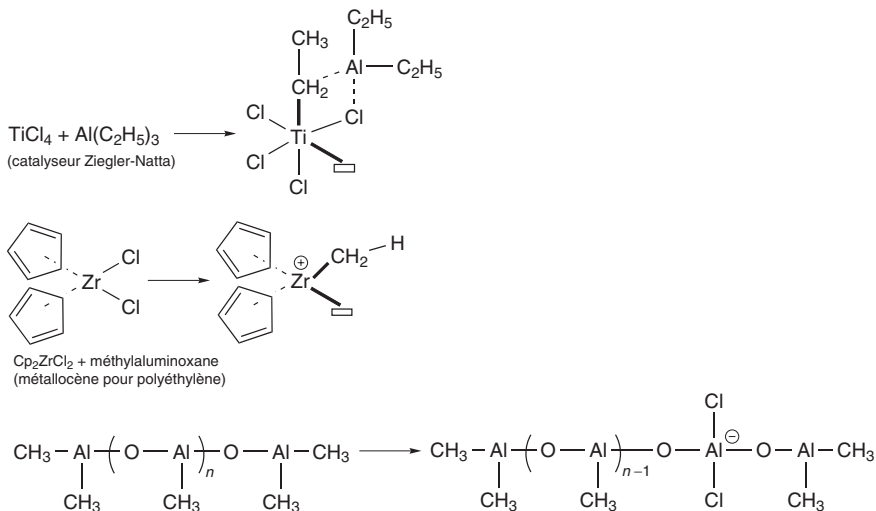


Figure 1.19. Exemple de « catalyseur » Ziegler-Natta et de système métallocène.

Le second système d'amorçage correspond aux systèmes métalloènes, de développement beaucoup plus récent, qui associent un halogénure de zirconium pris en « sandwich » entre deux noyaux riches en électrons π (cyclopentadiène, par exemple) et un polymère inorganique de type aluminoxane. Le rôle de ce dernier, résultant de l'addition contrôlée d'eau sur le triméthyl aluminium, est crucial dans le procédé : il permet tout d'abord d'échanger un atome de chlore du métalloène par un groupe CH_3 en faisant ainsi apparaître la structure-type donnée sur la FIG. 1.18, puis d'accueillir un second atome de chlore en se chargeant négativement et en faisant simultanément apparaître une lacune électronique (second ingrédient indispensable à la polymérisation par complexe de coordination) sur l'atome de zirconium.

Les systèmes métallocènes présentent l'avantage sur les « catalyseurs » Ziegler-Natta de convenir non seulement pour la polymérisation des oléfines, mais aussi pour celle de monomères polaires, comme le méthacrylate de méthyle.

Les mécanismes expliquant le contrôle stéréochimique sont trop compliqués et trop controversés pour être discutés ici. Il convient toutefois de retenir, comme l'illustre le tableau 1.15 relatif au polypropylène, que l'existence d'un pontage covalent entre les ligands du métallocène est indispensable à la stéréospécificité des réactions et qu'une variation de la taille des ligands aromatiques a un effet spectaculaire sur leur orientation isotactique ou syndiotactique.

⁵ L'emploi du terme « catalyseur », traditionnellement utilisé pour désigner le couple halogénure de titane / triéthyl aluminium, est en fait un abus de langage. Le suivi très précis de la polymérisation montre en effet qu'une quantité non négligeable de ces composés est consommée en cours de réaction.

Polypropylène attendu	Isotactique	Syndiotactique
Formule chimique d'un métallocène adapté		

Tableau 1.15. Exemples de synthèse du polypropylène avec des métallocènes.

1.6.3. Synthèse du polyéthylène par complexe de coordination

A priori, on pourrait croire que l'emploi des catalyseurs Ziegler-Natta et des systèmes métallocènes est sans intérêt pour la synthèse du polyéthylène, puisque son motif de répétition ne présente pas de carbone asymétrique. En fait, ces méthodes de polymérisation par complexe de coordination conduisent, à la différence de la polymérisation radicalaire (paragraphe 1.1.3), à un excellent contrôle de la macrostructure des chaînes.

Le polyéthylène ainsi obtenu présente un taux extrêmement faible de branches courtes et de branches longues. Le tableau 1.16 souligne les différences spectaculaires de propriétés des polyéthylènes obtenus soit par voie radicalaire (« basse densité »⁶), soit par complexe de coordination (« haute densité linéaire »).

	PEBD	PEHD
Mode de polymérisation	radicalaire	Ziegler-Natta ou métallocène
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,91 à 0,93	0,95 à 0,97
Branches courtes (par 1 000 carbones)	25 à 50	1 à 3
Branches longues (par 1 000 carbones)	2 à 8	0
Contrainte à la rupture à 25 °C (MPa)	15 à 20	136
Élongation à la rupture à 25 °C (%)	400 à 600	200 à 500

Tableau 1.16. Comparaison de quelques caractéristiques des polyéthylènes « basse densité » (PEBD) et « haute densité » (PEHD).

1.7. Conclusions

Ce premier chapitre nous a conduits à faire la distinction entre :

- les macromolécules linéaires et les réseau tridimensionnel, à travers l'étude de la polymérisation par étapes ;
- les méthodes de polymérisation par étapes et en chaîne ;

⁶ Ces désignations viennent des usages industriels. Le terme « densité » y est utilisé en lieu et place de « masse volumique ». Parfois, les PEBD et PEHD sont également désignés respectivement par polyéthylène haute pression et polyéthylène basse pression, en relation avec les pressions de vapeur de monomère régnant au sein des réacteurs industriels.

- les polymérisations radicalaire, anionique, cationique et par complexe de coordination ;
- les polymérisations en masse, en solution, en suspension et en émulsion.

Le lecteur doit garder à l'esprit les voies privilégiées de synthèse de quelques homopolymères d'intérêt industriel (polyamides, poly(carbonate de bisphénol-A), polystyrène, polymères acryliques, poly(chlorure de vinyle), polydiènes, polyéthylène, polypropylène, etc.).

On peut à présent se demander comment les différences de macrostructure et de microstructure résultant des diverses méthodes de synthèse peuvent être mises en évidence et quantifiées expérimentalement. Des éléments de réponse à ces questions (et en particulier les apports de la résonance magnétique nucléaire) seront donnés dans le chapitre 3, où seront également considérées les relations existant entre la méthode de synthèse des polymères linéaires, leur masse molaire et leur polymolécularité.

Mais, avant cela, le chapitre 2 traite, d'une part, des réactions de copolymérisation et de greffage, qui permettent de diversifier les structures et les propriétés des chaînes macromoléculaires linéaires et, d'autre part, des réactions de réticulation grâce à la création de ponts covalents interchaînes.

BIBLIOGRAPHIE

G. ODIAN, *Principles of polymerization*, 1^{re} édition, Mc Graw-Hill (1970); 4^e édition Wiley (2004).

Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, ouvrage collectif, vol. 3, Groupe français d'études et d'applications des polymères (1996).

J.P. MERCIER, E. MARÉCHAL, *Traité des Matériaux*, vol. 13, *Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).

P. REMPP, E.W. MERRILL, *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wempf (1986).

G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson (1969).

M. FONTANILLE, Y. GNANOU, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002).

CHAPITRE

2

RÉACTIONS DE COPOLYMÉRISATION, DE GREFFAGE ET DE RÉTICULATION

Ce chapitre est consacré aux approches conventionnelles qui permettent de modifier aisément la structure chimique et l'architecture des chaînes macromoléculaires, en vue de conduire à une diversification de leurs propriétés. Seront tout d'abord traitées les réactions de copolymérisation, qui permettent en particulier d'ajuster la flexibilité des chaînes linéaires : comme dans le chapitre précédent, une distinction sera faite entre les copolymères résultant d'une polymérisation par étapes et ceux résultant d'une polymérisation en chaîne. Puis seront considérées les réactions de greffage et, enfin, les réactions de réticulation, dont l'exemple le plus connu, mais loin d'être le seul, concerne la vulcanisation des élastomères.

2.1. Les différents types de copolymères

Par définition, un copolymère résulte de l'assemblage, par l'intermédiaire de liaisons covalentes, de deux ou plusieurs motifs de répétition de formule chimique différente. Nous nous limiterons, pour des raisons de simplicité, à un maximum de trois motifs (terpolymères) et le plus souvent à seulement deux motifs (bipolymères, usuellement appelés copolymères en l'absence de spécification particulière).

Conceptuellement, différentes architectures (tableau 2.1) peuvent être envisagées dans le cas de copolymères incorporant deux motifs A et B. La fréquence des alternances entre les motifs A et B le long de la chaîne permet de classer les copolymères en différentes catégories :

- lorsque le nombre d'alternances est maximal, on parle de copolymère **alterné** (cette situation suppose que les deux comonomères soient présents en quantités équimolaires) ;
- lorsque le nombre d'alternances diminue un peu et que de courtes séquences de monomères A ou B apparaissent, les copolymères sont dits **statistiques** ; la position des alternances est alors aléatoire le long de la chaîne ;
- lorsque les alternances deviennent rares et que de longues séquences de motifs A ou B (appelées blocs) sont donc présentes, on parle de copolymères **à blocs**, et plus précisément de copolymères multibloc.
- à la limite, lorsqu'il n'existe qu'une seule alternance par chaîne, le copolymère est appelé **dibloc**. Il serait appelé tribloc en présence de deux alternances, mais deux types de copolymères non équivalents peuvent alors exister, de la forme poly(A-bloc-B-bloc-A) ou de la forme poly(B-bloc-A-bloc-B).

Enfin, les copolymères dits greffés (tableau 2.1) sont constitués d'un squelette d'homopolymère A sur lequel se ramifient des branches d'homopolymère B. La longueur et la position des branches peuvent être aléatoires ; on parle volontiers de copolymère « en peigne » dans le cas particulier où les branches sont de même longueur et régulièrement espacées sur le tronc.

	Structure schématique	Désignation
Homopolymère	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	poly(A)
Copolymère alterné	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	poly(A-alt-B)
Copolymère statistique	-A-A-A-B-A-A-B-B-A-A-B-B-B-B-	poly(A-stat-B)
Copolymère à blocs	-(A-A-A-A-A) _m -(B-B-B-B-B) _n -	poly(A-bloc-B)
	-(A-A-A-A) _m -(B-B-B-B-B) _n -(A-A-A) _p -	poly(A-bloc-B-bloc-A)
Copolymère greffé	$\begin{array}{ccccccc} \text{— A — A — A — A — A — A — A — A — A — A — A — A — A — A — A —} & & & & & & \\ & & & & & & \\ & B & & & & & B \\ & & & & & & \\ & B & & & & & B \\ & & & & & & \\ & B & & & & & B \\ & & & & & & \\ & B & & & & & B \end{array}$	poly(A-gref-B)

Tableau 2.1. Homopolymères et copolymères.

Bien sûr, une diversité encore plus grande d'architectures apparaît avec les terpolymères. À titre d'exemple, le matériau résistant au choc connu du grand public sous le nom d'ABS est un terpolymère acrylonitrile (A)-butadiène (B)-styrène (S), dont le tronc est un copolymère statistique poly(A-stat-S) et les branches des greffons poly(B).

Une fois ces structures chimiques présentées, il importe de dégager quelques concepts simples qui permettront d'envisager la synthèse de chacune d'elles par les méthodes conventionnelles.

2.2. Copolymères issus d'une polymérisation par étapes

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser plus précisément aux réactions auxquelles donne lieu un composé difonctionnel A–A dans une polymérisation par étapes. Nous reviendrons tout d'abord sur sa réaction avec un réactif difonctionnel B–B, étudiée au chapitre 1, pour mettre en évidence que le polymère formé est en réalité un copolymère idéalement alterné. Dans un second temps, nous examinerons la formation de copolymères statistiques ou à blocs par réaction de A–A avec deux réactifs difonctionnels B–B et B'–'B porteurs des mêmes fonctions réactives B, mais de squelette différent. Enfin, nous considérerons la formation de copolymères statistiques ou à blocs par réaction de A–A avec deux réactifs difonctionnels B–B et C–C porteurs de fonctions réactives B et C différentes.

2.2.1. Réactions A–A + B–B

Reprenons tout d'abord l'exemple du polyamide-6,6 que nous avons présenté dans le chapitre précédent (paragraphe 1.1.2) comme un homopolymère de motif de répétition :



En fait, ce polymère peut être également considéré comme un copolymère alterné, enchaînant nécessairement de façon parfaite les deux motifs :



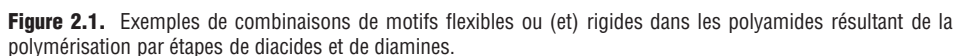
Cette observation n'est pas simplement formelle : elle offre l'avantage de distinguer très simplement quatre types de polyamides en fonction de la flexibilité de leurs motifs de répétition A et B (FIG. 2.1), allant de la structure flexible-flexible du polyamide-6,6 à la structure rigide-rigide du polyamide aromatique connu commercialement sous le nom de Kevlar®.

Évidemment, la présence de deux monomères difonctionnels de type A–A et B–B est indispensable pour former ces copolymères alternés ; la polymérisation par étapes de monomères de type A–B ne conduit qu'à des homopolymères (comme le polyamide-6).

2.2.2. Réactions A–A + B–B + B'–'B

Considérons à présent le cas, plus complexe, d'une polymérisation mettant en jeu un monomère difonctionnel A–A capable de réagir à la fois sur un monomère difonctionnel B–B et sur un monomère difonctionnel B'–'B (tous deux porteurs de la même fonction réactive B). Le seul résultat simple est que A sera présent dans le polymère en alternance parfaite. Pour un système stoechiométrique (dans lequel le nombre de molécules A–A est identique au nombre cumulé des molécules B–B et B'–'B), l'architecture du terpolymère formé dépend de deux facteurs :

- 1) les réactivités relatives de –B et de –'B sur A ;
- 2) les proportions relatives de B–B et de B'–'B dans le milieu.



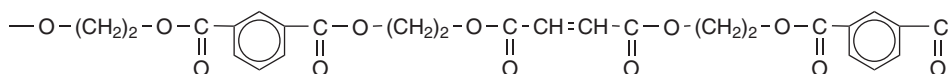
Si les fonctions $-B$ et $-B'$ sont équiréactives et si les espèces $B-B$ et $B'-B'$ sont présentes en équiproportions, alors la structure sera relativement régulière le long de la chaîne, du type :



En restant dans l'hypothèse d'équiréactivité, mais en réduisant la proportion de $-B$ par rapport à $-A$, on se rapprochera de la structure du copolymère poly(A-alt-B) avec des « défauts » A- $-B$ -A répartis de façon aléatoire le long de la chaîne :



Une situation de ce type est rencontrée dans la synthèse de polyesters insaturés, que nous retrouverons plus loin dans ce chapitre (paragraphe 3.3 et 6.4), à partir, par exemple, des monomères A-A = éthylèneglycol, B-B = acide isophtalique et B'-B' = anhydride maléique (ou acide fumarique). Dans ce cas, les doubles liaisons éthyléniques réactives du polyester insaturé se trouvent effectivement réparties aléatoirement le long de la chaîne :



Enfin, si la réactivité des monomères B'-B vis-à-vis des monomères A-A est notablement plus faible que celle des monomères B-B, et que les espèces B-B et B'-B sont présentes en proportions comparables, la tendance est à la formation d'un copolymère tribloc du type :

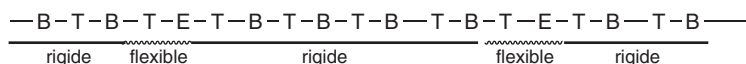


dans lequel le bloc central, le premier formé, contient très majoritairement des alternances A–B et les blocs latéraux majoritairement des alternances A–‘B, dont la vitesse de formation est plus lente.

Un dernier exemple, intéressant au plan des applications, est la synthèse de copolymères à blocs, formés par réaction de l'acide téréphtalique :



avec le 1,4-butanediol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ et un polyéther à terminaisons hydroxyle $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_x-\text{H}$ (obtenu par polymérisation anionique ou cationique du tétrahydrofurane). Si les résidus téréphtalique, butanediol et polyéther (avec $x > 10$) sont respectivement désignés par T, B et E, la structure des chaînes est de la forme :



Elle se caractérise par l'alternance de motifs flexibles et rigides dont l'intérêt apparaît, par exemple, dans le cas des élastomères thermoplastiques, matériaux polymères dont les propriétés mécaniques s'apparentent à celles des élastomères réticulés et dont les propriétés rhéologiques en écoulement sont identiques à celles des thermoplastiques (voir chapitre 7, paragraphe 7.11.2).

2.2.3. Réactions A–A + B–B + C–C

Dans ce cas, deux types d'alternances de nature chimique différente coexistent, par exemple une jonction A–B de type amide et une jonction A–C de type ester. L'intérêt pour ces terpolymères particuliers s'est récemment développé avec la prise en compte de plus en plus forte des problèmes environnementaux et du souci de biodégradabilité des matériaux polymères : alors que les polyamides ne se détruisent naturellement que très lentement, il est aisé d'introduire dans la chaîne principale des motifs fortement biodégradables, comme ceux que l'on trouve dans le poly(acide lactique).

En poursuivant sur cet exemple des poly(amide-ester), deux procédures de polymérisation par étapes peuvent être envisagées : soit la réaction d'un diacide (ou de son dichlorure d'acide) AA sur un mélange de diamine BB et de diol CC, soit celle d'un monomère de type AB sur un monomère de type AC (FIG. 2.2). En jouant sur les températures de réaction et sur le choix des catalyseurs, aussi bien des terpolymères statistiques que des terpolymères diblocs¹ pourront être obtenus.

¹ On peut noter qu'il existe une autre voie de préparation de poly(amide-ester) diblocs : elle consiste à traiter, à haute température et en présence d'un catalyseur approprié, un mélange de polyamide et de polyester en vue de provoquer une réaction d'interéchange amide-ester.

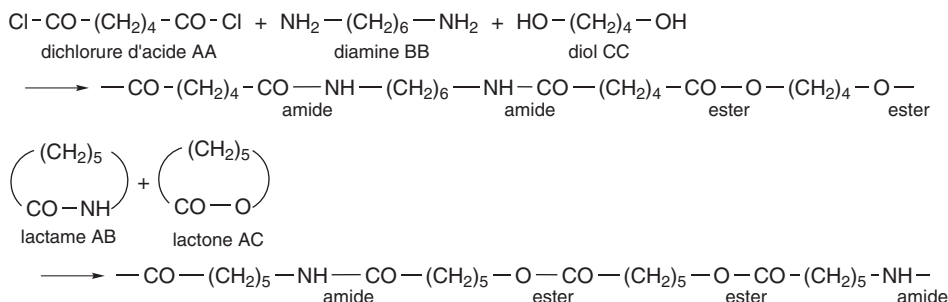


Figure 2.2. Exemples de voies de synthèse de poly(amide-ester)s.

2.3. Copolymères issus de la polymérisation en chaîne

2.3.1. Généralités

Dans un processus de réactions en chaîne, deux monomères différents sont requis pour former un copolymère et il en faut trois pour former un terpolymère. Chaque monomère doit présenter une insaturation, qui est soit une double liaison éthylénique, soit un cycle, mais les constituants du couple considéré sont en général tous deux éthyléniques ou tous deux cycliques. Suivant la nature des monomères, la copolymérisation peut être radicalaire (le plus souvent), mais aussi anionique ou cationique. Ainsi, le poly(amide-ester) décrit au paragraphe précédent comme résultant d'une polymérisation par étapes entre l' ϵ -caprolactame et l' ϵ -caprolactone peut très bien être également préparé par copolymérisation anionique (voir chapitre 1). Comme nous l'avons vu dans le cas de la copolymérisation par étapes, deux facteurs essentiels affectent ici aussi l'architecture des copolymères formés :

- 1) les réactivités relatives des monomères A et B ;
- 2) les proportions relatives de A et B dans le milieu.

2.3.2. Réactivité des monomères

Comme le montre la FIG. 2.3, quatre constantes de vitesse de réaction (k_{AA} , k_{AB} , k_{BB} et k_{BA}), *a priori* différentes, sont nécessaires pour rendre compte de la réactivité de deux comonomères A et B au cours de l'étape de propagation d'une polymérisation en chaîne.

Pour prévoir les architectures macromoléculaires résultantes, une première analyse qualitative peut être effectuée en supposant que les monomères A et B sont présents dans le milieu avec les mêmes fractions molaires ($x_A = x_B$).

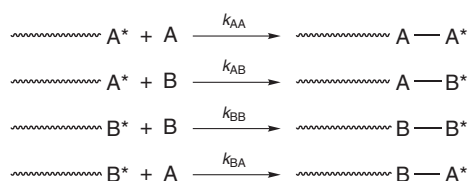


Figure 2.3. Constantes de vitesse de propagation d'une réaction de copolymérisation en chaîne (l'astérisque désigne le centre actif de la chaîne en croissance représentée par un ressort).

Dans ce cas, si k_{AB} est très supérieure à k_{AA} , alors la probabilité d'alternance pour former un enchaînement AB est très grande. Si, de plus, k_{BA} est très supérieur à k_{BB} , alors la probabilité d'alternance pour former un enchaînement BA est, elle aussi, très grande, et le copolymère formé est de type alterné, avec quelques rares défauts d'enchaînement AA et BB. Tel est le cas, par exemple, de la copolymérisation radicalaire du couple styrène-anhydride maléique.

À l'inverse, si k_{AA} est très supérieure à k_{AB} , la probabilité de former de longues séquences d'enchaînements AA est très grande. Une fois qu'un « défaut » AB est apparu, si, de plus, k_{BB} est très supérieure à k_{BA} , la probabilité de former de longues séquences d'enchaînements BB est très grande. Ainsi, le copolymère formé est de type multibloc.

Dans la situation intermédiaire où $k_{AA} \gg k_{AB}$, mais $k_{BA} \gg k_{BB}$, un peu probable « défaut » d'enchaînement AA sera corrigé quasi immédiatement par un enchaînement BA, si bien que la chaîne épuisera le monomère A en formant un bloc à peu près pur d'enchaînements AA. Le monomère B sera ensuite consommé (avec une cinétique plus lente) pour former un bloc d'enchaînements BB et le copolymère formé sera de type dibloc.

On conçoit bien que, dans les situations où les valeurs de constantes de vitesse sont moins contrastées, la tendance est à la formation de copolymères plus ou moins statistiques, susceptibles de présenter une variation progressive de composition le long de la chaîne. Notons également que, même dans les situations propices à la formation de diblocs, il est toujours possible de « biaiser » la statistique : des copolymères statistiques pourront être préparés dans ces conditions en injectant très progressivement dans le milieu le comonomère le plus réactif.

2.3.3. Composition du copolymère

Pour se livrer à une analyse quantitative des phénomènes, il faut tenir compte des valeurs des quatre constantes de vitesse k_{AA} , k_{AB} , k_{BB} et k_{BA} , ramenées à deux variables seulement en définissant les rapports de réactivité des sites actifs $\sim A^*$ et $\sim B^*$, respectivement :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (2.1)$$

Il faut également faire intervenir les fractions molaires des motifs A et B dans le mélange de monomères, x_A et $x_B = 1 - x_A$, et dans le copolymère, X_A et $X_B = 1 - X_A$.

Un calcul simple de cinétique chimique, postulant que les vitesses d'apparition et de disparition des macro-intermédiaires activés sont égales en vertu du principe de l'état quasi stationnaire, conduit à la relation suivante, qui permet d'exprimer X_A en fonction de x_A , x_B , r_A et r_B (voir encadré page suivante) :

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{r_A x_A^2 + x_A x_B}{r_B x_B^2 + x_A x_B} \quad (2.2)$$

Le tableau 2.2 donne quelques exemples d'ordres de grandeur de r_A et de r_B .

Monomère A	r_A	Monomère B	r_B	Conditions polymérisation	$r_A r_B$
Styrène	0,9	Butadiène	1,1	Anionique (n-Bu ⁻ Li ⁺ /t-BuO ⁻ K ⁺ , benzène)	0,99
Styrène	0,4	Butadiène	4,5	Anionique (n-Bu ⁻ Li ⁺ , benzène)	1,80
Styrène	0,7	Butadiène	1,4	Radicalaire	0,98
Styrène	0,5	Méthacrylate de méthyle	0,45	Radicalaire	0,23
Styrène	0,16	Méthacrylate de méthyle	6,3	Anionique	1,01
Styrène	10	Méthacrylate de méthyle	0,1	Cationique	1,00
Styrène	0,4	Acrylonitrile	0,05	Radicalaire	0,02
Styrène	0,04	Anhydride maléique	0,01	Radicalaire	0,00
Fumarate d'éthyle	0,03	Styrène	0,35	Radicalaire	0,01
Fumarate d'éthyle	0,05	Méthacrylate de méthyle	2,1	Radicalaire	0,11

Tableau 2.2. Valeurs des rapports de réactivité pour quelques couples de monomères éthyléniques.

Notons, sans surprise, que les rapports de réactivité peuvent varier beaucoup d'un couple de monomères à un autre, mais aussi suivant le mode d'amorçage, radicalaire, anionique ou cationique.

Le monomère A étant consommé dans les réactions 1 et 4 de la FIG. 2.3, on peut écrire :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA} [-A^*] [A] + k_{BA} [-B^*] [A] \quad (2.3)$$

Le monomère B étant, lui, consommé dans les réactions 2 et 3, on écrit de la même façon :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB} [-B^*] [B] + k_{AB} [-A^*] [B] \quad (2.4)$$

Comme l'application du principe de l'état quasi stationnaire conduit à l'égalité :

$$k_{BA} [-B^*] [A] = k_{AB} [-A^*] [B]$$

on aboutit à :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{(r_A [A] + [B])}{(r_B [B] + [A])} \quad (2.5)$$

soit, en termes de fractions molaires instantanées de copolymère :

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{r_A x_A + x_B}{r_B x_B + x_A} \right) \quad (2.6)$$

expression équivalente à l'équation (2.2).

Par composition instantanée du copolymère, on sous-entend ici le fait que la composition du mélange de monomères reste sensiblement inchangée par rapport à sa valeur initiale, ce qui est réalisé pour un très faible degré d'avancement de la polymérisation (typiquement, $p < 0,05$).

En accord avec les observations faites au chapitre 1, paragraphe 1.2.4, les amorceurs anioniques incorporent préférentiellement les monomères, comme le méthacrylate de méthyle, dont la double liaison est appauvrie en électrons, tandis que les monomères riches en électrons, comme l'isobutène, s'additionnent préférentiellement en copolymérisation cationique. De plus, les facteurs expérimentaux connus pour affecter les homopolymérisations ioniques (nature du contre-ion, polarité du solvant, voir chapitre 1, paragraphe 1.4.2) affectent également de façon très significative les valeurs de r_A et r_B .

Un premier cas intéressant est celui où $r_B = \frac{1}{r_A}$ (soit $r_A r_B = 1$), pour lequel le copolymère présente un caractère statistique maximal. L'équation de composition prend alors la forme simple :

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = r_A \frac{x_A}{x_B} \quad \text{qui conduit à :} \quad X_A = \frac{r_A x_A}{x_B + r_A x_A} \quad (2.7)$$

La FIG. 2.4 illustre les comportements qui en résultent, en termes de variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du mélange de comonomères. Lorsque $r_A > 1$, le copolymère formé est tout d'abord plus riche en unités A que le milieu ; mais lorsque la polymérisation progresse, le copolymère qui se forme est de plus en plus pauvre en A et sa composition tend vers celle de l'homopolymère B.

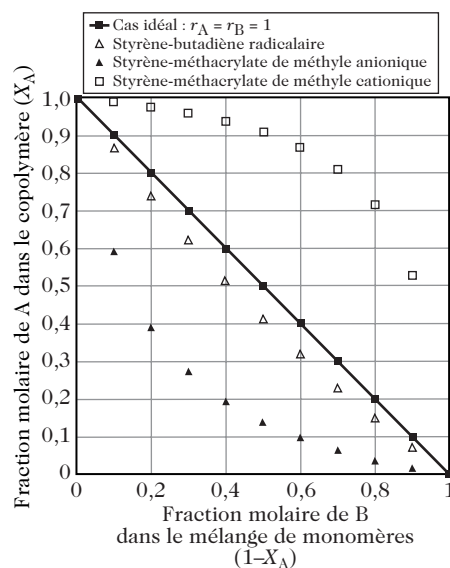


Figure 2.4. Évolution de la fraction molaire de A dans le copolymère en fonction de la fraction molaire de B dans le mélange de comonomères, dans des situations où le produit des rapports de réactivité $r_A r_B$ est égal à 1.

Les conclusions inverses valent pour les cas où $r_A < 1$. Ainsi, il y a toujours une dérive de composition au cours de la copolymérisation et ce n'est que dans le cas « idéal » où $r_A = r_B = 1$ que la composition au sein du copolymère reste constamment identique à celle du mélange de monomères : $X_A = x_A$. Plus la courbe réelle de comportement se rapproche de la droite « idéale », moins la dérive de composition est marquée.

Un second cas méritant attention est celui où r_A et r_B présentent simultanément des valeurs nulles. L'équation de composition prend alors la forme très simple :

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = 1 \quad (2.8)$$

indépendante de x_A , correspondant à $X_A = \frac{1}{2}$. Autrement dit, le copolymère formé est alterné. Ce résultat est conservé sur une très large gamme de

composition lorsque r_A et r_B présentent des valeurs très faibles et donc lorsque le produit $r_A r_B$ tend vers zéro, comme illustré sur la FIG. 2.5 avec l'exemple du couple styrène-anhydride maléique, déjà discuté au paragraphe 2.3.2.

Pour $0 < r_A r_B < 1$, l'architecture du copolymère est intermédiaire entre celles décrites dans les deux situations limites ci-dessus. Quelques courbes de variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du mélange de comonomères sont données, à titre d'exemple, sur la FIG. 2.6.

Un dernier cas présente *a priori* un intérêt, celui pour lequel le produit $r_A r_B$ est supérieur à l'unité. Un exemple est le système butadiène-styrène en polymérisation anionique amorcée par le butyllithium (FIG. 2.7). On voit sur cette figure que la situation est encore plus tranchée lorsque r_A et r_B prennent simultanément des valeurs supérieures à l'unité. En fait, très peu d'exemples de tels systèmes sont rapportés dans la littérature et ils ont toujours trait à des polymérisations ioniques.

Les copolymères formés sont dans ce cas des copolymères multiblocs (mais il est également possible que les deux polymères s'homopolymérisent indépendamment l'un de l'autre).

Avant de terminer ce paragraphe, il est important de rappeler l'hypothèse initiale stipulant que les compositions du copolymère, X_A et X_B , sont des compositions dites « instantanées », relatives à des degrés d'avancement p de la polymérisation très petits. Sauf dans les cas particuliers où $X_A = x_A$, la composition du mélange de comonomères change au fur et à mesure que l'un des monomères entre préférentiellement dans le copolymère. Il s'ensuit

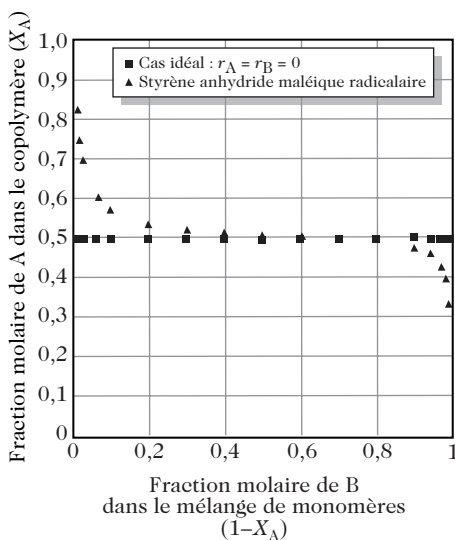


Figure 2.5. Évolution de la fraction molaire de A dans le copolymère en fonction de la fraction molaire de B dans le mélange de comonomères dans des situations où le produit des rapports de réactivité $r_A r_B$ est égal ou proche de zéro.

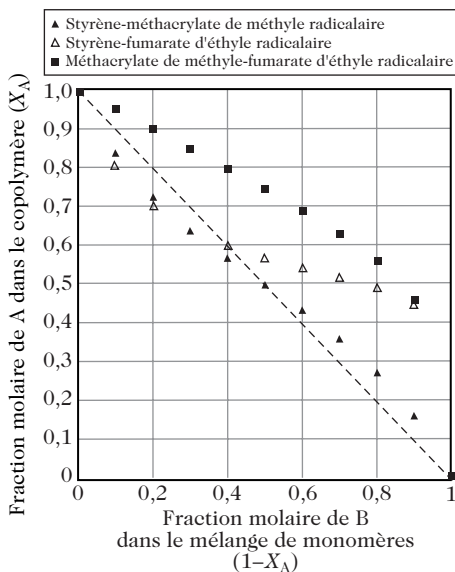


Figure 2.6. Évolution de la fraction molaire de A dans le copolymère en fonction de la fraction molaire de B dans le mélange de comonomères, dans des situations où le produit des rapports de réactivité $r_A r_B$ est inférieur à 1.

une dérive de la composition du copolymère en fonction de p , que l'on sait évaluer par un calcul informatique et représenter sous forme de diagrammes tridimensionnels (exemple : FIG. 2.8). D'un point de vue pratique, pour maintenir cette dérive de composition dans des proportions aussi faibles que possible, on doit arrêter la réaction de copolymérisation à $p \ll 1$ ou, mieux encore, maintenir la composition du mélange de monomères constante au cours du temps de réaction par addition continue du monomère le plus réactif.

2.3.4. Formation de réseaux par copolymérisation en chaîne

Pour former des réseaux, la méthode consiste à copolymériser des monomères éthyléniques avec des monomères présentant plusieurs doubles liaisons. Une condition essentielle à satisfaire est que les deux comonomères soient miscibles entre eux. Il faut aussi, bien sûr, que le comonomère multifonctionnel s'insère de façon aussi aléatoire que possible dans les chaînes de copolymère. Toutefois, la considération des rapports de réactivité des monomères est ici assez secondaire, dans la mesure où la proportion de comonomère jouant le rôle d'agent réticulant est en général faible. Le tableau 2.3 donne quelques exemples classiques d'architectures ainsi produites.

2.4. Synthèse de copolymères à blocs

Les paragraphes précédents ne mettent l'accent sur aucune voie sûre de synthèse des copolymères à blocs. En ne faisant appel, pour le moment,

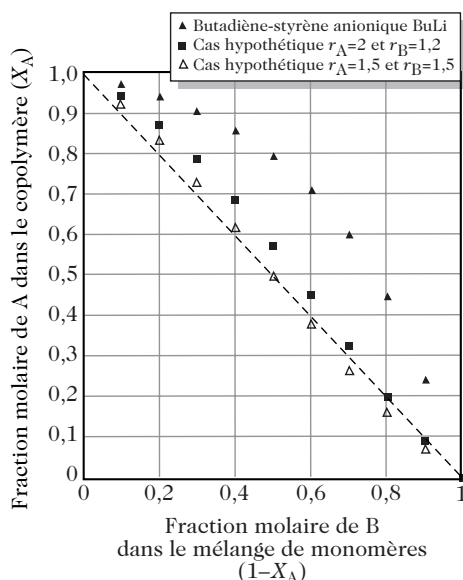


Figure 2.7. Évolution de la fraction molaire de A dans le copolymère en fonction de la fraction molaire de B dans le mélange de comonomères, dans des situations où le produit des rapports de réactivité $r_A r_B$ est supérieur à 1.

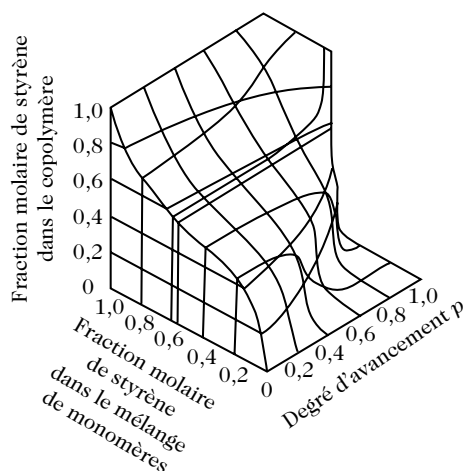


Figure 2.8. Influence du degré d'avancement p de la polymérisation sur l'évolution de la composition du copolymère en fonction de celle du mélange de comonomères (exemple du système styrène-fumarate d'éthyle radicalaire, déjà considéré FIG. 2.6).



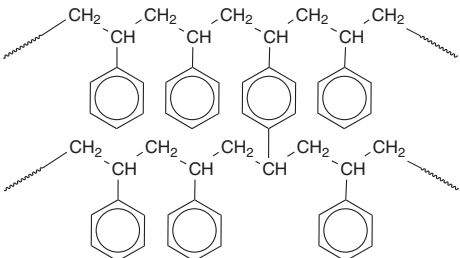
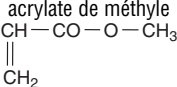
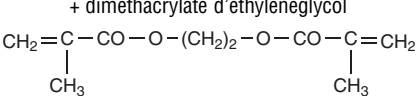
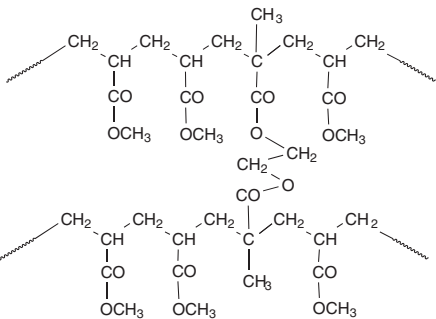
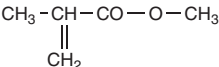
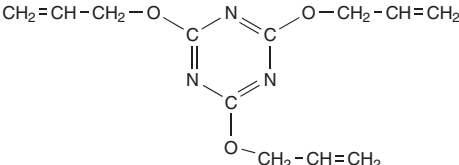
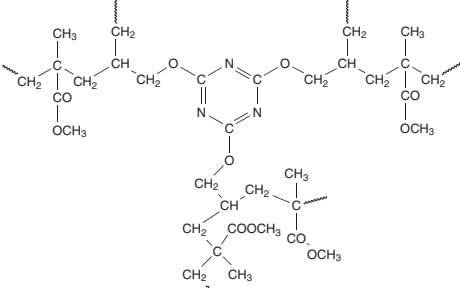
Monomères	Architecture schématique du réseau
styrène  + divinylbenzène 	
acrylate de méthyle  + diméthacrylate d'éthylèneglycol 	
méthacrylate de méthyle  + triallylcyanurate 	

Tableau 2.3. Exemples de formation de réseaux par copolymérisation en chaîne.

qu'aux méthodes de polymérisation décrites dans le chapitre 1, deux stratégies assez évidentes peuvent être retenues : le recours à la polymérisation anionique « vivante » en plusieurs étapes et l'emploi de prépolymères à terminaison(s) réactive(s).

2.4.1. La polymérisation anionique « vivante » en plusieurs étapes

Le principe de la polymérisation anionique « vivante » en plusieurs étapes est illustré sur la FIG. 2.9. Il s'agit de profiter du fait que, dans une polymérisation « vivante », les macromolécules construites à partir d'un premier monomère A gardent un site actif à leur extrémité en l'absence de réactions de terminaison et de transfert.

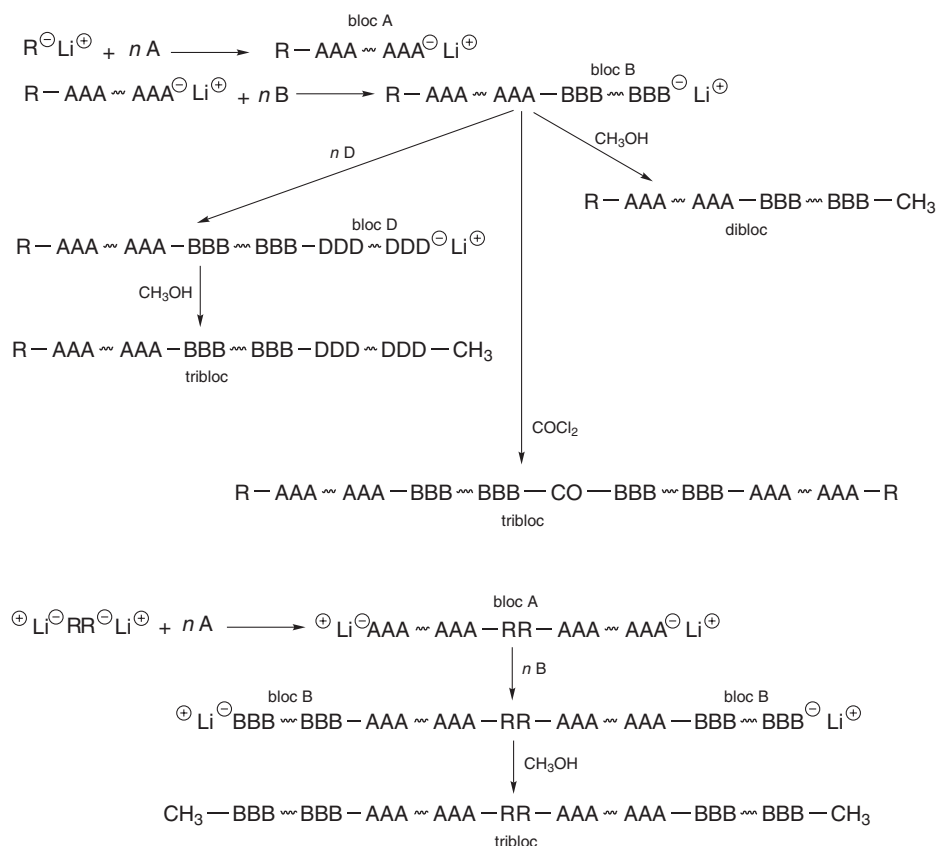


Figure 2.9. Exemples de voies de synthèse de copolymères à blocs par polymérisation anionique « vivante ».

Pour la préparation de diblocs $(\text{A})_m-(\text{B})_n$, la méthode consiste à ne pas « tuer » les chaînes $(\text{A})_{m-1}-\text{A}^-$ par l'ajout d'une molécule comme le méthanol (CH_3OH), mais à injecter dans le milieu un second monomère B polymérisable par voie anionique pour faire « redémarrer » la réaction en chaîne et générer ainsi le second bloc du copolymère, qui sera ensuite désactivé par addition de CH_3OH .

Pour préparer un terpolymère tribloc de type $(\text{A})_m-(\text{B})_n-(\text{D})_p$, il suffit de conserver les chaînes $(\text{A})_m-(\text{B})_{n-1}-\text{B}^-$ vivantes et de répéter la procédure précédente en injectant à son tour le monomère D avant désactivation.

Pour la préparation d'un copolymère tribloc de type $(\text{A})_m-(\text{B})_n-(\text{A})_p$, on peut utiliser la même procédure en faisant, comme troisième étape, une nouvelle injection de monomère A (p peut alors être différent de m).

On peut également faire la synthèse de ces polymères $(\text{A})_m-(\text{B})_n-(\text{A})_p$ en deux étapes seulement, soit en couplant par un agent difonctionnel (comme le phosgène COCl_2) les blocs B « vivants », soit en utilisant un amorceur bifonctionnel (voir chapitre 1, tableau 1.11) pour générer simultanément ces deux blocs B. Dans ces deux cas, p est égal à m .

2.4.2. L'emploi de prépolymères à terminaison(s) réactive(s)²

On peut songer à l'utilisation, en guise de blocs A et B, des prépolymères à terminaison(s) réactive(s) capables de s'additionner ou de se condenser les uns sur les autres, comme en polymérisation par étapes (FIG. 2.10).

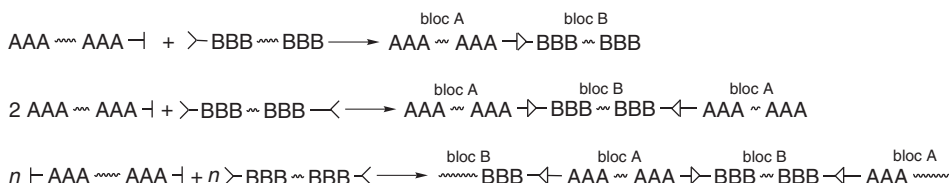


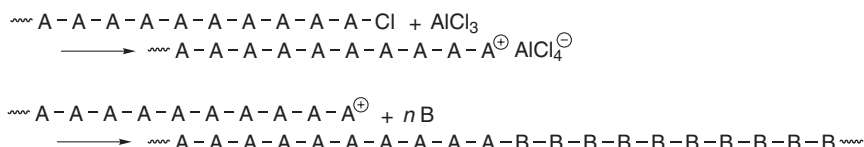
Figure 2.10. Schéma de formation de copolymères à blocs par condensation ou addition de prépolymères à terminaison(s) réactive(s) (la convention de représentation des fonctions réactives est celle déjà utilisée dans les paragraphes 1.1.1 à 1.1.3 du chapitre 1).

Si chacun des deux prépolymères ne possède qu'une seule terminaison réactive, des copolymères dibloc se formeront.

Si l'un des prépolymères ne possède qu'une seule terminaison réactive et le second deux, on obtiendra des copolymères tribloc (éventuellement mélangés à des diblocs).

Si chacun des deux prépolymères possède deux terminaisons réactives, des copolymères multiblocs seront synthétisés.

L'emploi de prépolymères à terminaison(s) réactive(s) peut aussi servir à l'amorçage de polymérisations en chaîne. Par exemple, pour synthétiser un copolymère dibloc $(A)_m\text{---}(B)_n$ dont le bloc B ne peut être obtenu qu'en polymérisation cationique, un intermédiaire de synthèse adapté sera un prépolymère A à terminaison halogène qui pourra être utilisée pour amorcer la polymérisation du bloc B suivant la réaction (voir paragraphe 1.5.1 du chapitre 1) :



² On entend par prépolymère à terminaison(s) réactive(s) un polymère à chaîne courte portant à une (ou à ses deux) extrémités un groupe fonctionnel tel que alcool, halogène, acide carboxylique, amine, époxyde... La synthèse de tels composés est aisée à réaliser par polymérisation par étapes (voir chapitre 1, paragraphe 1.1.2) : partant d'un mélange de monomères AA et BB, il suffit de se placer en très léger excès de monomère AA pour terminer les chaînes par deux fonctions réactives A ; pour obtenir un prépolymère portant une seule fonction réactive, il suffit de remplacer une petite fraction des monomères BB par leur homologue monofonctionnel B. Les polyéthers terminés par des fonctions hydroxyle, qui ont été considérés paragraphe 2.1, entrent également dans cette classe de composés.

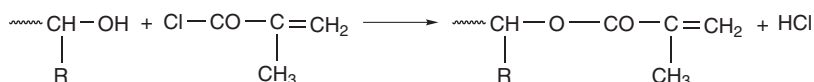
2.5. Réactions de greffage

Comme leur nom imagé le suggère, les réactions de greffage sont utilisées pour préparer les polymères greffés et en peigne. On peut classer ces réactions en trois catégories suivant qu'elles mettent en jeu :

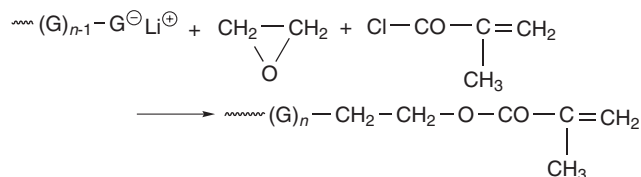
- un polymère $(A)_n$ et un monomère G ;
- un polymère $(A)_n$ et un polymère « vivant » $(G)_{p-1}G^*$;
- un macromonomère (voir encadré ci-dessous) $(G)_n$ et un monomère A.

Un **macromonomère** est défini comme un polymère à chaîne courte, dont une extrémité porte une insaturation propice à la polymérisation en chaîne. Différentes voies de préparation de ces macromonomères existent. Ainsi, dans le but d'insérer une double liaison méthacrylique, on peut citer trois méthodes de préparation :

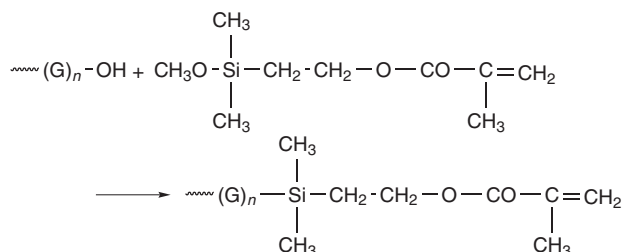
- à partir de prépolymères fonctionnalisés :



- à partir d'une macrochaîne « vivante » :



- à partir de dérivés silanés :



2.5.1. Réaction entre un polymère $(A)_n$ et un monomère G

Il suffit en principe d'irradier, par un faisceau de rayons γ ou d'électrons, un polymère $(A)_n$ gonflé par un monomère vinylique G pour que des sites radicalaires se forment sur les chaînes macromoléculaires du polymère « tronc » $(A)_n$, et servent d'amorceurs à la polymérisation de « branches » $(G)_p$. Une variante,

qui connaît des applications industrielles, consiste à réaliser ces réactions radicalaires sans rayonnement, simplement en se plaçant à haute température au sein d'une machine de mise en forme. Une limite de ces approches est évidemment le manque de régularité architecturale (distance entre branches, longueur des branches) des copolymères produits. Il peut être, en fait, séduisant de maîtriser la position des points de greffage en synthétisant, par copolymérisation, un tronc incorporant en faible quantité un comonomère moins stable (plus réactif). Un exemple de cette procédure est donné FIG. 2.11.

2.5.2. Réaction entre un polymère $(A)_n$ et un polymère « vivant » $(G)_{p-1}G^*$

Pour que la réaction de greffage soit possible, il suffit (si le polymère vivant $(G)_{p-1}G^*$ a été produit par voie anionique) que le polymère tronc $(A)_n$ présente des groupes électrophiles (ester, nitrile, chlorométhyle...) qui serviront de points de greffage. Au besoin, comme dans le paragraphe précédent, ces groupes peuvent être introduits sur le tronc par copolymérisation (FIG. 2.12).

2.5.3. Réaction entre un macromonomère $(G)_n$ et un monomère A

Il s'agit d'une réaction de copolymérisation analogue à celles étudiées dans le paragraphe 2.3. Elle est conduite en présence d'un amorceur approprié, le plus souvent un générateur de radicaux libres. Elle met souvent en jeu un monomère A de type vinylique ou acrylique et un macromonomère $(G)_n$ terminé par un groupe méthacryloyle. Le rapport entre le nombre de doubles liaisons apportées par le macromonomère et le nombre de celles apportées par le monomère A est en général très inférieur à l'unité. La FIG. 2.13 présente un exemple de ce type de réaction.

2.6. Réactions de réticulation

2.6.1. Généralités

On entend par réticulation chimique la création de liaisons covalentes interchaînes, qui confèrent au réseau tridimensionnel ainsi formé des propriétés de gonflement réversible, d'insolubilité dans les solvants (rappelez-vous la balle de squash vue dans l'entrée en matière) et de stabilité thermique jusqu'à la décomposition, ce qui se traduit par l'absence d'écoulement à haute température.

Ainsi, même si le terme « réticulation » n'a pas été utilisé dans le chapitre 1, la polymérisation par étapes impliquant plusieurs monomères dont l'un au moins présente une fonctionnalité supérieure à 2 (FIGS. 1.4 à 1.6) s'accompagne de réactions de réticulation dès le point de gel. Il en va de même pour les aspects de la copolymérisation en chaîne considérés dans le paragraphe 2.3.4. Nous ne reviendrons pas sur ces aspects dans la suite de ce paragraphe.

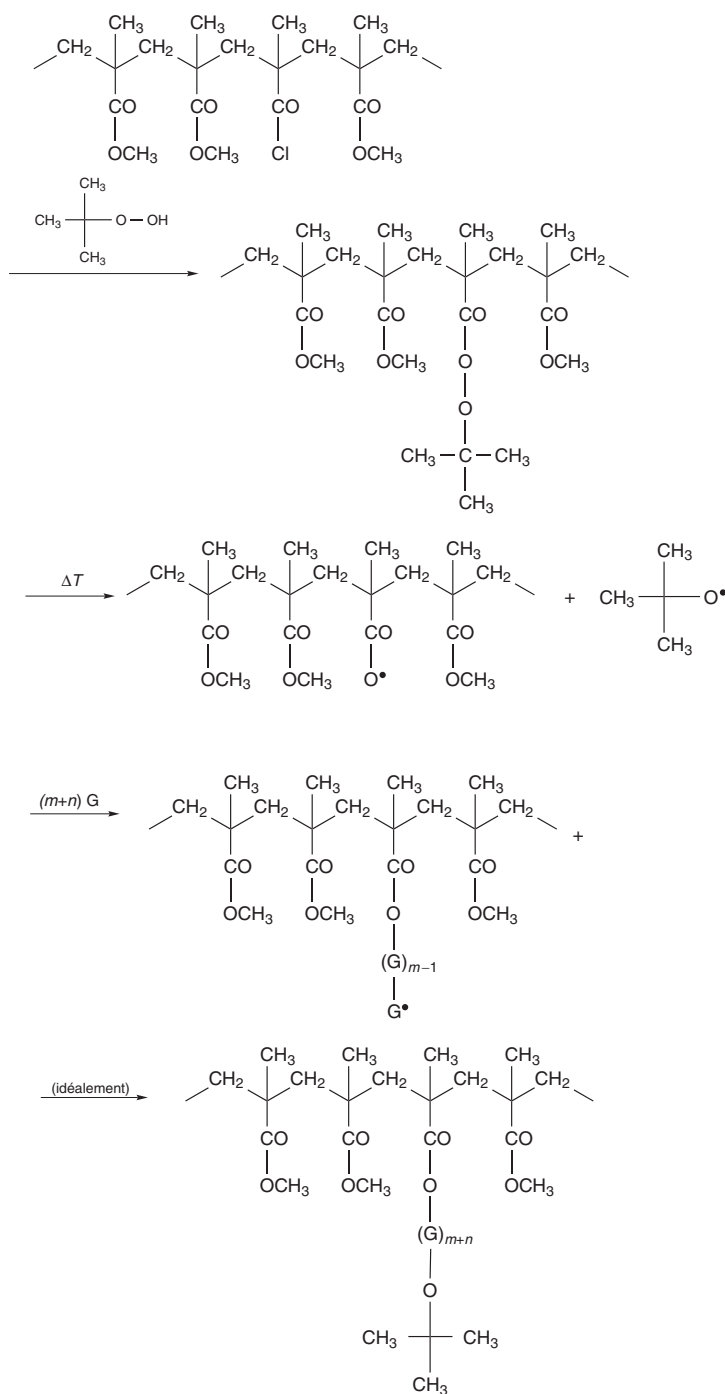


Figure 2.11. Exemple de greffage par polymérisation de monomères G à partir de sites activés d'un tronc poly(méthacrylate de méthyle).

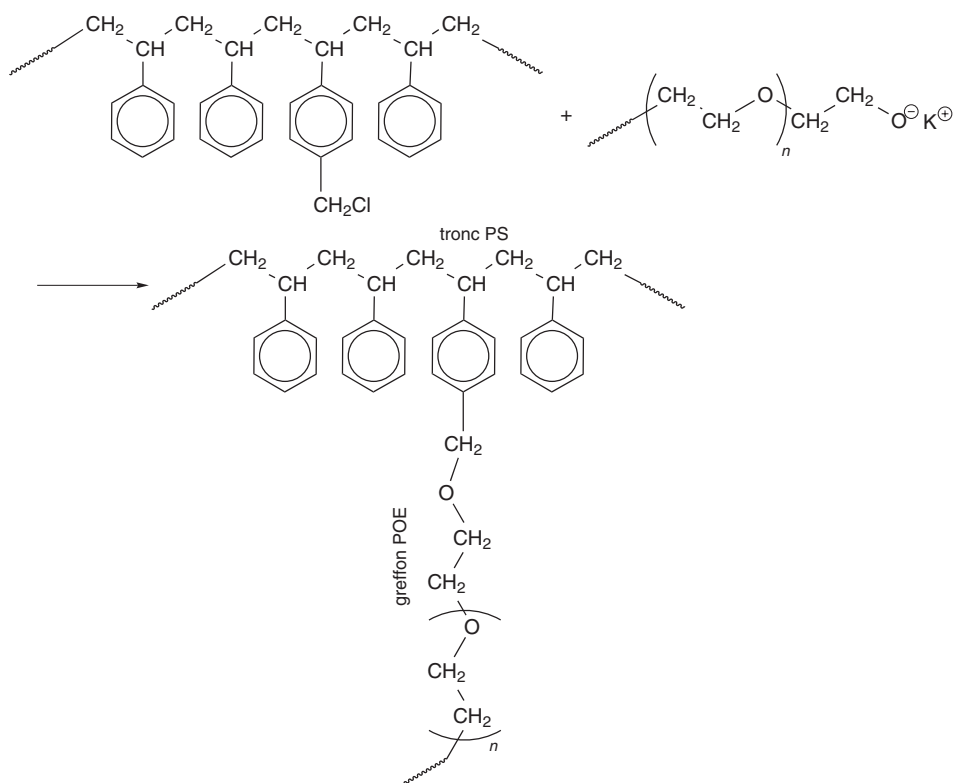


Figure 2.12. Exemple de greffage par désactivation de chaînes « vivantes » de poly(oxyde d'éthylène) sur des sites chlorés d'un tronc polystyrène.

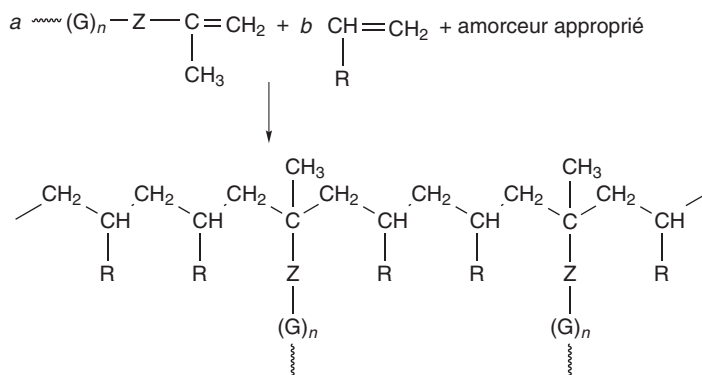


Figure 2.13. Exemple de greffage par copolymérisation en chaîne d'un macromonomère à terminaison méthacryloyle et d'un monomère vinylique.

2.6.2. Vulcanisation des élastomères

La plus connue des réactions de réticulation est très probablement la vulcanisation, qui résulte du chauffage d'un mélange de caoutchouc naturel (ou de polyisoprène cis-1,4 de synthèse) et de soufre liquide. Sans aucune compréhension

des phénomènes chimiques, diverses pratiques ancestrales de la civilisation Maya utilisaient, dès le XI^e siècle, la sève de l'hévéa, juste soumise préalablement à une phase de coagulation par évaporation de l'eau qu'elle contient, pour fabriquer des cuirasses, des chaussures et des ballons. En 1839, Charles Goodyear fut le premier à montrer que l'incorporation de soufre au polyisoprène, à 160 °C, conduisait à une amélioration des propriétés mécaniques du matériau et de leur durabilité : il nomma son procédé « vulcanisation ». Même si, aujourd'hui encore, la vulcanisation est le procédé le plus répandu de synthèse des réseaux élastomères, le mécanisme détaillé de cette réaction de réticulation reste controversé : des incertitudes persistent sur son caractère radicalaire ou ionique, mais on est sûr du passage par un état activé de type allylique et de l'ouverture de liaisons S-S conduisant du soufre S₈ à des liaisons de pontage de type S_x, avec *x* compris entre 2 et 6. La FIG. 2.14 schématise la construction du réseau polyisoprène.

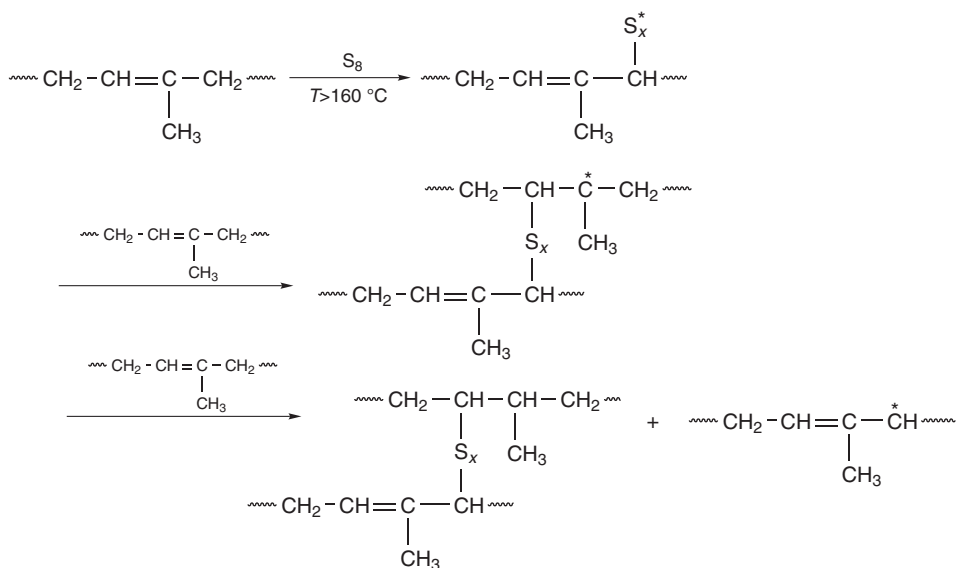
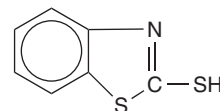


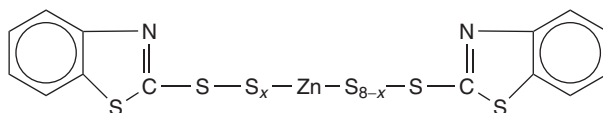
Figure 2.14. Schématisation de la réticulation du polyisoprène par le soufre (S₈). L'astérisque peut représenter soit un radical, soit un ion.

Une caractéristique de la vulcanisation par le soufre seul est sa cinétique très lente. Dans les procédés industriels modernes, on pallie cette difficulté en réalisant la réaction en présence d'un accélérateur³, tel que le benzothiazole (ci-contre), et d'un activateur, le plus souvent constitué par le couple oxyde de zinc (ZnO)-acide stéarique (C₁₇H₃₅COOH). Bien que les rôles respectifs joués par l'accélérateur et l'activateur restent mal connus, il est vraisemblable que l'oxyde de zinc et le benzothiazole réagissent entre eux en incorporant



³ Les termes « accélérateur » et « activateur » sont imposés par l'usage dans l'industrie du caoutchouc.

du soufre S_8 pour donner un intermédiaire du type :



Les fragments de soufre activé S_x et S_{8-x} de cet intermédiaire sont capables de réagir avec les hydrogènes allyliques du polydiène pour conduire à la réticulation. Le rôle de l'acide stéarique serait simplement d'accroître la solubilité de l'intermédiaire réactif dans le polydiène en complexant l'atome de zinc sous la forme de stéarate.

La vulcanisation par le soufre est appliquée à de nombreux polymères de diènes, aux copolymères statistiques styrène-stat-butadiène, ainsi qu'au caoutchouc butyle (copolymère d'isobutène et d'isoprène à hauteur de 1 %). Cette méthode est également utilisée pour la réticulation des copolymères statistiques éthylène-stat-propylène, en réalisant un terpolymère (EPDM) incorporant de faibles quantités d'un diène non conjugué.

2.6.3. Réticulation sous rayonnement

Nous nous limiterons ici, par souci de simplification, à considérer l'effet de radiations UV et γ , et de rayons X sur des polymères en absence d'oxygène.

De la sorte, dans les processus radicalaires mis en jeu, les réactions de dégradation oxydante n'interviennent pas et la scission de chaînes n'entre pas en compétition avec la réticulation. Il est important de noter que non seulement la dose de rayonnement globalement délivrée, mais aussi le « débit de dose » (quantité homogène à une puissance et représentant la vitesse à laquelle la dose est fournie) affectent l'état de réticulation obtenu.

À titre d'exemple, cette technique de réticulation a donné lieu à une application bien connue dans la fabrication des circuits intégrés pour l'électronique. Un film de polymère, revêtu d'un masque qui cache une partie de sa surface, est irradié par un faisceau d'électrons en absence d'oxygène ; alors que les parties non irradiées restent solubles dans un solvant approprié et peuvent être ainsi éliminées, les parties irradiées réticulent et deviennent donc insensibles à l'action du solvant.

2.6.4. Réticulation des polyesters insaturés

Les polyesters insaturés, dont la synthèse a été décrite au début de ce chapitre (paragraphe 2.2.1), présentent une succession de doubles liaisons fumariques le long de la chaîne. Celles-ci peuvent être copolymérisées par voie radicalaire avec des monomères de type $CH_2=CR_1R_2$. La réaction est réalisée en dissolvant de courtes chaînes de polyester insaturé (typiquement moins de dix doubles liaisons par chaîne) dans le monomère éthylénique en présence d'un amorceur comme le peroxyde de benzoyle, à 60 °C.

Il s'ensuit la formation de réseaux tridimensionnels (FIG. 2.15).

Dans le cas du styrène ($R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$), les maillons constituant les liaisons de pontage sont relativement nombreux et courts. Dans le cas du méthacrylate de méthyle ($R_1 = CH_3$, $R_2 = COOCH_3$), les maillons constituant les liaisons de pontage sont plus rares et plus longs. Ces observations sont en parfait accord avec les rapports de réactivité relatifs aux molécules modèles des enchaînements fumariques (tableau 2.2).

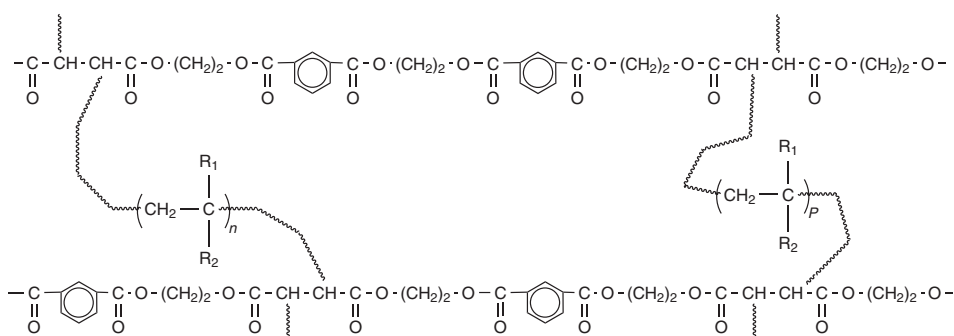


Figure 2.15. Schématisation de la réticulation du polyester insaturé du paragraphe 2.3.2.1 par le styrène ($R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$) ou par le méthacrylate de méthyle ($R_1 = CH_3$, $R_2 = COOCH_3$).

2.7. Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'élargir notre connaissance des méthodes conventionnelles de polymérisation en intégrant les possibilités de synthétiser :

- des copolymères alternés ;
- des copolymères (et terpolymères) statistiques ;
- des copolymères (et terpolymères) à blocs ;
- des copolymères greffés ;
- des réseaux tridimensionnels.

Sur le plan conceptuel, il convient en particulier de retenir les points suivants.

- Le produit de la polymérisation par étapes de deux monomères AA et BB peut être considéré comme un copolymère idéalement alterné.
- La composition des copolymères statistiques diffère souvent fortement de celle du mélange des monomères et n'est pas uniforme le long des chaînes. Les deux rapports de réactivité, r_A et r_B , sont caractéristiques d'un couple de monomères dans des conditions de polymérisation données. Entre autres apports, le chapitre 3 fournira des illustrations sur la caractérisation expérimentale de la distribution des motifs et de la tacticité des copolymères statistiques.
- La réticulation de chaînes linéaires conduit à des réseaux insolubles dans les solvants du polymère précurseur et incapables de passer, sans dégradation chimique, à l'état liquide à haute température.

Le lecteur devra aussi garder en mémoire plusieurs voies de synthèse d'une grande importance industrielle :

- celle des copolymères à blocs de type A-bloc-B-bloc-A (ou C), dont nous verrons tout l'intérêt ultérieurement (chapitre 7) ;
- le greffage de blocs styrène (ou styrène-stat-acrylonitrile) sur des troncs polybutadiène pour conduire à un matériau appelé ABS, dont on sait qu'il est résistant au choc ;
- la vulcanisation des élastomères et, en particulier, celle du polyisoprène cis-1,4, des copolymères styrène-stat-butadiène et du caoutchouc butyle, qui sont les produits de base de l'industrie des pneumatiques.

BIBLIOGRAPHIE

- G. ODIAN, *Principles of polymerization*, 1^{re} édition Mc Graw-Hill (1970), 4^e édition Wiley (2004).
- Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, volume 3, Groupe français d'études et d'applications des polymères (1996).
- J.P. MERCIER, E. MARÉCHAL, *Traité des matériaux*, volume 13, Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- P. REMPP, E.W. MERRILL, *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wempf (1986).
- G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson (1969).
- M. FONTANILLE, Y. GNANOU, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002).

CHAPITRE

3

CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES

Les macromolécules une fois synthétisées, il importe de disposer de méthodes pour les caractériser. Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à la masse molaire des chaînes non réticulées et à la distribution des masses molaires au sein des échantillons (polymolécularité). Nous insisterons sur le fait que la valeur de l'indice de polymolécularité dépend énormément du mode de polymérisation. La seconde partie du chapitre montrera, au travers d'exemples simples, comment la résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution permet de caractériser de façon précise la structure des chaînes : taux d'enchaînements tête-à-tête, nature des ramifications, isoméries configurationnelles, tacticité, distribution des monomères dans un copolymère, etc.

3.1. Caractérisation des masses molaires et de leur distribution

Remarquons tout d'abord que caractériser une macromolécule par sa masse molaire, M , ou par son degré de polymérisation, Dp , sont deux opérations strictement équivalentes. Dès lors que Dp est suffisamment grand, la contribution des extrémités de chaîne à la masse molaire est négligeable devant celle des unités de répétition. Par conséquent, si M_{ur} est la masse molaire de l'unité de répétition, on a : $M \approx Dp \times M_{ur}$. Pour donner un ordre de grandeur, une chaîne de polystyrène de $Dp = 2\,000$ a une masse molaire $M \approx 2\,000 \times 104 \text{ g.mol}^{-1} = 208 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Une seconde observation, intuitive, est que, dans le cas des polymérisations en chaîne, la longueur des chaînes macromoléculaires est en relation étroite avec le rapport des concentrations molaires en amorceur et en monomère : plus la

valeur de ce rapport est élevée, plus les chaînes sont courtes. En outre, une large distribution de la masse molaire des chaînes autour d'une valeur moyenne est attendue lorsque le mode de polymérisation considéré s'accompagne de réactions spontanées de terminaison et de transfert.

Cela étant, plusieurs questions se posent :

- quelle(s) définition(s) adopter pour caractériser la masse molaire moyenne d'un échantillon polymoléculaire ?
- comment rendre compte de la largeur de la distribution ?
- quelle(s) technique(s) expérimentale(s) mettre en œuvre pour faire ces caractérisations ?

Les premiers éléments de réponse seront donnés dans ce paragraphe en introduisant les masses molaires moyennes en nombre, \overline{M}_n , et en masse, \overline{M}_w , ainsi que l'indice de polymolécularité IP . Nous présenterons ensuite succinctement la chromatographie par exclusion stérique. Une information plus complète sera fournie dans le chapitre 6 en s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques des macromolécules en solution, mais les notions introduites ici seront suffisantes pour quantifier dès à présent l'influence du mode de polymérisation sur l'indice de polymolécularité.

3.1.1. Définition des masses molaires moyennes en nombre et en masse, et de l'indice de polymolécularité

Considérons un échantillon polymoléculaire hypothétique (« modèle »), constitué de chaînes, en proportions variables, de six masses molaires différentes (FIG. 3.1). Ainsi, chaque fraction i renferme N_i chaînes de masse molaire M_i .

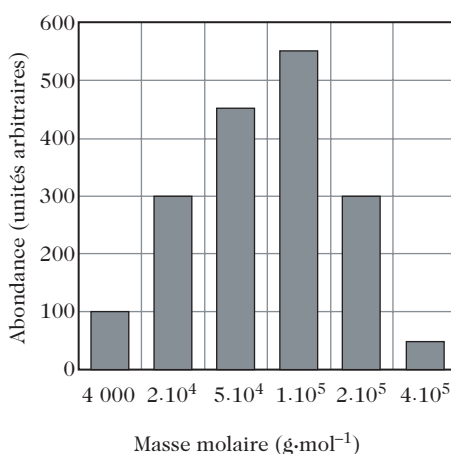


Figure 3.1. Échantillon « modèle » d'une distribution de chaînes polymères.

Une première façon de définir la masse molaire moyenne de l'échantillon est de l'établir sur le nombre total de chaînes $\sum_i N_i$. Apparaît ainsi la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

qui vaut sur l'exemple considéré $\overline{M}_n = 94 \text{ kg.mol}^{-1}$. Définie à partir du nombre de chaînes, \overline{M}_n est fortement influencée par la contribution des chaînes de faible masse molaire.

Une seconde façon de définir la masse molaire moyenne est de l'établir à partir de la masse totale des chaînes $\sum_i N_i M_i$, ce qui conduit à la masse molaire moyenne en masse :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.2)$$

dont la valeur, pour l'exemple considéré, est $\overline{M}_w = 164 \text{ kg.mol}^{-1}$. Définie à partir de la masse des chaînes, \overline{M}_w est fortement influencée par la contribution des chaînes de forte masse molaire.

Par convention, il a été décidé de rendre compte de la distribution des masses molaires dans l'échantillon (polymolécularité) par l'indice de polymolécularité IP :

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (3.3)$$

Selon cette définition, IP vaut 1 lorsque toutes les chaînes ont la même masse molaire (échantillon isomoléculaire) et prend des valeurs croissantes ($IP = 1,74$ pour l'exemple de la FIG. 3.1) au fur et à mesure que la polymolécularité augmente. Une définition équivalente de l'indice de polymolécularité est évidemment donnée en termes de degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse, respectivement \overline{Dp}_n et \overline{Dp}_w :

$$IP = \frac{\overline{Dp}_w}{\overline{Dp}_n} \quad (3.4)$$

Notons que les définitions de masses moyennes données par les équations (3.1) et (3.2) ne sont que des formes particulières d'une relation statistique unique¹.

3.1.2. Principe de la chromatographie par exclusion stérique

Sur le plan expérimental, la chromatographie par exclusion stérique (SEC) offre le moyen d'aboutir à des histogrammes analogues à celui de la FIG. 3.1.

La chromatographie par exclusion stérique (ou *gel permeation chromatography*, GPC) est une technique particulière de chromatographie en phase liquide. La phase stationnaire est un gel chimique poreux, constitué, par exemple, de billes

¹ Si une propriété P_i est reliée à la masse molaire M_i par :

$$P_i = k M_i^a \quad (\text{dans laquelle } a \text{ est un nombre relatif}) \quad (3.5)$$

alors on peut définir une masse molaire moyenne expérimentale telle que :

$$\overline{M}_{\text{exp}} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.6)$$

\overline{M}_n et \overline{M}_w en sont des cas particuliers, correspondant respectivement à $a = -1$ et $a = 1$.

de polystyrène sphériques à distribution de tailles étroite, et gonflé par le solvant organique de la phase mobile. La phase mobile est une solution très diluée du polymère à analyser. Comme le montre la FIG. 3.2, l'expérience consiste à éluer la solution macromoléculaire au travers de ce gel. Pour un polymère de structure chimique donnée, le temps de rétention et le volume de rétention dépendent de la masse molaire de chaque macromolécule. En effet, les molécules de forte masse molaire ne peuvent pas pénétrer dans les pores du gel. Elles sont entraînées par le solvant et sont rapidement éluées. En revanche, au fur et à mesure que la masse molaire diminue, les molécules circulent à l'intérieur d'un nombre toujours plus grand de pores, leur trajet dans le gel est de plus en plus long et, par conséquent, le temps et le volume de rétention augmentent.

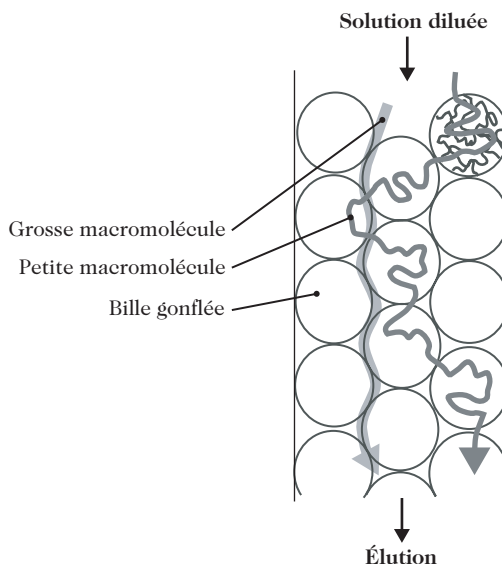


Figure 3.2. Schéma de principe de la chromatographie par exclusion stérique.

Pour extraire des informations quantitatives des chromatogrammes et aboutir à des histogrammes analogues à celui de la FIG. 3.1, il est nécessaire d'effectuer des étalonnages pour passer des volumes de rétention aux masses molaires correspondantes. De façon très simple et en attendant une description plus complète (chapitre 6), on peut imaginer de réaliser l'étalonnage en éluant, dans les mêmes conditions, des fractions bien définies du même polymère dont les masses molaires ont été déterminées par d'autres techniques (FIG. 3.3).

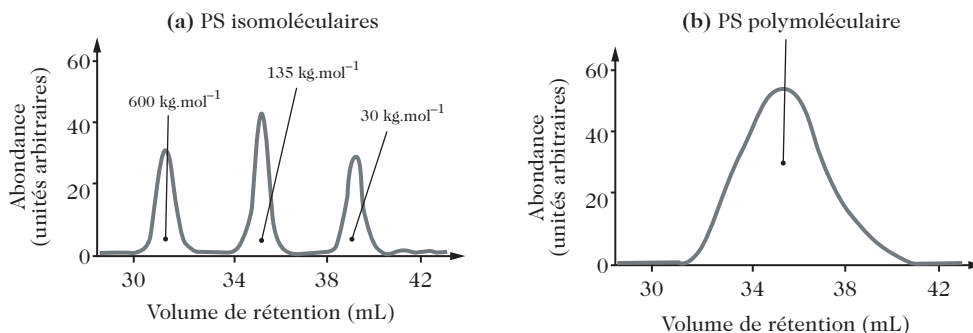


Figure 3.3. Chromatogrammes typiques d'étalons de polystyrène à distribution étroite de masses molaires (a) et d'un polystyrène polymoléculaire (b). Solvant d'élution : tétrahydrofurane, à 25 °C.

3.1.3. Influence du mode de polymérisation sur l'indice de polymolécularité

3.1.3.1. Polymérisation par étapes

Limitons-nous à l'exemple de la réaction $AA + BB + RB$ (chapitre 1, paragraphe 1.1.2). Nous savons déjà, d'un point de vue qualitatif, comment la longueur des chaînes est influencée par le degré d'avancement de la réaction, p , par le rapport des concentrations initiales de molécules AA et BB, $r = \frac{n_A^0}{n_B^0}$ (choisi par définition ≤ 1) et par le taux de molécules monofonctionnelles RB, $q = \frac{n_{RB}^0}{2n_B^0}$. Les quantités n_A^0 , n_B^0 et n_{RB}^0 désignent respectivement le nombre initial de moles A, le nombre initial de moles B provenant des molécules BB et le nombre initial de molécules monofonctionnelles RB. Le dénombrement des fonctions ayant effectivement réagi au temps t conduit sans difficulté à l'expression reliant le degré d'avancement de la réaction et le degré de polymérisation moyen en nombre, $\overline{Dp_n}$:

$$p = \frac{2}{\langle f \rangle} - \frac{2}{\langle f \rangle \overline{Dp_n}} \quad (3.7)$$

dans laquelle $\langle f \rangle$ est la fonctionnalité du système, définie dans le chapitre 1, paragraphe 1.1.3

Dans le cas présent, $\langle f \rangle$ est de la forme :

$$\langle f \rangle = \frac{2rn_B f_A}{rn_B + n_B + 2qn_B} = \frac{4r}{r + 1 + 2q} \quad (3.8)$$

et $\overline{Dp_n}$ est exprimé en fonction de p , r et q par la relation [1] :

$$\overline{Dp_n} = \frac{1 + r + 2q}{1 + r + 2(q - rp)} \quad (3.9)$$

L'application de cette équation au cas particulier où $q = 0$ (FIG. 3.4) montre essentiellement que :

1) même pour le mélange stœchiométrique $r = 1$, il faut pousser la réaction jusqu'à des degrés d'avancement extrêmement proches de 1 pour que $\overline{Dp_n}$ atteigne des valeurs représentatives d'un polymère et non d'un oligomère : $\overline{Dp_n}$ vaut en effet 100 et 1 000, respectivement pour $p = 0,99$ et $p = 0,999$;

2) tout écart à la stœchiométrie s'accompagne d'une réduction importante de $\overline{Dp_n}$: ainsi, pour $p = 0,999$, $\overline{Dp_n}$ chute de 1 000 à 166 pour un défaut

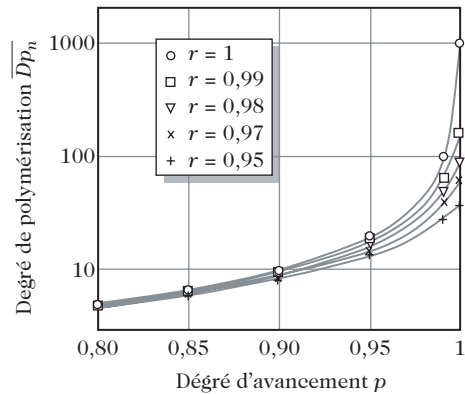


Figure 3.4. Évolution de $\overline{Dp_n}$ en fonction du degré d'avancement de la réaction AA + BB pour différentes valeurs du rapport r .

de stœchiométrie aussi faible que 1 %. En valeur relative, l'effet de la non-stœchiométrie est d'autant moins marqué que le degré d'avancement de la réaction est faible.

L'application de l'équation (3.9) au cas particulier où $r = 1$ (FIG. 3.5) montre une tendance similaire par incorporation au mélange de monomères difonctionnels, pris dans les conditions stœchiométriques, d'une faible quantité de monomères monofonctionnels RB ($q \neq 0$) : pour $p = 0,999$, $\overline{Dp_n}$ chute de 1 000 à 92 par addition d'un excédent de 1 % de fonctions B provenant du monomère RB.

Dans le cas le plus simple du mélange stœchiométrique de monomères difonctionnels ($r = 1$ et $q = 0$), l'équation (3.9) prend la forme bien connue :

$$\overline{Dp_n} = \frac{1}{1 - p} \quad (3.10)$$

Pour apprécier l'incidence du degré d'avancement des réactions sur la polymolécularité, il faut disposer d'une équation reliant $\overline{Dp_w}$ aux paramètres expérimentaux, afin d'en déduire IP selon la relation (3.4). En restant dans le cas où $r = 1$ et $q = 0$, on peut montrer [1] que :

$$\overline{Dp_w} = \frac{1 + p}{1 - p} \quad (3.11)$$

Compte tenu de la valeur de $\overline{Dp_n}$, il en résulte que :

$$IP = 1 + p \quad (3.12)$$

Ainsi, l'indice de polymolécularité croît avec le degré d'avancement de la réaction (FIG. 3.6) et prend une valeur très voisine de 2 dans le cas de chaînes de longueur représentative d'un polymère ($p \geq 0,99$).

Figure 3.6. Évolution de $\overline{Dp_n}$, $\overline{Dp_w}$, et IP en fonction du degré d'avancement de la réaction AA + BB en proportions stœchiométriques (en absence de molécules monofonctionnelles RB).

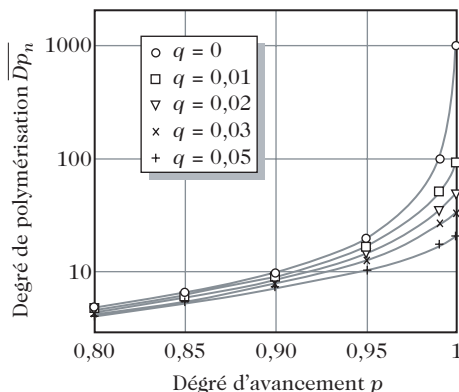
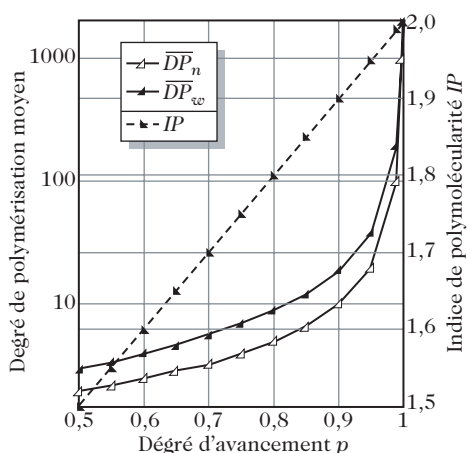


Figure 3.5. Évolution de $\overline{Dp_n}$ en fonction du degré d'avancement de la réaction AA + BB en présence de quantités variables de monofonctionnel RB.



En conclusion, la polymérisation par étapes de monomères difonctionnels conduit à une distribution assez large des masses molaires des chaînes au sein de l'échantillon.

3.1.3.2. Polymérisation anionique

Parmi les réactions de polymérisation en chaîne, les traits marquants de la polymérisation anionique vivante sont, rappelons-le, l'absence de réactions de terminaison et de transfert, et l'existence d'une vitesse d'amorçage élevée. Dans ces conditions, toutes les chaînes grandissent quasi simultanément et leur croissance cesse quand tout le monomère est consommé. De la sorte, l'échantillon de polymère préparé est sensiblement isomoléculaire. En pratique, on trouve : $1,01 \leq IP \leq 1,05$.

Si l'efficacité du système d'amorçage est totale, la masse molaire moyenne en nombre, \overline{M}_n , s'exprime simplement par le rapport de la masse de polymère formé au nombre de moles d'amorceur.

3.1.3.3. Polymérisation radicalaire

On pressent aisément une situation plus complexe en polymérisation radicalaire, à la fois du fait des réactions de transfert (chapitre 1 paragraphe 1.3.3, exception faite des réactions de transfert au polymère de type intramoléculaire (effet « scorpion ») qui ne changent ni le nombre ni la masse molaire des chaînes) et aussi des réactions de terminaison (chapitre 1 paragraphe 1.3.2), dont le rôle est rendu complexe par la compétition entre dismutation et combinaison, cette dernière procédure s'accompagnant d'un doublement statistique de la masse molaire.

Pour aboutir à des conclusions simples concernant \overline{Dp}_n et IP , on peut se limiter au cas (hautement hypothétique) où toutes les terminaisons se feraient par dismutation². En l'absence de réaction de transfert, \overline{Dp}_n est alors donné par le rapport v_p/v_a des vitesses de polymérisation et d'amorçage [1], exprimées dans le chapitre 1 par les équations (1.4) et (1.7) :

$$\overline{Dp}_n = \frac{k_p (2k_d f_a [A]/k_t)^{1/2} [M]}{2k_d f_a [A]} = \frac{k_p}{(2k_d f_a k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[A]^{1/2}} \quad (3.13)$$

On retiendra de cette équation la dépendance de \overline{Dp}_n avec $[M]/[A]^{1/2}$.

En présence de réactions de transfert à une espèce, désignée par T, qui peut être l'amorceur, le monomère, le solvant ou un agent de transfert spécifique, \overline{Dp}_n s'écrit :

$$\overline{Dp}_n = \frac{v_p}{v_a + \sum_t v_{trT}} \quad (3.14)$$

v_{trT} étant la vitesse de la réaction de transfert.

Par conséquent :

$$\frac{1}{\overline{Dp}_n} = \frac{v_a}{v_p} + \frac{\sum_t v_{trT}}{v_p} \quad (3.15)$$

² Si la terminaison se faisait uniquement par combinaison de radicaux en croissance, la valeur de \overline{Dp}_n serait double par rapport à la prédiction de l'équation (3.13) ; si (cas le plus réaliste) les deux modes de terminaison étaient en compétition, le facteur correctif pour la valeur de \overline{Dp}_n serait compris entre 1 et 2.

Compte tenu de l'équation (3.13), cette dernière expression peut être mise sous la forme classique :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{Dp_n}} &= \frac{(2k_d f_a k_t)^{1/2} [A]^{1/2}}{k_p [M]} + \frac{\sum_t k_{trT} [T]}{k_p [M]} \\ &= \frac{(2k_d f_a k_t)^{1/2} [A]^{1/2}}{k_p [M]} + \sum_t C_{trT} \frac{[T]}{[M]} \end{aligned} \quad (3.16)$$

dans laquelle chaque constante de transfert à T, C_{trT} , est définie comme le rapport des constantes de vitesse de transfert et de polymérisation.

Finalement, l'équation (3.16) peut être réarrangée pour faire apparaître explicitement la vitesse de polymérisation v_p issue de l'équation (1.7) :

$$\frac{1}{\overline{Dp_n}} = \frac{v_p k_t}{k_p^2 [M]^2} + \sum_t C_{trT} \frac{[T]}{[M]} \quad (3.17)$$

Ainsi, selon l'équation (3.17), l'ampleur des réactions de transfert peut être évaluée expérimentalement en traçant la courbe de $1/\overline{Dp_n}$ en fonction de v_p (FIG. 3.7.a) : alors qu'une évolution linéaire est observée en l'absence de réactions de transfert, une incurvation des courbes vers le haut et une ordonnée à l'origine non nulle sont attendues dans le cas contraire.

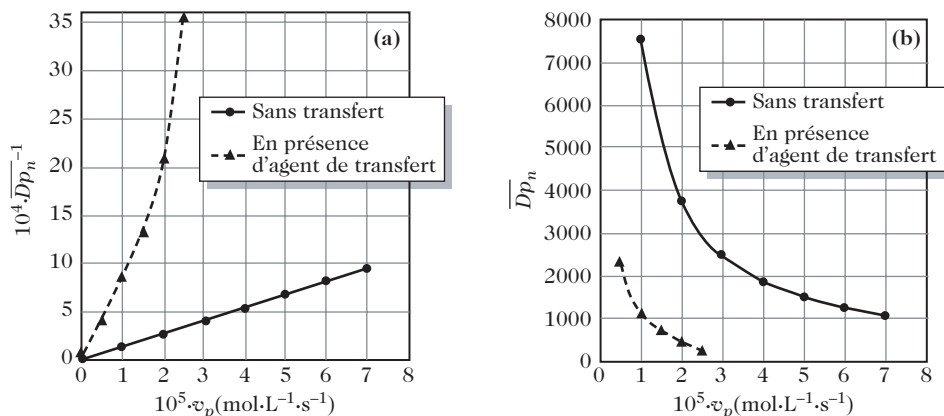


Figure 3.7. Exemples de variation de $1/\overline{Dp_n}$ (a) et de $\overline{Dp_n}$ (b) avec la vitesse de polymérisation en absence et en présence de réaction de transfert (les ordres de grandeur indiqués correspondent à la polymérisation du styrène à 60 °C avec un amorçage par l'AIBN [1]).

L'importance de l'effet dépend de la valeur de C_{trT} : faible en général dans le cas du transfert au monomère (ordre de grandeur : $C_{trT} \approx 10^{-4}$), elle peut atteindre des valeurs élevées pour certains agents de transfert, comme le tétrachlorométhane ou le butanethiol ($C_{trT}(\text{CCl}_4) \approx 10^2$; $C_{trT}(\text{BuSH}) \approx 10^5$). La FIG. 3.7.b reprend simplement les mêmes résultats pour montrer plus clairement la décroissance de $\overline{Dp_n}$ en présence de réactions de transfert.

Des raisonnements statistiques, fondés sur la probabilité p_p qu'un i -mère fixe un monomère (au moins) avant de participer à une réaction de terminaison ou de

transfert, conduisent pour \overline{M}_n , \overline{M}_w et IP à des expressions de la même forme que celles trouvées en polymérisation par étapes :

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1 - p_p} ; \quad \overline{M}_w = \frac{M_0(1 + p_p)}{1 - p_p} = ; \quad IP = (1 + p_p) \quad (3.18)$$

Le problème est cependant plus compliqué ici pour deux raisons essentielles :

- 1) IP ne correspond qu'à une valeur instantanée, puisque p_p varie en fonction des changements de concentration en monomère et, en particulier, de la variation de $[T]/[M]$;
- 2) l'influence du mode de terminaison sur la largeur de la distribution n'est pas identique suivant qu'il s'agit de dismutation ou de combinaison.

Le résultat à retenir, *in fine*, est que IP varie pour des chaînes linéaires³ entre 1,5 et 2. Par ailleurs, la formation de ramifications par transfert au polymère et l'auto-accélération par effet Trommsdorff (chapitre 1, paragraphe 1.3.2) sont des facteurs connus pour faire croître les valeurs de IP dans des proportions importantes (jusqu'à 5 ou plus). Les échantillons de polyéthylène basse densité d'origine industrielle illustrent bien ce comportement, puisqu'ils présentent des valeurs de IP pouvant aller de 4 à 10.

3.1.3.4. Polymérisation cationique

Compte tenu de la multiplicité et de la complexité des réactions de transfert et de terminaison en polymérisation cationique, il n'y a pas besoin de se livrer à des développements théoriques (qui s'inspireraient de ceux de la polymérisation radicalaire) pour montrer que des valeurs élevées de IP accompagnent ce mode de polymérisation. Des valeurs de IP aussi grandes que 20 à 50 ont souvent été déterminées à l'issue de la polymérisation cationique de monomères éthyléniques.

3.1.3.5. Polymérisation par complexe de coordination

La mauvaise connaissance, encore actuellement, du mécanisme intime des réactions Ziegler-Natta et métallocènes ne permet pas de proposer des équations cinétiques simples pour rendre compte des masses molaires et de la polymolécularité obtenues. Il faut néanmoins savoir que les masses molaires atteintes sont souvent extrêmement élevées et que leur contrôle impose souvent qu'un agent de transfert T soit ajouté dans le milieu (principe déjà vu en polymérisation radicalaire, paragraphe 3.1.3.3). Alors que ce mode de polymérisation conduit à une très faible distribution des microstructures, il se caractérise par une très large dispersion des masses molaires : les valeurs de IP se situent dans la gamme de 8 à 30 en polymérisation Ziegler-Natta et dans la gamme de 5 à 15 en polymérisation métallocène. La multiplicité des types de centres actifs et la variation de leur réactivité en cours de réaction sont souvent mises en avant pour justifier ces observations.

³ La valeur 1,5 est trouvée lorsque la terminaison par combinaison joue un rôle essentiel. Ce résultat *a priori* surprenant s'explique par le fait que la combinaison de macroradicaux est un processus aléatoire, mettant en jeu à chaque fois des radicaux de n'importe quelle taille. Ainsi, lorsqu'un radical de grande taille réagit avec un radical de petite taille, la polymolécularité s'en trouve réduite.

3.1.3.6. Conclusion

À ce stade des connaissances acquises jusque-là dans cet ouvrage, seule la polymérisation anionique vivante, grâce à une vitesse d'amorçage élevée et à l'absence de réactions de terminaison et de transfert, apparaît capable de conduire à une distribution étroite des masses molaires. La dispersion des masses molaires se traduit par des IP de l'ordre de 2 en polymérisation par étapes et en polymérisation radicalaire en chaîne (du moins à l'échelle du laboratoire, si la réaction est arrêtée à un faible taux de conversion du monomère). Enfin, de très larges distributions des masses molaires, souvent justifiées par l'existence de très courtes chaînes, sont observées dans les polymérisations cationique et par complexe de coordination.

Dans le chapitre 4, consacré aux synthèses macromoléculaires avancées, il sera montré que des méthodes de polymérisation contrôlée, conduisant entre autres à une diminution des IP jusqu'à des valeurs proches de 1,1 ou 1,2, ont été proposées et sont en plein développement, en particulier dans le cas de la polymérisation radicalaire.

3.2. Études structurales par résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution

3.2.1. Rappels de quelques principes fondamentaux de la RMN

3.2.1.1. Le déplacement chimique

Certains noyaux, comme le proton, le carbone 13 ou le fluor 19, ont un nombre quantique de spin non nul et donc un moment magnétique non nul. Lorsque ces atomes sont soumis à un champ magnétique externe uniforme H_0 , leurs moments magnétiques s'orientent par rapport au champ H_0 , selon la valeur de leur nombre quantique magnétique. Si on ajoute à ce champ externe uniforme un champ magnétique perpendiculaire à H_0 et tournant à la fréquence de résonance :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (3.19)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré, alors l'orientation de certains moments magnétiques change et ce changement d'orientation s'accompagne d'une absorption d'énergie. C'est cette absorption d'énergie qui est enregistrée en RMN.

La formule (3.19) est relative à un noyau isolé. Considérons maintenant un noyau à l'intérieur d'une molécule. Il est entouré d'électrons en mouvement. Ce noyau ne ressent donc pas seulement le champ magnétique imposé H_0 , mais un champ H_N qui est la somme du champ H_0 et d'un champ H_{indN} , induit par les électrons qui gravitent autour de lui et proportionnel à H_0 :

$$H_N = H_0 - H_{indN} = H_0 (1 - \sigma_N) \quad (3.20)$$

σ_N est appelée constante d'écran. C'est une grandeur intrinsèque au noyau considéré qui décrit son environnement électronique. Le noyau résonnera à la fréquence ν_{0N} :

$$\nu_{0N} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma_N) \quad (3.21)$$

Le spectre de RMN d'un noyau donné (^1H , ^{19}F , ^{13}C ...) comportera donc autant de massifs d'absorption que de noyaux avec des environnements électroniques différents. Expérimentalement, la grandeur mesurée est la différence entre la constante d'écran, σ_N , et celle, d'un composé de référence, σ_{ref} . On définit le déplacement chimique δ_N du noyau par :

$$\delta_N = \sigma_{ref} - \sigma_N = \frac{H_N - H_{ref}}{H_0} = \frac{\nu_{0N} - \nu_{0ref}}{\nu_0} \quad (3.22)$$

δ_N est de l'ordre de 10^{-6} . Il est exprimé en ppm (partie par million : 1 ppm = 10^{-6}). La substance de référence la plus couramment utilisée en RMN du ^1H et du ^{13}C est le tétraméthylsilane ou TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Son intérêt réside dans le signal unique donné par ses noyaux (protons et carbones 13) et dans sa constante d'écran très élevée.

De façon générale, les solvants utilisés en RMN du proton et du carbone 13 sont des solvants deutérés, choisis afin de limiter l'intensité des pics du solvant.

δ_N est indépendant de H_0 . Lié à la susceptibilité du milieu, il est, dans une certaine mesure, sensible à la nature du solvant, à la concentration du soluté et à la température. La gamme des déplacements chimiques s'étale sur environ 10 ppm pour le proton et sur environ 200 ppm pour le carbone 13. De façon générale, on peut donc s'attendre à une meilleure résolution des spectres en RMN du carbone 13 qu'en RMN du proton.

3.2.1.2. Les couplages scalaires

Considérons deux noyaux A et B au sein d'une molécule, chacun de spin 1/2, distants de 1, 2 ou 3 liaisons. Le noyau A est sensible aux deux valeurs possibles, $+1/2$ ou $-1/2$, du spin de B, ce qui se traduit par deux pics (on dit aussi un doublet), sur le spectre de A, séparées d'une distance J (en hertz), appelée constante de couplage. De la même façon, le noyau B est sensible aux deux valeurs $+1/2$ ou $-1/2$ du spin de A et son spectre est un doublet caractérisé par la même distance J . La constante de couplage est caractéristique du groupe AB. Au-delà de trois liaisons, les phénomènes de couplage sont, en général, très faibles.

Plus généralement, le spectre d'un noyau A, couplé à n noyaux B équivalents de spin 1/2 est un multiplet formé de $n + 1$ composantes. Les intensités relatives des pics d'un multiplet donné sont dans le rapport 1/1 pour un doublet, 1/2/1 pour un triplet, 1/3/3/1 pour un quadruplet. Si plusieurs groupes de n , n' ... noyaux sont couplés au noyau A, le nombre de composantes dans le spectre du noyau A est : $(n + 1)(n' + 1)$...

Un premier exemple de couplage scalaire est le spectre des protons d'un groupement $-\text{CH}-\text{CH}_3$. Les protons méthyliques sont couplés à trois liaisons avec le proton du groupe CH. Le spectre des protons méthyliques est donc composé de deux pics de même intensité. Le proton du groupe CH est couplé à trois liaisons

avec les trois protons équivalents du groupe méthyle. Son spectre est un quadruplet (quatre pics dans un rapport 1/3/3/1).

Il est intéressant de rappeler que les constantes de couplage à trois liaisons dépendent de la valeur de l'angle dièdre formé par la succession de ces trois liaisons. Grâce à la mesure de cette constante, il est donc possible de remonter à la valeur de l'angle dièdre et donc à la géométrie de la molécule.

Un deuxième exemple est celui du couplage scalaire entre un carbone ^{13}C et les protons qui lui sont directement liés. Il s'agit donc d'un couplage à une liaison. L'application de la règle précédente montre que le spectre d'un carbone ^{13}C dans un groupement CH est un doublet, celui d'un CH_2 un triplet, celui d'un CH_3 un quadruplet. De l'allure du spectre de RMN du carbone ^{13}C en présence des couplages avec les protons, il est donc possible de déduire le nombre de protons portés par chaque carbone.

Il peut être intéressant de supprimer ces couplages pour simplifier le spectre. En RMN du carbone ^{13}C , la technique d'irradiation par bruit des protons consiste à appliquer un générateur de bruit qui irradie simultanément tous les protons à leur fréquence de résonance. Chaque carbone non équivalent donne alors lieu à un pic unique. Cette technique d'irradiation par bruit des protons est la technique classique d'enregistrement des spectres de RMN du carbone ^{13}C . Elle est systématiquement utilisée pour les exemples donnés dans les paragraphes suivants.

3.2.1.3. Étude des polymères en solution par RMN

Les déplacements chimiques du proton ou du carbone ^{13}C , déterminés par l'environnement électronique du noyau, sont des grandeurs locales de très courte portée. Les déplacements chimiques d'un noyau dans un environnement donné sont donc très voisins dans un polymère et son analogue petite molécule. Ils reflètent l'enchaînement des unités constitutives à l'échelle de quelques liaisons. Ils seront donc essentiels pour l'étude de la microstructure des chaînes.

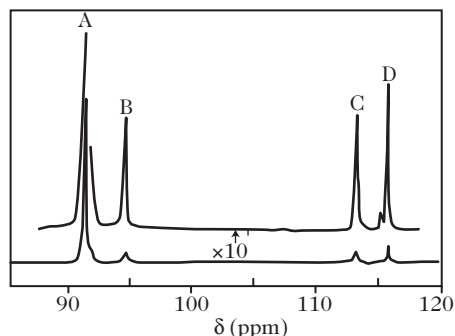
Les constantes de couplage à trois liaisons, de même d'ailleurs que les déplacements chimiques des carbones ^{13}C , dépendent de la géométrie adoptée par la chaîne sur trois liaisons consécutives. Ces résultats seront utilisés dans le chapitre 5 qui traite des conformations des polymères.

Dans le cas des polymères, l'analyse des spectres de RMN se heurte à deux difficultés. D'une part, la complexité structurale des chaînes polymères se traduit par une multiplicité de signaux sur les spectres de RMN. Pour simplifier les figures de couplage et accroître la sensibilité, il est intéressant d'opérer avec un spectromètre travaillant à champ magnétique élevé. D'autre part, l'existence de mouvements lents en solution provoque un élargissement des pics. Or, pour obtenir un maximum d'informations sur la microstructure des chaînes, il est essentiel d'avoir une bonne résolution. Une façon d'améliorer celle-ci consiste à augmenter la vitesse des mouvements moléculaires et donc à étudier l'échantillon en solution diluée et à haute température.

3.2.2. Mise en évidence d'enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue

Il a été indiqué (chapitre 1, paragraphe 1.2.4) que la polymérisation du fluorure de vinyle, dont le motif de répétition s'écrit $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$, peut conduire à la formation d'enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue. Cet effet, exacerbé dans le cas de la polymérisation du fluorure de vinylidène $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, est particulièrement facile à mettre en évidence par RMN du fluor 19. La FIG. 3.8 montre le spectre obtenu à 188 MHz, en présence d'un découplage des protons, pour un échantillon de poly(fluorure de vinylidène) en solution dans le diméthylformamide- d_7 . Bien que les enchaînements tête-à-queue, représentés par le pic du fluor noté A, soient très largement majoritaires, les enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue, donnant lieu aux pics des fluors notés B, C et D, peuvent être détectés et dosés.

Figure 3.8. Spectre de RMN du fluor 19 à 188 MHz, obtenu en présence d'un découplage des protons, pour un échantillon de poly(fluorure de vinylidène). D'après [2].



La méthode peut également être appliquée au cas du poly(fluorure de vinyle) :



mais nous verrons au paragraphe 3.2.5 pourquoi l'identification des enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue, et *a fortiori* leur dosage, sont alors beaucoup plus délicats.

3.2.3. Mise en évidence de ramifications

Il a été montré au chapitre 1 (paragraphe 1.3.3 et 1.5.2) comment les réactions de transfert au polymère conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires ramifiées.

La FIG. 3.9 montre, à titre d'exemple, le spectre de RMN du carbone 13 d'un polyéthylène radicalaire. Les attributions de pics permettent de déterminer le nombre de branches courtes de type méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, de ramifications longues de 7 carbones ou plus et de motifs de type A et B définis sur la figure.

3.2.4. Étude des isoméries géométriques des polymères diéniques

Les particularités de la polymérisation de l'isoprène ont été soulignées dans le chapitre 1, paragraphes 1.2.1. et 1.4.2. Cette aptitude à générer des motifs cis-1,4, trans-1,4 et 1,2 est générale pour les diènes conjugués et, en particulier, pour le plus simple d'entre eux, le 1,3-butadiène.

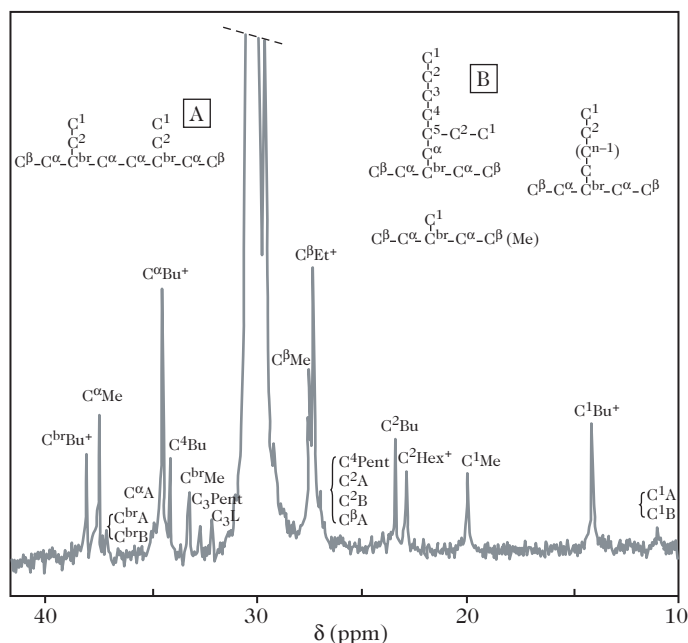


Figure 3.9. Spectre de RMN du carbone 13 d'un polyéthylène radicalaire. La lettre L (voir le pic C₃L) désigne les ramifications de 7 atomes de carbone ou plus. D'après [3].

Les spectres de RMN du carbone 13 à 50 MHz de polybutadiène cis-1,4 et trans-1,4 en solution dans le chloroforme deutéré à 40 °C sont donnés sur la FIG. 3.10. Ces spectres montrent une sensibilité à l'isométrie géométrique relativement faible pour les carbones insaturés et beaucoup plus forte pour les carbones saturés. Il en est de même pour les spectres de RMN du carbone 13 du polyisoprène cis-1,4 et trans-1,4.

Le spectre de RMN du carbone 13 à 50 MHz de la FIG. 3.11 est celui d'un polybutadiène radicalaire contenant des séquences cis-1,4, trans-1,4 et 1,2. Le pic b est celui des carbones méthyléniques au centre des enchaînements cis-cis. Le pic d correspond aux carbones méthyléniques au centre des motifs trans-trans et trans-cis que l'on ne peut distinguer. Les résonances a, c, e, m traduisent la présence de séquences 1,4-1,2 et les pics f à l celle de séquences 1,2-1,2. Au total, on peut calculer que l'échantillon de la FIG. 3.11 renferme 23 % d'unités cis-1,4, 58 % d'unités trans-1,4 et 19 % d'unités 1,2.

3.2.5. Caractérisation de la tacticité

Nous nous limiterons ici à l'étude de la tacticité (chapitre 1, paragraphe 1.6.1) de polymères présentant les motifs de répétition (CH₂-CHR)_n et (CH₂-CR'R'')_n.

Nous prendrons comme premier exemple celui du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA ; R' = CH₃ et R'' = COOCH₃), qui a fait l'objet d'études très approfondies. Les spectres de RMN des protons méthyléniques et α-méthyle à 60 et 500 MHz

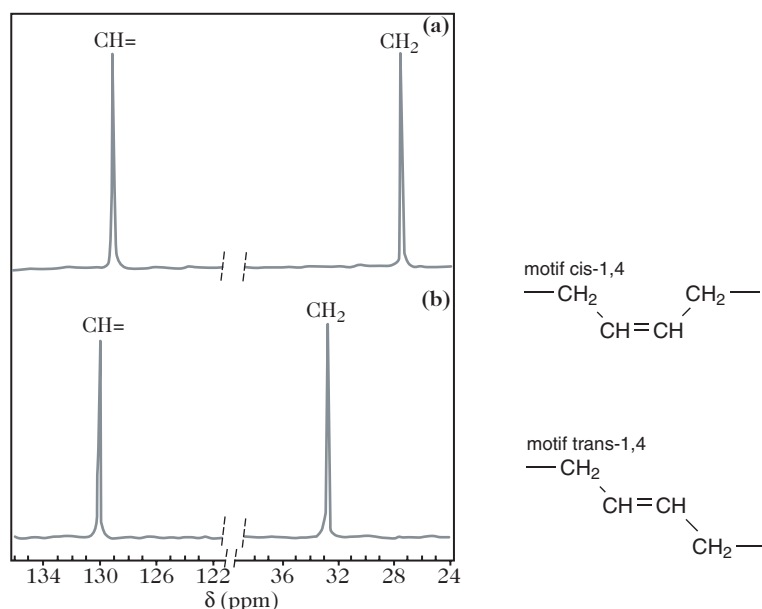


Figure 3.10. Spectres de RMN du carbone 13 à 50 MHz de polybutadiène : (a) cis-1,4 et (b) trans-1,4 en solution dans le chloroforme deutéré à 40 °C. D'après [4].

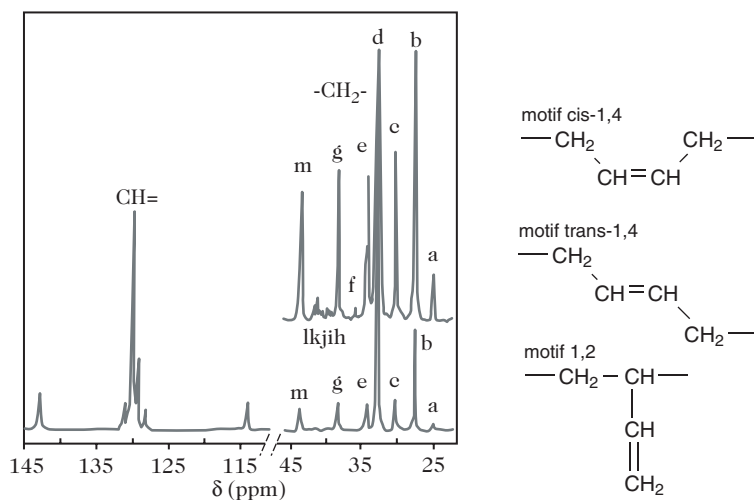


Figure 3.11. Spectre de RMN du carbone 13 à 50 MHz d'un polybutadiène radicalaire contenant des séquences cis-1,4, trans-1,4 et 1,2. D'après [4].

d'échantillons à dominance syndiotactique ou isotactique en solution sont donnés sur la FIG. 3.12.

Notons tout d'abord que la résolution obtenue à 60 MHz est très inférieure à celle observée à 500 MHz. Elle ne permet pas une analyse fine du spectre comme celle

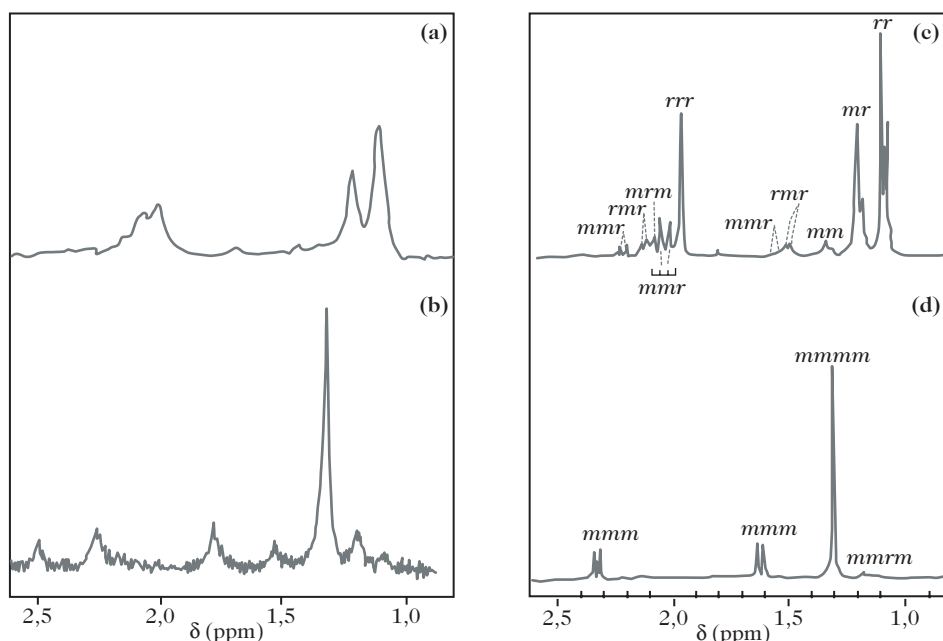


Figure 3.12. Spectres de RMN du proton à 60 MHz (à gauche) et 500 MHz (à droite) de poly(méthacrylate de méthyle) en solution, à dominance (a et c) syndiotactique ou (b et d) isotactique, à température élevée. D'après [5] et [6].

que nous allons décrire pour le spectre à 500 MHz. Cette comparaison est simplement faite pour souligner l'intérêt de la RMN à haut champ pour l'analyse configurationnelle des polymères.

Remarquons également que le cas du PMMA est relativement simple, puisque ses deux protons méthyléniques ne présentent pas de couplage avec des protons voisins.

Pour interpréter le massif des protons méthyléniques situé entre 1,5 et 2,5 ppm à 500 MHz, considérons les différents environnements immédiats possibles de ces protons. Ce sont des séquences de deux unités monomères, ou « diades », représentées schématiquement sur la FIG. 3.13.

Dans la diade racémique, les deux protons méthyléniques ont, à l'échelle de temps de la RMN, des environnements identiques ; ils sont magnétiquement équivalents et leur spectre est un pic unique. La FIG. 3.12 présente effectivement un pic relativement intense à 1,9 ppm correspondant aux enchaînements syndiotactiques. Dans la diade méso, les environnements des protons sont différents : ils sont magnétiquement non équivalents et leur spectre est composé de deux doublets de constante de couplage $^2J_{HH}$, ce qui est effectivement observé sur la FIG. 3.12.

Le spectre des protons méthyliques du poly(méthacrylate de méthyle) comporte essentiellement trois groupes de pics entre 1,1 et 1,4 ppm. Ils sont dus aux groupements α -méthyle des trois triades schématisées sur la FIG. 3.13.

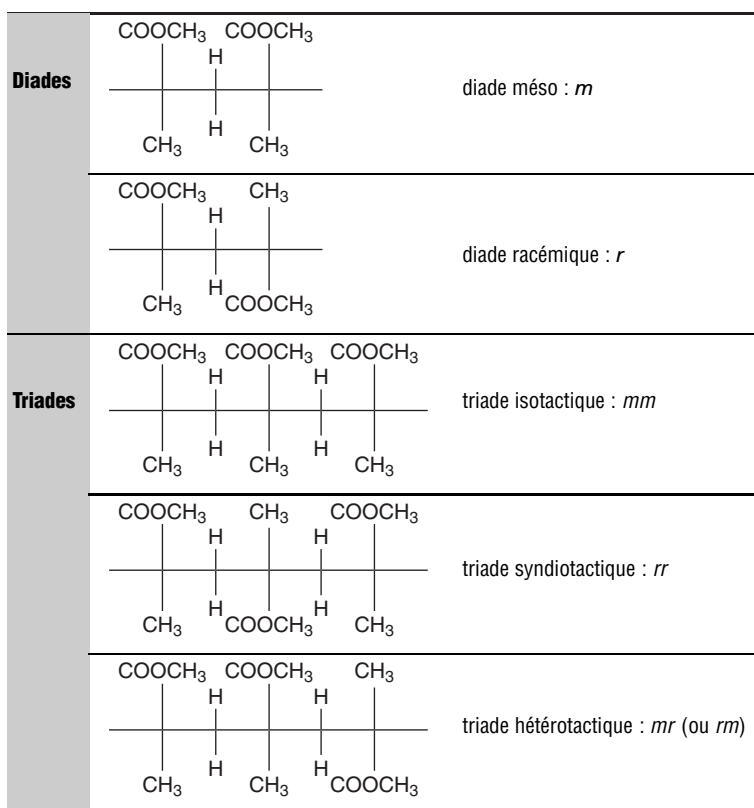


Figure 3.13. Diades et triades du poly(méthacrylate de méthyle).

Les intensités relatives des pics notés *mm*, *mr* et *rr* reflètent les quantités des différentes triades présentes dans la chaîne polymère. À partir de ces données, il est possible de mieux appréhender le mécanisme de propagation. Soit P_m la probabilité pour qu'une unité monomère s'ajoute à la chaîne avec la même configuration que celle de l'unité qui la précède, c'est-à-dire en formant une diade de type *m*. La probabilité pour qu'une unité monomère s'ajoute à la chaîne avec une configuration différente de celle de l'unité qui la précède, c'est-à-dire en formant une diade de type *r*, est $P_r = 1 - P_m$. En supposant que P_m est indépendante de la configuration de la chaîne en croissance (ce qu'on appelle un processus de type Bernouilli), les probabilités d'existence des différentes triades sont alors :

$$P_{mm} = P_m^2 \quad (3.23)$$

$$P_{mr+rm} = 2P_m(1 - P_m) \quad (3.24)$$

$$P_{rr} = (1 - P_m)^2 \quad (3.25)$$

Il ressort des équations (3.23) à (3.25) qu'un échantillon « idéalement » atactique ($P_m = P_r = 0,5$) sera caractérisé, en termes de triades, par $P_{mm} = 0,25$ (triades

isotactiques), $P_{rr} = 0,25$ (triades syndiotactiques) et $P_{mr+rm} = 0,50$ (triades hétérotactiques).

D'une manière générale, l'évolution de ces différentes probabilités en fonction de P_m est donnée sur la FIG. 3.14 dans l'hypothèse d'une statistique de propagation de type Bernoulli.

Dans cette hypothèse, pour un polymère donné, les probabilités P_{mm} , P_{mr+rm} et P_{rr} sont situées sur ces graphes à une même valeur de l'abscisse P_m . Des probabilités P_{mm} , P_{mr+rm} et P_{rr} situées à différentes valeurs de l'abscisse P_m montrent que la probabilité d'existence d'une triade donnée ne peut pas s'exprimer à l'aide du seul paramètre P_m et dépend donc de la configuration stéréochimique de la chaîne en croissance.

Il faut enfin souligner qu'il existe sur le spectre de la FIG. 3.12.c, des petits pics (autour de 1,6 et 2,1 ppm, par exemple) dont l'existence ne peut pas être expliquée à l'aide des enchaînements de type diade et triade dont nous venons de discuter. Ils proviennent de la sensibilité du déplacement chimique à des séquences plus longues. Les tétrades et, de façon générale, les n -ades paires, se manifestent par une structure fine dans le spectre des diades, alors que les pentades et autres n -ades impaires induisent une structure fine à l'intérieur du spectre des triades.

Ces séquences plus longues peuvent également être étudiées par RMN du carbone 13. La FIG. 3.15 montre le spectre en RMN du carbone 13 à 100 MHz du carbone carboxylique du poly(méthacrylate de méthyle) en solution dans CDCl_3 à 55 °C. Ce spectre présente de très nombreux pics qui s'interprètent en termes d'heptades.

On peut aller encore plus loin dans la détection et l'attribution des séquences en utilisant la RMN à deux dimensions, bien que la présentation de cette technique sorte largement du cadre de cet ouvrage. De la sorte, l'analyse a pu être poussée jusqu'aux 11-anes !

Pour rester dans des choses simples, considérons maintenant l'exemple du poly(fluorure de vinyle), $(\text{CH}_2\text{--CHF})_n$,

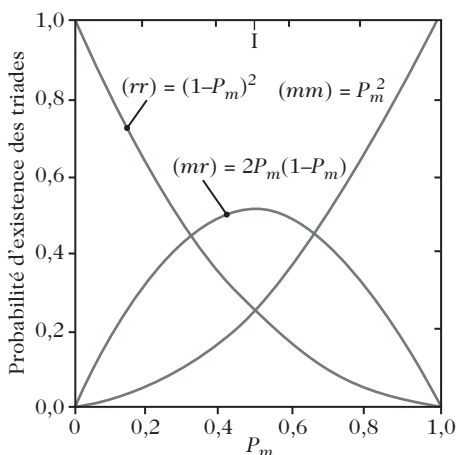


Figure 3.14. Évolution des probabilités d'existence des triades P_{mm} , P_{mr+rm} , et P_{rr} en fonction de P_m dans l'hypothèse d'une statistique de propagation de type Bernoulli.

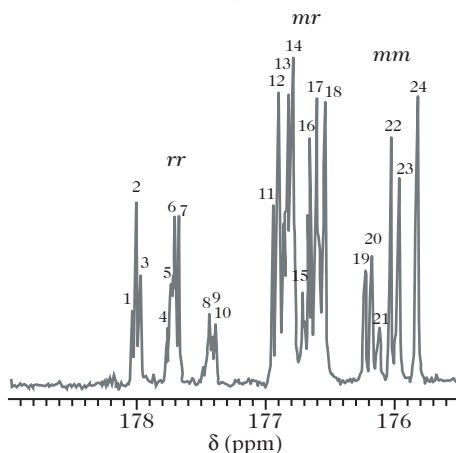
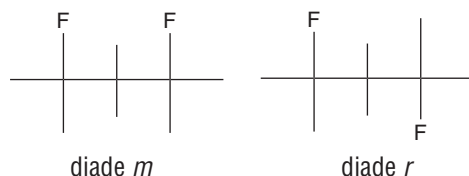
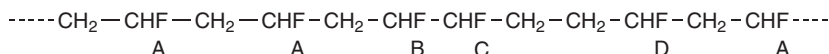


Figure 3.15. Spectre de RMN du carbone 13 à 100 MHz du carbone carboxylique du poly(méthacrylate de méthyle) en solution dans CDCl_3 à 55 °C. (Tous les pics numérotés ont été attribués ; à titre d'exemples : les pics 9, 13 et 19 correspondent respectivement aux heptades $rrrrrrr$, $rmrmmmr + mrmrmm$ et $mmmmmm$.) D'après [7].

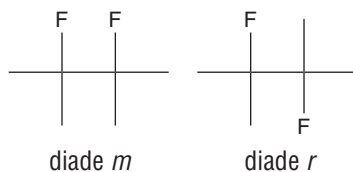
dont le motif de répétition présente, comme celui du PMMA, un centre d'asymétrie. Son spectre en RMN du fluor 19, obtenu en présence d'un découplage des protons, est donné sur la FIG. 3.16.a. Il s'interprète en termes des diades *m* et *r* (voir ci-dessous), de triades et de tétrades, comme détaillé ci-dessus pour le PMMA.



En revanche, le spectre se complique fortement (FIG. 3.16.b) si les chaînes considérées contiennent des enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue (voir paragraphe 3.2.2) :



Il faut, en effet, tenir compte alors des diades, désignées par *m* et *r*, correspondant aux enchaînements tête-à-tête :



L'attribution des divers signaux est donnée sur la FIG. 3.16. La comparaison des aires des signaux relatifs à l'échantillon b par rapport à l'échantillon a montre qu'il existe environ 11 % d'additions « anormales » dans le produit b.

3.2.6. Distribution des motifs au sein des copolymères

3.2.6.1. Copolymères à blocs et copolymères greffés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la composition des copolymères à blocs et des copolymères greffés est essentiellement déterminée par leur mode de synthèse. Cette composition peut être examinée par RMN en comptant sur le spectre le nombre d'unités de chaque type. De plus, de la même façon que dans les homopolymères, la RMN permet de déterminer les configurations des séquences.

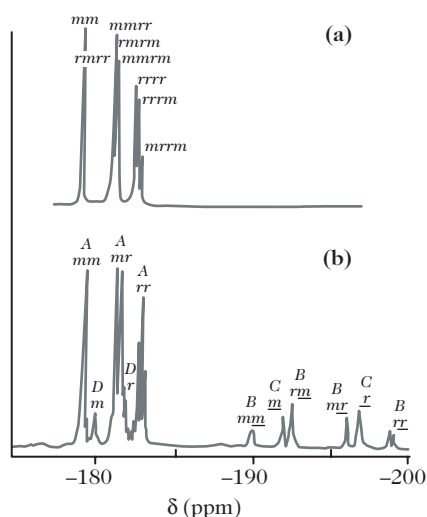


Figure 3.16. Spectre de RMN du fluor 19 à 188 MHz, obtenu en présence d'un découplage des protons, de deux échantillons de poly(fluorure de vinyle), l'un sans irrégularités structurales (a) et l'autre contenant des enchaînements tête-à-queue et tête-à-tête (b). D'après [8].

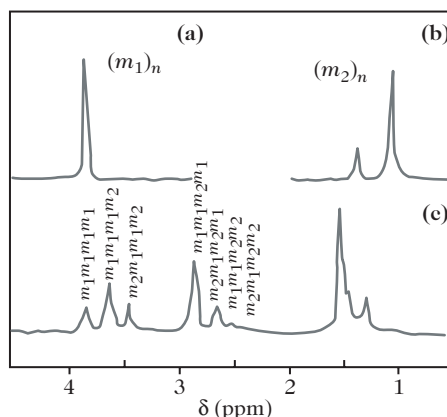
Néanmoins, le plus intéressant serait de pouvoir observer les points de jonction entre deux blocs de nature différente, ou entre la chaîne et ses greffons. Malheureusement, lorsque les blocs ou les greffons sont de grande taille, le pourcentage de ces points de jonction devient extrêmement faible et les pics qui leur correspondent sont très difficiles à détecter.

En fait, l'analyse RMN est beaucoup plus riche dans le cas des copolymères statistiques, car il est alors possible d'accéder à la distribution des motifs, à la tacticité et à la cotacticité.

3.2.6.2. Distribution des monomères dans les copolymères statistiques

Le cas des copolymères de chlorure de vinylidène ($\text{CH}_2\text{-CCl}_2$) (m_1) et d'isobutène ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$) (m_2) est un exemple relativement simple, dans la mesure où ces deux monomères ne présentent ni carbones asymétriques, ni couplages vicinaux. Les spectres de RMN du proton des deux homopolymères et d'un copolymère contenant 70 % (en moles) de m_1 sont représentés sur la FIG. 3.17.

Figure 3.17. Spectres de RMN du proton à 60 MHz : (a) du poly(chlorure de vinylidène) ; (b) du polyisobutène ; (c) d'un copolymère contenant 70 % en moles de chlorure de vinylidène (m_1) et 30 % en moles d'isobutène (m_2). D'après [9].



L'attribution des différents pics du copolymère, déduite du spectre des homopolymères, est donnée sur cette figure. Elle permet l'analyse en termes d'enchaînements de quatre unités monomères m_1 ou m_2 . Des intensités relatives des différents pics du spectre, il résulte qu'un macroradical en croissance terminé par un motif chlorure de vinylidène a 3,3 fois plus de chance de s'additionner à une autre unité chlorure de vinylidène qu'à l'isobutène. Par ailleurs, un macroradical en croissance terminé par un motif isobutène a 20 fois plus de chance de se continuer par une unité chlorure de vinylidène que par une unité isobutène.

3.2.6.3. Cotacticité dans les copolymères statistiques

Dans le cas des copolymères statistiques d'acide méthacrylique (m_1) et d'acrylonitrile (m_2), la présence du pic des protons méthyliques sur le spectre de RMN du proton permet de déterminer la quantité d'acide méthacrylique incorporé dans le copolymère. Le spectre de RMN du carbone 13 d'un copolymère riche en acrylonitrile est présenté sur la FIG. 3.18.

La présence d'un seul pic pour le carbone CO suggère que tous les motifs acide méthacrylique sont isolés. Au contraire, les CN résonnent en deux groupes de

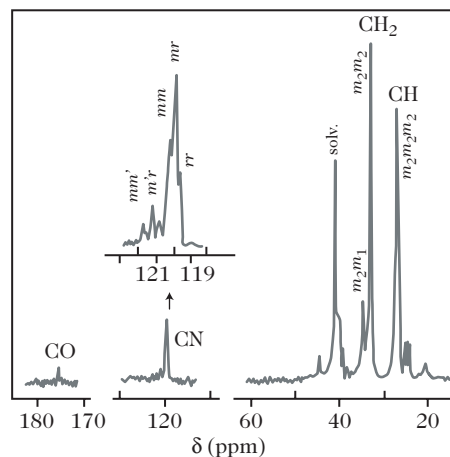
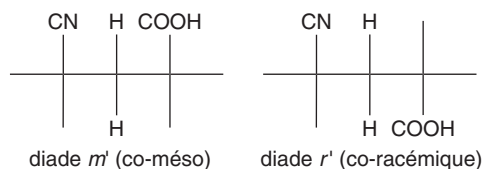


Figure 3.18. Spectre de RMN du carbone 13 d'un copolymère statistique d'acide méthacrylique (m_1) et d'acrylonitrile (m_2). D'après [10].

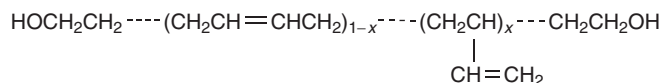
trois pics, indiquant l'existence de deux séries de triades ayant pour unité centrale l'acrylonitrile. L'attribution complète, effectuée par analogie avec les déplacements chimiques des homopolymères, est donnée sur le spectre. Les triades mm , mr et rr ne contiennent que de l'acrylonitrile, les triades mm' , mr' et rr' sont les triades co-tactiques définies à partir des diades m , r , m' et r' avec :



3.2.7. Caractérisation de macromonomères et de prépolymères à terminaisons réactives

Dans le cas de longues chaînes macromoléculaires, la sensibilité des spectromètres RMN n'est en général pas suffisante pour caractériser leurs extrémités, trop peu nombreuses. Cette limitation disparaît dans le cas de prépolymères. De ce fait, la RMN est une technique de choix pour caractériser les prépolymères à terminaisons réactives et les macromonomères dont l'intérêt a été montré au chapitre 2 (paragraphe 2.4.2 et 2.5).

À titre d'illustration, la FIG. 3.19 montre le spectre RMN du proton à 350 MHz d'un polybutadiène (un polymère déjà considéré paragraphe 3.2.4). Celui dont le spectre est indiqué ici présente la particularité d'être un prépolymère à terminaisons hydroxyle. L'analyse du spectre donne simultanément la microstructure du squelette (fraction molaire $x = 0,85$ en unités 1,2) et la nature primaire des deux fonctions alcool terminales :



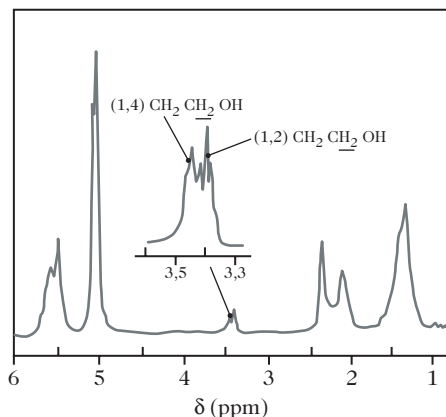
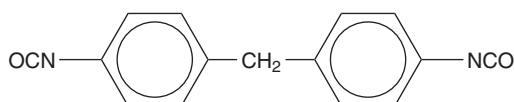


Figure 3.19. Spectre de RMN du proton à 350 MHz d'un polybutadiène à terminaisons hydroxyle. D'après [11].

Les intensités relatives des résonances des protons méthyléniques des fonctions alcool primaires CH_2OH et des autres protons permettent de déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes, en postulant qu'elles portent chacune deux terminaisons hydroxyle.

Puisque les fonctions hydroxyle de ce polybutadiène sont dosables par RMN en solution, on peut noter, au passage, que cette technique peut être retenue pour suivre l'avancement de la polymérisation par étapes de ce composé avec, par exemple, le diisocyanate de diphenylméthane (ci-dessous) pour former un polyuréthane (voir chapitre 1, paragraphe 1.1.1).



La FIG. 3.20.a montre le spectre de RMN du carbone 13 du polycondensat à 48 % de conversion, gonflé dans le chloroforme deutéré CDCl_3 . La FIG. 3.20.b représente l'évolution à différents taux de conversion des pics (entre 58 et 65 ppm) des carbones porteurs des fonctions alcool (qui n'ont pas encore réagi) et uréthane $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ (qui se sont formées).

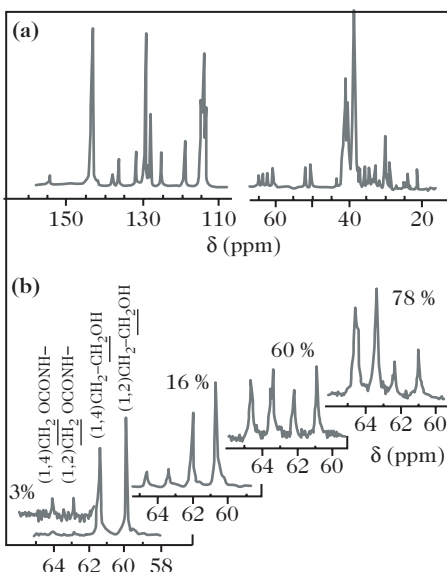


Figure 3.20. (a) Spectre de RMN du carbone 13 à 88 MHz du polycondensat résultant de la réaction du polybutadiène à terminaisons hydroxyle avec le diisocyanate de diphenyl méthane à 48 % de conversion. Le polycondensat est gonflé dans CDCl_3 . (b) Spectres de RMN des carbones portant des fonctions alcool et uréthane à différents taux de conversion. D'après [12].

3.2.8. Conclusions sur la RMN

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe 3.2 montre que la RMN en solution est un outil puissant pour déterminer la structure chimique et la microstructure des macromolécules. C'est une technique unique pour étudier la tacticité des homopolymères, ainsi que la distribution et la cotacticité des copolymères. La sensibilité et la bonne résolution de cette méthode lui permettent également de mettre en évidence des anomalies structurales (enchaînements tête-à-tête, groupements fonctionnels résultant de réactions secondaires, etc.) ou des extrémités de chaîne présentes en très faible quantité (quelques pour cent). Il est cependant important de souligner que nombreux sont les spectres présentés dans ce chapitre à avoir été réalisés avec des spectromètres à haut champ (fréquences de résonance du proton de l'ordre de 350 MHz ou plus). Ces champs magnétiques élevés sont, en effet, indispensables pour que soient réunies la sensibilité et la résolution nécessaires à l'observation des phénomènes de faible intensité que sont les anomalies structurales. Dans le cas de l'étude configurationnelle des chaînes polymères, l'utilisation d'un champ magnétique élevé s'accompagne à la fois d'une meilleure résolution et d'une simplification des spectres permettant l'observation et l'attribution de séquences de plus en plus longues. C'est également pour améliorer la résolution que les spectres sont réalisés en solution diluée et à température aussi élevée que le permettent le choix du solvant et la stabilité du composé. Enfin, dans la limite de la sensibilité et du caractère quantitatif de la RMN du proton⁴, la technique de RMN ne se limite pas à un travail d'identification, mais elle permet aussi le dosage des fonctions présentes dans la solution et le suivi de l'avancement des réactions de polymérisation.

3.3. Conclusions

Poursuivant sa progression dans l'étude de la synthèse et de la caractérisation des macromolécules, le lecteur a pu se familiariser dans ce chapitre avec les techniques de chromatographie d'exclusion stérique et de RMN en solution. Il est maintenant supposé être capable, pour chacune des méthodes de polymérisation et copolymérisations « conventionnelles » vues jusqu'ici, d'associer les informations suivantes :

- nature des réactifs et conditions de réaction ;
- nature des produits de réaction ;
- contrôle de l'avancement des réactions ;
- masses molaires moyennes (en nombre et en masse) des chaînes formées ;
- distribution des masses molaires (indice de polymolécularité) ;
- contrôle de la macrostructure des chaînes (ramifications) ;
- contrôle de la microstructure des chaînes (enchaînements tête-à-queue, isomérisie cis-trans, tacticité) ;

⁴ Rappelons que la RMN du carbone ¹³ n'est pas quantitative dans les conditions d'utilisation habituelles.

- contrôle de la microstructure des copolymères (nature des enchaînements, cotacticité).

Le chapitre 4 va à présent proposer une introduction aux synthèses macromoléculaires avancées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-P. MERCIER, E. MARÉCHAL, *Traité des matériaux*, vol. 13 : *Chimie des polymères*, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [2] R.E. CAIS, J.M. KOMETANI, *Macromolecules*, vol. 15, p. 849 (1982).
- [3] F. BEN CHEIKH LARBI, M. HERT, M.F. GRENIER, J. RAULT, *Macromolecules*, vol. 18, p. 164, 1985
- [4] F.A. BOVEY, *Chain and conformation of macromolecules*, Academic Press (1982).
- [5] *Proton and carbon NMR spectra of polymers*, vol. 1, Q.T. PHAM et R. PETIAUD, SCM, Paris, (1980); vol. 2, Q.T. PHAM, R. PETIAUD et H. WATON, Wiley (1983); vol. 3, Q.T. PHAM, R. PETIAUD, M.F. LLAURO, Wiley (1984).
- [6] F.C. SCHILLING, F.A. BOVEY, M.D. BRUCH, S.A. KOZLOWSKI, *Macromolecules*, vol. 18, p. 1418 (1985).
- [7] K. MATSUZAKI, T. URYU, T. ASAKURA, *NMR and stereoregularity of polymers*, Japan scientific societies press (1996).
- [8] R.E. CAIS, J.M. KOMETANI, *NMR and Macromolecules*, *ACS Symp. Ser.*, vol. 247, p. 153 (1984).
- [9] K.H. HELLWEGE, U. JOHNSEN et K. KOLBE, *Kolloid-Z*, vol. 214, p. 45 (1966).
- [10] Q.T. PHAM, *Annales des Composites*, vol. 1-2-3, p. 49 (1985).
- [11] Y. CAMBERLIN, J.P. PASCAULT et Q.T. PHAM, *Makromol. Sci.*, vol. 180, p. 397 (1979).
- [12] M. EL GHAFARI, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1 (1983).

Ouvrages généraux

- F.A. BOVEY, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 2^e édition, Academic Press (1987).
- Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, vol. 8 : *Structure des polymères et méthodes d'étude*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), Strasbourg (1991).
- K. MATSUZAKI, T. URYU et T. ASAKURA, *NMR and stereoregularity of polymers*, Japan Scientific Societies Press (1996).

CHAPITRE

4

APERÇU SUR LES MÉTHODES AVANCÉES DE SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE

L'objectif de ce chapitre est double. Dans une première partie, il traite de la polymérisation radicalaire contrôlée. Cette technique, relativement récente, permet d'allier la simplicité expérimentale de la polymérisation radicalaire conventionnelle à une régularité structurale (absence de ramifications, faible polymolécularité), comparable à celle obtenue en polymérisation anionique. La seconde partie du chapitre est consacrée à la synthèse d'architectures polymères complexes. L'accent est mis successivement sur la préparation de macrocycles, de polymères en étoile, de dendrimères et de polymères hyper-ramifiés et, enfin, sur la synthèse d'édifices hybrides organique-inorganique.

4.1. La polymérisation radicalaire contrôlée

Pour produire par voie radicalaire des chaînes de faible polymolécularité, il convient à la fois de faire en sorte qu'elles croissent toutes simultanément, et de minimiser, évidemment, les réactions de terminaison et de transfert. Ce double objectif peut être atteint en réduisant la concentration en macroradicaux en croissance, les espèces « actives », grâce à la protection de la majorité d'entre eux sous la forme d'espèces « dormantes » M_n-T [1] suivant une réaction d'équilibre (FIG. 4.1).

L'évolution de la nature des espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction de la durée de réaction est schématisée sur la FIG. 4.2. À l'évidence, ce schéma

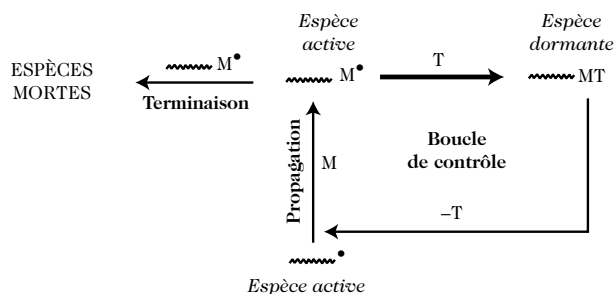


Figure 4.1. Schéma de principe de la polymérisation radicalaire contrôlée. La nature de l'espèce chimique T, qui constitue un piège à radicaux libres, sera explicitée dans les paragraphes 4.1.1 à 4.1.3.

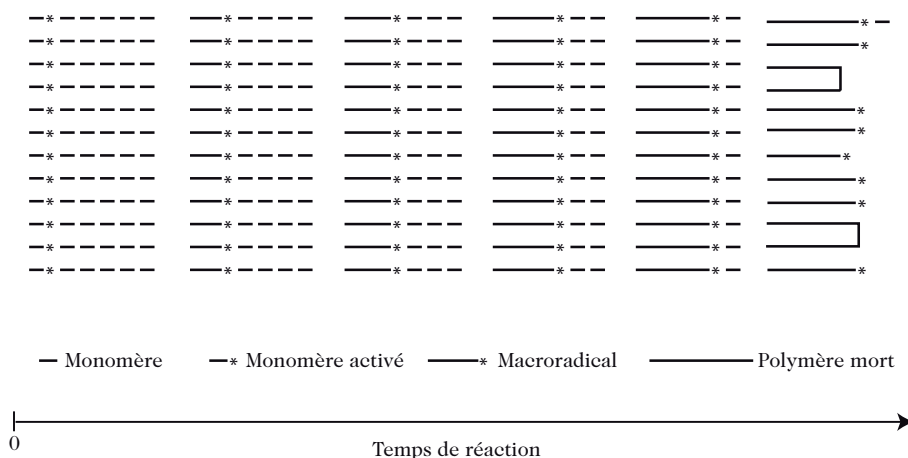
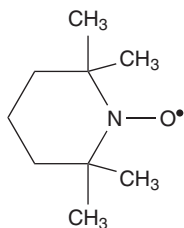


Figure 4.2. Évolution des espèces présentes en fonction du temps de réaction en polymérisation radicalaire contrôlée.

ressemble beaucoup plus à son homologue relatif à la polymérisation anionique (chapitre 1, FIG. 1.17) qu'à celui relatif à la polymérisation radicalaire conventionnelle (FIG. 1.13).

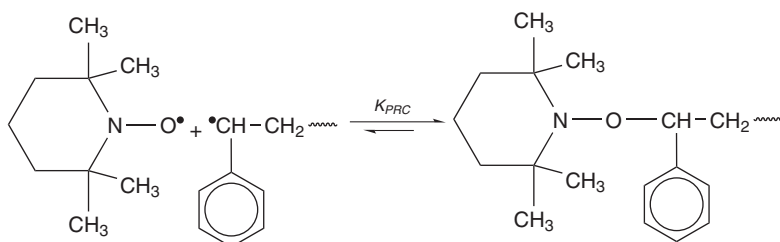
4.1.1. Méthode des radicaux nitroxyde

Les rôles des espèces M et T, présentées sur la FIG. 4.1, peuvent être tenus, par exemple [2], respectivement par un monomère styrène et par un radical nitroxyde, N_t , de type « TEMPO » (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy) :



Un tel radical N_t^\cdot est qualifié de stable car il ne peut pas réagir sur lui-même suivant la réaction : $N_t^\cdot + N_t^\cdot \rightarrow N_t-N_t$. En revanche, il réagit sur le macroradical propageant, M_n^\cdot , pour conduire à la formation de l'alcoxyamine M_n-N_t .

Le caractère contrôlé de la polymérisation radicalaire est régi par la valeur de la constante d'équilibre, K_{PRC} , caractéristique de la réaction :



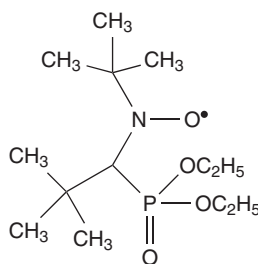
K_{PRC} est fonction de la stabilité de l'alcoxyamine formée¹ et dépend donc de la nature de M_n^\cdot et de N_t^\cdot , ainsi que de la température. Le choix de ces paramètres permet d'ajuster la concentration en macroradicaux propageants à une valeur aussi infime que 10^{-8} mol.L⁻¹ pour des concentrations initiales en monomère et nitroxyde voisines respectivement de 10 et 10^{-2} mol.L⁻¹.

En se rappelant, comme indiqué au chapitre 1 (équations 1.5 et 1.7), que les vitesses de propagation, v_p , et de terminaison, v_t , sont de la forme :

$$v_p = k_p [M] [M_n^\cdot] \quad \text{et} \quad v_t = k_t [M_n^\cdot]^2 \quad (4.1)$$

on conçoit bien pourquoi, dans ces conditions, la probabilité de terminaison (variant comme $[M_n^\cdot]^2$) est négligeable devant la probabilité de propagation (variant comme $[M_n^\cdot]$), au moins à faible taux de conversion du monomère.

Au niveau industriel, ce mode de polymérisation radicalaire contrôlée est mis en œuvre dans le cas du styrène et de monomères acryliques comme l'acrylate de *n*-butyle ou l'acrylate de tert-butyle, en utilisant un nitroxyde de formule [3] :

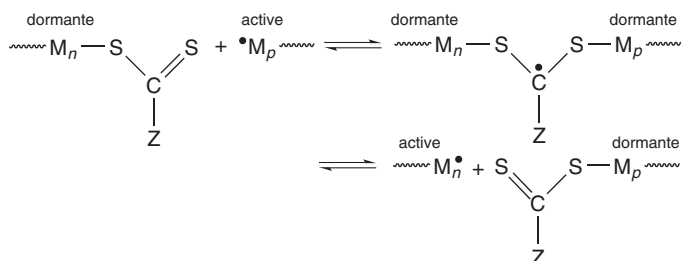


La limitation de la méthode tient au fait qu'à ce jour, on connaît seulement un nombre limité de couples monomère éthylénique (M)-nitroxyde (N_t^\cdot) qui satisfont, dans les conditions requises, la réaction d'équilibre entre M_n^\cdot et N_t^\cdot .

¹ Sur ce principe, on peut concevoir d'amorcer la polymérisation radicalaire en utilisant, à la place des amorceurs conventionnels présentés dans le chapitre 1 (tableau 1.9), une alcoxyamine de type $R-N_t$ où R est un groupement organique capable d'en contrôler la stabilité.

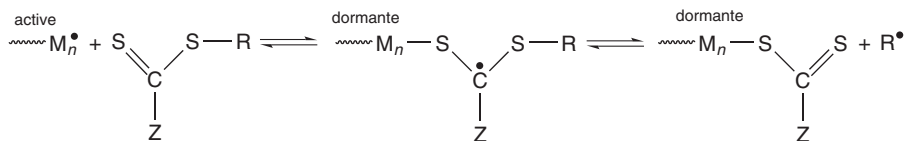
4.1.2. Méthode RAFT²

Dans cette méthode de transfert par addition-fragmentation réversible, la boucle de contrôle des espèces actives est réalisée par un échange réversible d'un groupe dithiocarboxylate entre un macroradical actif et une chaîne en croissance momentanément en situation dormante :

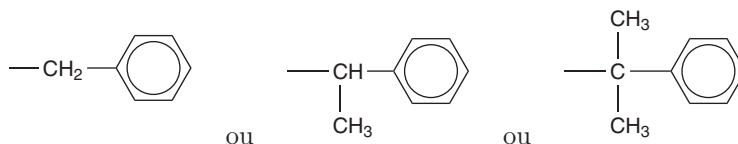


où Z est un groupe dont le rôle est de gouverner l'activité de C=S vis-à-vis de l'addition d'un radical. Z = C₆H₅ (autrement dit, T = dithiobenzoate) est fréquemment utilisé.

La chaîne dormante sur la gauche du schéma réactionnel ci-dessus résulte elle-même de la réaction d'un macroradical actif avec une molécule de dithiocarboxylate (jouant le rôle de T, FIG. 4.1) :



Dans cette équation chimique, R représente un groupe partant qui, une fois sous la forme R', est capable de réamorcer la polymérisation. Ce peut être par exemple :



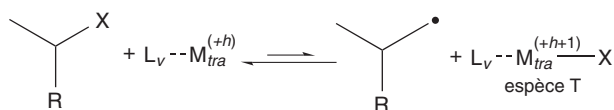
4.1.3. Méthode ATRP³

Dans cette méthode de polymérisation radicalaire par transfert d'atome [5], le rôle de l'espèce T est joué par le produit de la réaction entre un halogénure organique secondaire et un sel de métal de transition au nombre d'oxydation (+h), $M_{\text{tra}}^{(+h)}$,

² Acronyme de *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*, méthode inventée par E. Rizzardo [4].

³ Acronyme de *Atom Transfer Radical Polymerization*.

complexé par des ligands organiques en nombre v :



Au contact d'un monomère activé ou d'un macroradical en croissance (dans la phase de propagation), indifféremment désignés ci-dessous par M_i^\bullet , intervient la réaction équilibrée de formation de l'espèce dormante $\text{M}_i\text{---X}$:



La FIG. 4.3 donne un exemple de polymérisation en masse du styrène à 110 °C par la méthode ATRP [6]. L'halogénure d'amorçage est dans ce cas le 1-phényl-2-bromoéthane ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{X} = \text{Br}$), le sel de métal de transition est le bromure cuivreux ($\text{M}_{\text{tra}} = \text{Cu}$, $h = 1$) et le ligand une bipyridine disubstituée.

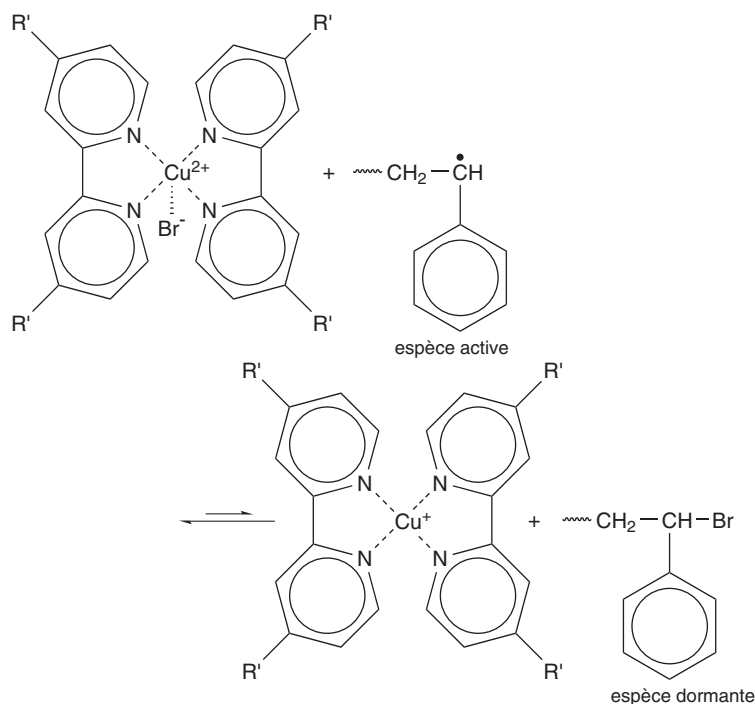


Figure 4.3. Exemple de la polymérisation contrôlée du styrène par ATRP.

Moyennant une adaptation des conditions expérimentales (température, nature de l'amorceur, du métal de transition – Cu^{I} , Fe^{II} , Ni^{II} , Ru^{II} – et du ligand), la méthode ATRP a été proposée pour la synthèse industrielle de polymères à partir de nombreux monomères éthyléniques incluant le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, les acrylates ou encore les diènes.

4.1.4. Tests du caractère contrôlé de la polymérisation

Trois critères peuvent être retenus pour tester l'aptitude des méthodes ci-dessus à conduire à une polymérisation radicalaire réellement contrôlée.

Le premier est la valeur de l'indice de polymolécularité. On se rappelle (voir chapitre 3, paragraphe 3.1.3) la différence marquée entre les valeurs de IP observées en polymérisation anionique ($IP \approx 1,05$) et en polymérisation radicalaire conventionnelle ($IP \approx 1,75$). Puisqu'elle est caractérisée par un amorçage très rapide, et par l'absence de réactions de terminaison et de transfert, la polymérisation radicalaire contrôlée doit conduire à de faibles valeurs de IP , au moins à des taux de conversion du monomère relativement modestes. C'est effectivement le cas pour les exemples considérés ci-dessus, pour lesquels des IP de l'ordre de 1,10 à 1,20 sont souvent rapportés.

Le deuxième critère concerne la cinétique de consommation du monomère au cours de la réaction. L'évolution de $[M]$ en fonction du temps est donnée par l'équation (4.1) et on attend en outre, en l'absence de terminaison irréversible, que $[M_n]$ soit constante. Donc :

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M_n] = k'[M] \quad (4.2)$$

Entre le temps $t = 0$ et le temps t , pour lesquels les concentrations en monomère sont respectivement $[M]_0$ et $[M]_t$, on peut écrire :

$$\int_{[M]_0}^{[M]_t} -\frac{d[M]}{[M]} = k' dt \quad (4.3)$$

relation qui s'intègre en :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k' t \quad (4.4)$$

L'évolution linéaire prévue par l'équation (4.4) n'est souvent observée qu'en début de réaction, puisqu'en polymérisation radicalaire contrôlée, on ne vise pas à rendre les réactions de terminaison irréversibles impossibles, mais seulement à réduire leur probabilité de se produire.

Le troisième critère concerne l'évolution de \overline{M}_n avec le degré d'avancement p de la polymérisation. Dans les conditions d'une polymérisation radicalaire contrôlée se déroulant sans terminaison irréversible, ni réamorçage de chaînes par transfert, le nombre de chaînes est constant en cours de réaction et égal au rapport des concentrations initiales en monomère et en amorceur. Comme les chaînes croissent pas à pas et toutes simultanément, \overline{M}_n doit varier de manière affine avec p . Là encore, ce critère n'est expérimentalement vérifié qu'à de faibles valeurs de p (typiquement $< 0,1$).

4.1.5. Avantages et limites actuelles de la polymérisation radicalaire contrôlée

Les objectifs visés par la polymérisation radicalaire contrôlée sont les mêmes que ceux de la polymérisation anionique vivante : une masse molaire réelle en bon

accord avec la masse molaire théorique, un faible indice de polymolécularité, une maîtrise des terminaisons de chaîne et, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, une aptitude à l'extension de chaîne par addition de monomères supplémentaires. En supposant que tous ces objectifs sont atteints, le gros avantage de la polymérisation radicalaire sur la polymérisation anionique est sa mise en œuvre expérimentale beaucoup plus simple.

Le principe même de la polymérisation radicalaire contrôlée en constitue la limitation : cette technique n'interdit pas les réactions de terminaison irréversible, elle se borne à en réduire la probabilité. Aussi, en dépit de la découverte de boucles de contrôle sans cesse optimisées, on doit encore stopper les réactions à de faibles taux de conversion en monomère pour ne pas que l'indice de polymolécularité augmente au-delà de valeurs de l'ordre de 1,20 à 1,30. De la sorte, \overline{M}_n reste faible, le plus souvent inférieure à 20 ou 30 kg.mol⁻¹. Cette caractéristique limite l'intérêt de la polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à applications structurales. En revanche, comme nous commencerons à le voir dès le paragraphe suivant, puis dans la seconde partie de ce chapitre, les polymérisations radicalaires contrôlées constituent un outil précieux pour la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes.

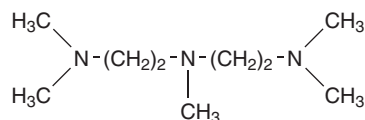
4.1.6. Application de la polymérisation radicalaire contrôlée à la synthèse de copolymères

4.1.6.1. Synthèse de diblocs et de triblocs

Nous avons vu dans le chapitre 2 (paragraphe 2.4.1) que l'utilisation des polymères « vivants » préparés par voie anionique constitue la voie classique de préparation de copolymères diblocs et triblocs. Même si la polymérisation radicalaire contrôlée ne peut pas être qualifiée de polymérisation vivante, au sens strict de Szwarc (chapitre 1, paragraphe 1.4.3), elle peut être utilisée avec profit, pour les méthodes RAFT et ATRP, pour la synthèse de copolymères à blocs.

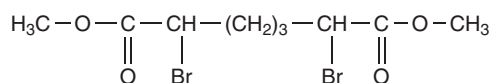
Lorsque le bloc A, résultant de la polymérisation du monomère le moins réactif, a atteint la longueur souhaitée, de nombreuses chaînes sont terminées par des espèces dormantes qui servent alors à amorcer la polymérisation des monomères B pour constituer le second bloc. On peut noter que le succès de la copolymérisation constitue une preuve supplémentaire du caractère contrôlé de la polymérisation (voir paragraphe 4.1.4).

À titre d'exemple, la synthèse par la méthode ATRP de diblocs styrène-acide acrylique et de triblocs acide acrylique-styrène-acide acrylique a été récemment décrite [7]. Dans ce cas, le sel du métal de transition est CuBr, le ligand la N,N,N',N'',N'''-pentaméthyl-diéthylène triamine :



L'amorceur, qui doit être monofonctionnel pour la synthèse de copolymères diblocs et difonctionnel pour la synthèse de triblocs, est respectivement le

1-phényl-2-bromoéthane et le 2,6-dibromoheptanedioate de diméthyle :



Des valeurs de IP voisines de 1,20 sont observées pour des valeurs de \overline{M}_n comprises entre 4 et environ 20 kg.mol⁻¹.

4.1.6.2. Synthèse de copolymères statistiques

La synthèse de copolymères statistiques est possible en polymérisation radicalaire contrôlée si les deux comonomères activés s'accommodent des boucles de contrôle envisagées. Dans ce cas, la teneur moyenne en comonomère est identique pour toutes les chaînes, ce qui n'est en général pas le cas en polymérisation radicalaire conventionnelle.

On sait que dans la copolymérisation radicalaire conventionnelle (chapitre 1, paragraphe 1.3.3), la composition chimique des chaînes au sein d'un échantillon peut varier beaucoup d'une chaîne à l'autre. En effet, les quantités relatives des deux monomères incorporés varient avec le degré d'avancement p (sauf dans le cas particulier de rapports de réactivité $r_A = r_B = 1$), si bien que les chaînes amorcées (et donc polymérisées) à faible p diffèrent notablement de celles amorcées et polymérisées en fin de réaction, à p plus élevé.

En revanche, toutes les chaînes d'un échantillon préparé par polymérisation radicalaire contrôlée ont la même composition moyenne puisqu'elles croissent toutes simultanément.

4.1.6.3. Synthèse de copolymères greffés

La polymérisation radicalaire contrôlée constitue également un outil de choix pour la synthèse de copolymères greffés par réaction entre un monomère A et un macromonomère $(G)_n$ (selon la stratégie définie au chapitre 2, paragraphe 2.5.3). Dans ce cas, les macromonomères doivent posséder des groupes terminaux capables de donner lieu à une polymérisation statistique avec les monomères A et d'adopter une forme dormante après un amorçage en présence de nitroxyde ou d'un système d'ATRP. Pour reprendre l'exemple de la FIG. 2.12, la copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de macromonomères de polyéthylène ou de poly(oxyéthylène) à terminaison méthacryloyle a été décrite par la méthode ATRP [8]. L'accent est mis sur l'excellent contrôle de la polymolécularité (donc de la longueur des troncs) et de la composition du copolymère (donc de l'espacement entre les greffons).

4.2. Synthèse d'architectures polymères complexes

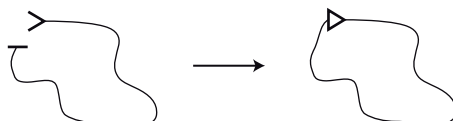
La capacité des chimistes à produire des arrangements macromoléculaires sophistiqués en réponse à la recherche de propriétés toujours plus diversifiées a conduit à la synthèse de multiples architectures polymères complexes. Parmi celles-ci,

nous nous limiterons ici à envisager successivement les macrocycles, les polymères en étoile, les dendrimères, les polymères hyper-ramifiés et les hybrides organique-inorganique qui connaissent les développements les plus rapides.

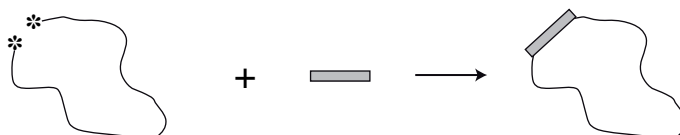
4.2.1. Macrocycles

Deux stratégies sont possibles pour la synthèse de polymères cycliques (ou macrocycles).

La première (stratégie 1) suppose que les deux extrémités d'une chaîne polymère possèdent des fonctions chimiques capables de réagir l'une sur l'autre avec formation d'une liaison covalente :



La seconde (stratégie 2) consiste à condenser sur une petite molécule difonctionnelle une chaîne polymère présentant des extrémités actives :



Ces réactions de cyclisation intramoléculaire sont nécessairement en compétition avec les réactions intermoléculaires conduisant à des chaînes linéaires :



Pour réduire la probabilité des réactions intermoléculaires, il est indispensable de conduire les synthèses en milieu extrêmement dilué. Néanmoins, il est impossible d'obtenir mieux qu'un mélange (souvent en proportions sensiblement égales) de chaînes linéaires et de macrocycles. Comme les caractéristiques physico-chimiques des macrocycles en solution (en particulier leur solubilité et leur viscosité) diffèrent de celles de leurs homologues linéaires, il est envisageable de séparer ultérieurement les deux espèces.

Après ces généralités, il est important de noter que la polymérisation par étapes ne constitue pas une méthode fiable de synthèse des macrocycles, car la probabilité de cyclisation y est infime dès que le degré d'avancement des réactions est significatif (voir chapitre 1). En fait, les synthèses rapportées dans la littérature font exclusivement appel aux méthodes de polymérisation en chaîne. Comme l'illustrent les quelques exemples développés dans ce paragraphe, aussi bien la polymérisation anionique que les polymérisations radicalaire et cationique contrôlées ont été mises à profit.

Un premier exemple (FIG. 4.4) est celui de la synthèse de polystyrènes macrocycliques, selon la stratégie 1, par polymérisation radicalaire contrôlée [9]. L'amorçeur est de type AIBN (voir chapitre 1, tableau 1.9), mais porte à ses extrémités des fonctions acide carboxylique. Le contrôle de la polymérisation radicalaire est assuré par un nitroxyde de type TEMPO (voir paragraphe 4.1.1) dont la seule particularité est d'être également porteur d'une fonction hydroxyle. La cyclisation résulte dans ce cas d'une simple réaction d'estérification.

Des polystyrènes macrocycliques ont été préparés, selon la stratégie 2, par voie anionique [11]. L'originalité de cette méthode, également décrite par ailleurs dans le cas du 1,3-isoprène, est d'utiliser la même molécule, à savoir un divinyl benzène

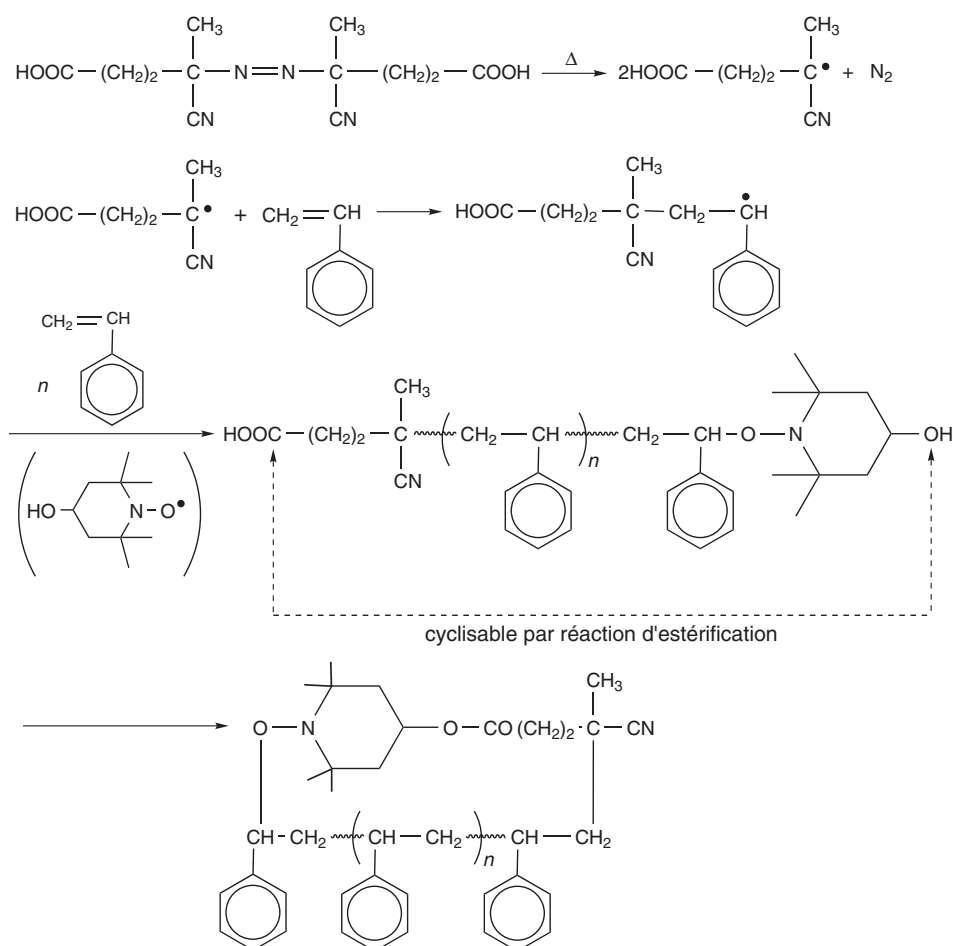
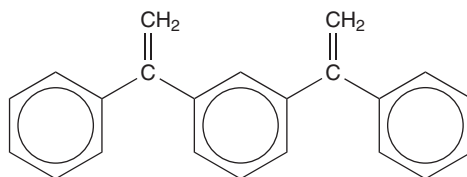


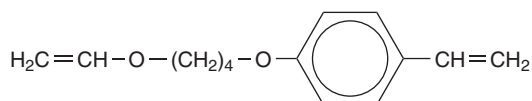
Figure 4.4. Synthèse de macrocycles polystyrène par polymérisation radicalaire contrôlée (méthode du radical nitroxy) [9].

substitué :



pour assurer tout d'abord le bi-amorçage des chaînes vivantes, puis pour les cycliser avant qu'elles ne soient désactivées par addition de méthanol (FIG. 4.5).

Dans le cas de la synthèse de poly(vinylalkyléther)s [10], qui ne peuvent se préparer que par voie cationique, on utilise (FIG. 4.6) un amorceur porteur de deux doubles liaisons :



L'une, de type $\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, amorce une polymérisation cationique contrôlée⁴ en présence du couple acide iodhydrique / chlorure de zinc. L'autre double liaison, de type $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ne réagit qu'en fin de réaction, en se plaçant en présence d'un acide de Lewis très fort, comme le chlorure stannique SnCl_4 . C'est cette dernière réaction qui provoque la cyclisation selon la stratégie 1.

En polymérisation radicalaire contrôlée, des perspectives s'ouvrent pour la synthèse de macrocycles polystyrène [12] en utilisant une alcoxyamine de formule chimique appropriée pour assurer à la fois l'amorçage et le contrôle de la polymérisation (FIG. 4.7). La présence du motif alcoxyamine dans les macrocycles permet, en outre, d'imaginer la synthèse d'architectures plus complexes, comme un cycle polystyrène porteur d'une longue « queue » de polystyrène linéaire.

4.2.2. Polymères en étoile

Un polymère en étoile est formé d'un cœur, constitué d'une molécule organique multifonctionnelle de fonctionnalité n , sur lequel n branches polymères sont fixées par l'intermédiaire de liaisons covalentes.

Deux stratégies différentes peuvent être appliquées pour synthétiser de tels polymères. Dans la méthode dite convergente (ou *arm-first*), on synthétise d'abord les branches, puis on les fixe sur le cœur par des réactions de couplage. Dans la méthode divergente (ou *core-first*), on synthétise d'abord un cœur capable de servir d'amorceur (multifonctionnel) pour la polymérisation ultérieure et simultanée des n branches.

⁴ Cet exemple offre l'opportunité de comprendre comment la notion de contrôle d'une polymérisation, étudiée en détail dans le cas de la polymérisation radicalaire (première partie de ce chapitre), peut également être étendue à la polymérisation cationique. Dans le cas considéré, les formes incluant la liaison covalente C-I constituent la forme dormante de l'espèce cationique.

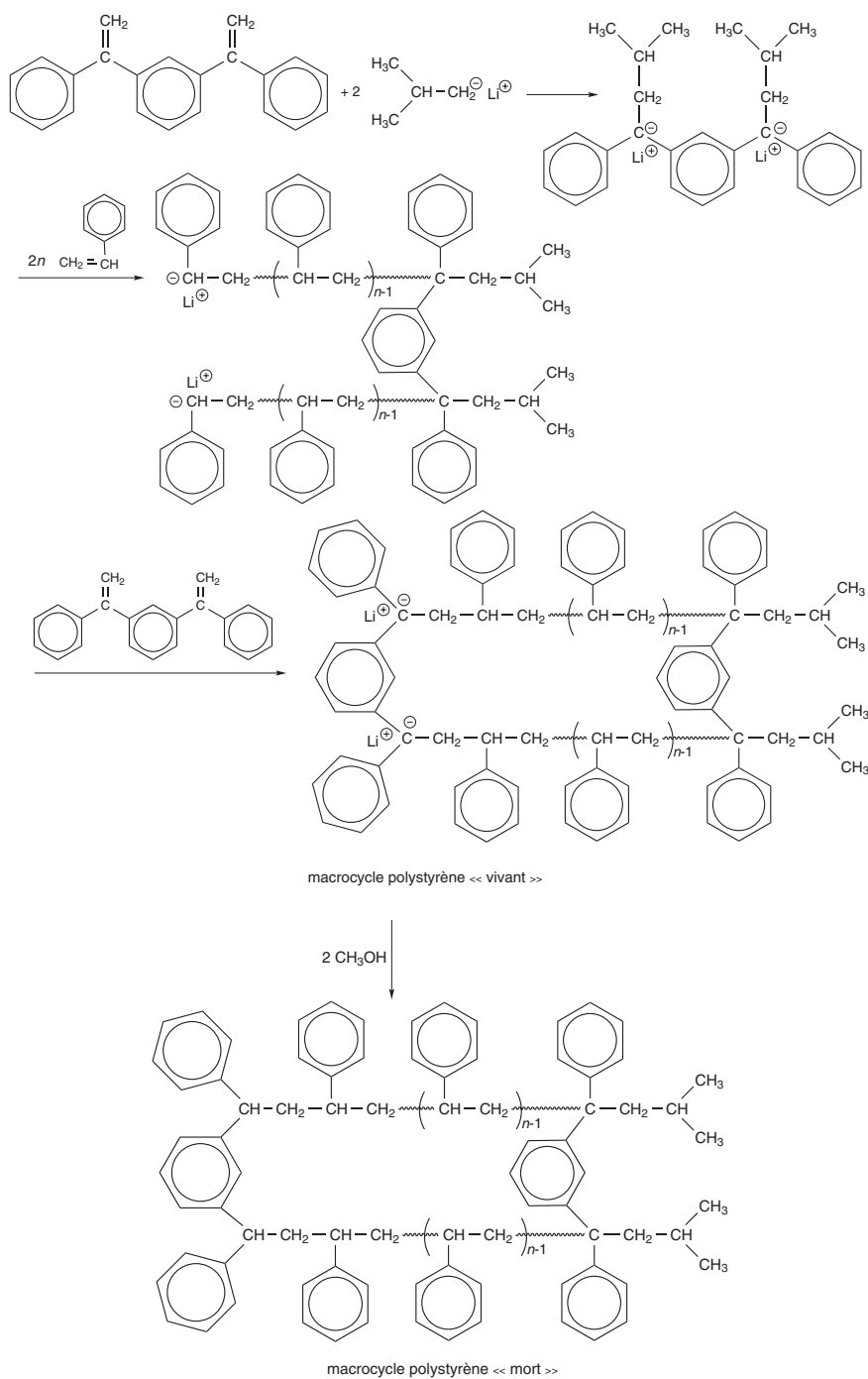


Figure 4.5. Synthèse de macrocycles polystyrène par polymérisation anionique [11].

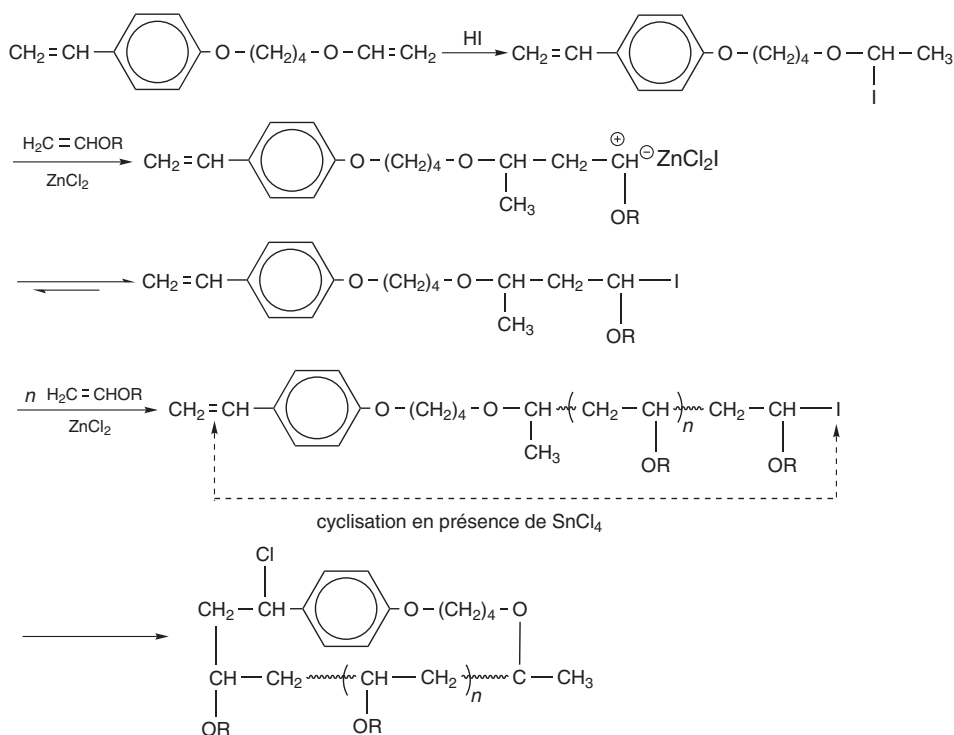


Figure 4.6. Synthèse de macrocycles poly(vinylalkyléther) par polymérisation cationique [10].

Tout l'art de la synthèse des polymères en étoile, qui entrent désormais dans la formulation de divers matériaux industriels en vue de contrôler, en particulier, leur mise en forme, consiste à produire des « objets » homogènes, aussi bien en nombre de branches qu'en longueur des branches. De ce fait, la préparation de ces polymères à architecture complexe passe nécessairement par les méthodes de polymérisation vivante ou contrôlée.

4.2.2.1. Synthèse d'étoiles par la méthode convergente

Cette méthode, la plus ancienne [10], consiste à préparer dans un premier temps des chaînes vivantes, de longueur contrôlée, par voie anionique, puis à les désactiver en utilisant un agent de couplage électrophile. Le choix de la fonctionnalité n de l'agent de couplage détermine le nombre de branches de l'étoile.

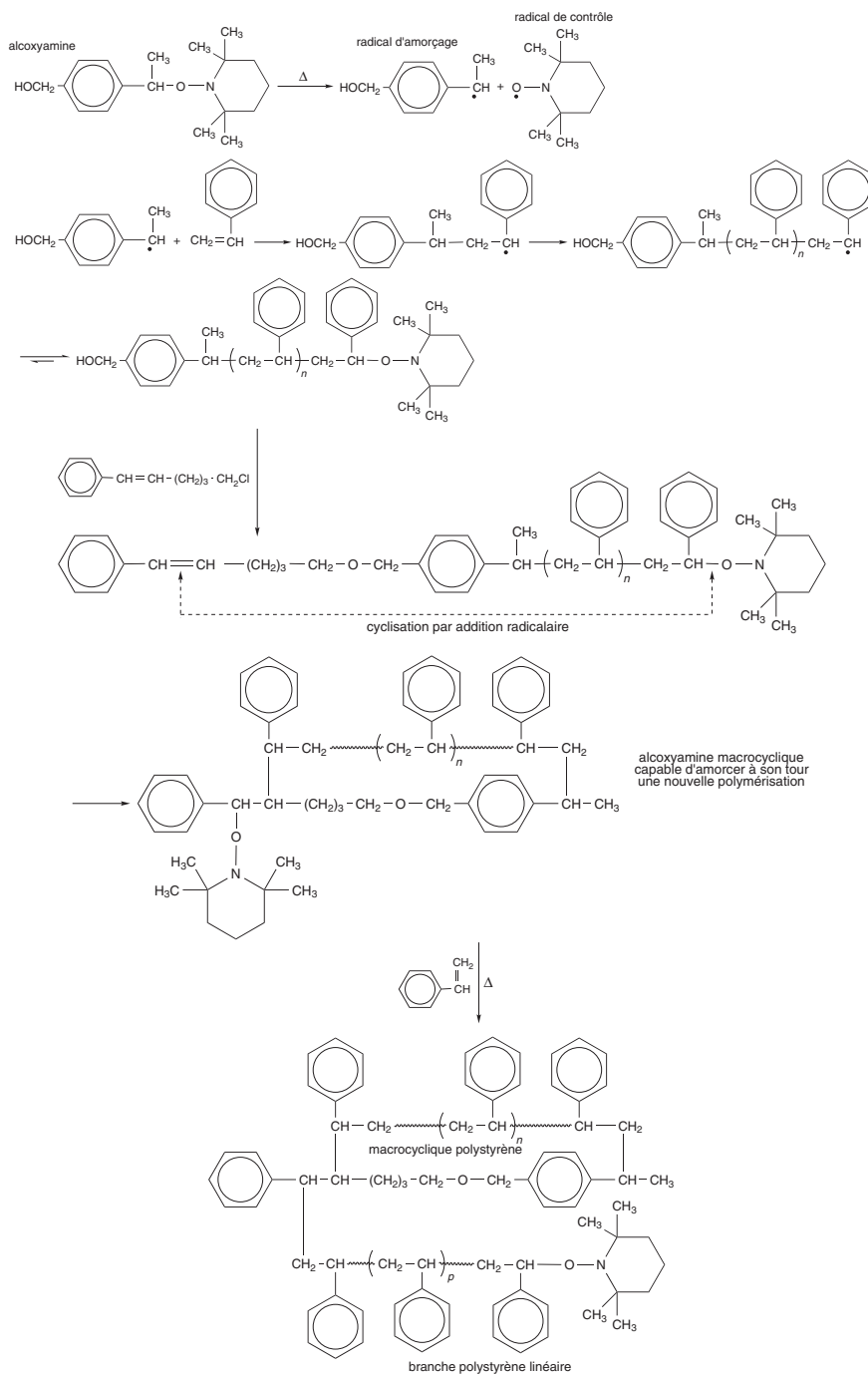
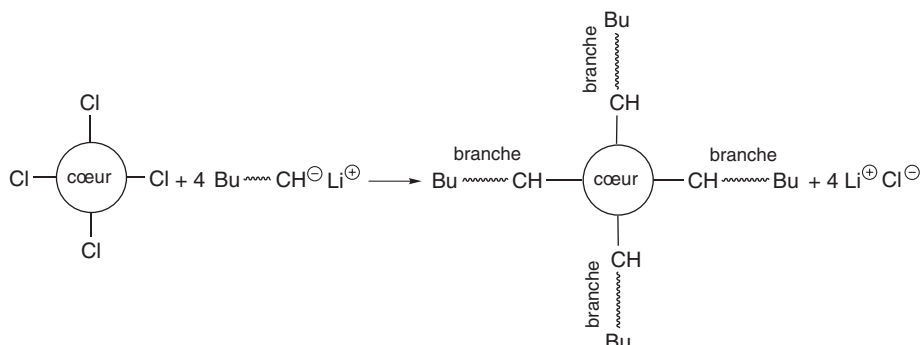
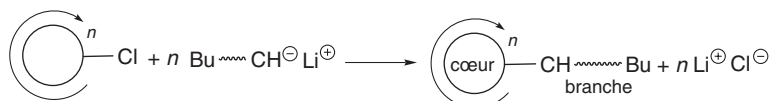


Figure 4.7. Synthèse de macrocycles polystyrène par polymérisation radicalaire contrôlée (alcoxyamine) [12].

Ainsi, pour $n = 4$:



Et, d'une façon générale pour n quelconque :



La pureté architecturale des produits, en termes de nombre de branches, est assez bien maîtrisée en ajustant la stoechiométrie du mélange réactionnel. Le tableau 4.1 donne quelques exemples d'agents de couplage dont l'emploi a été rapporté dans la littérature.

Étoile à 3 branches	Étoile à 4 branches	Étoiles à 6 branches

Tableau 4.1. Agents de couplage pour la synthèse d'étoiles par la méthode convergente à partir de polystyryl-lithium [10].

Parmi les dérivés du silicium, certains chlorosilanes constituent également de bons agents de couplage. Par exemple : SiCl_4 , $\text{CH}_3\text{-SiCl}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-SiCl}_2\text{-CH}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-SiCl}_3$.

4.2.2.2. Synthèse d'étoiles par la méthode divergente

Il s'agit, cette fois, de démarrer la synthèse à partir d'une molécule-cœur portant un nombre requis de groupes fonctionnels (le nombre de branches désirées)

	Étoile à 8 branches	Étoile à 6 branches
Cœur		
Amorceur	CuBr, 2,2'-bipyridyle	SnCl ₄ , <i>n</i> Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻

Tableau 4.2. Exemples de synthèse de polystyrènes en étoile par la méthode divergente (étoile à 8 branches : polymérisation radicalaire contrôlée ATRP [14] ; étoile à 6 branches : polymérisation cationique contrôlée [15]).

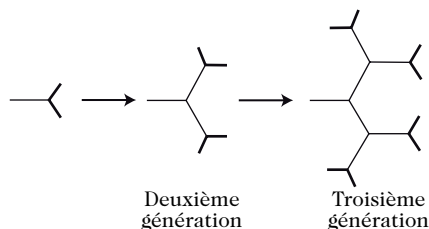
capables d'amorcer une polymérisation contrôlée des branches. Comme l'illustre le tableau 4.2, des synthèses de ce type ont été rapportées aussi bien par polymérisation radicalaire ATRP que par polymérisation cationique contrôlée.

4.2.3. Dendrimères et polymères hyper-ramifiés

Nous donnerons ici une description rapide des dendrimères (du grec *dendron* : arbre), édifices supposés parfaitement réguliers dont la synthèse, étape par étape, relève plus de la chimie organique que de la chimie macromoléculaire. La connaissance de quelques rudiments sur leur structure aidera à comprendre la synthèse des polymères hyper-ramifiés, qui tendent à reproduire, de façon beaucoup plus désordonnée, le même type d'architecture au moyen de réactions de polymérisation relativement simples à mettre en œuvre.

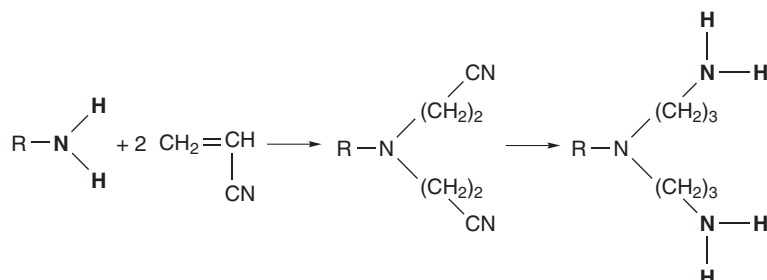
4.2.3.1. Dendrimères

La clé de la synthèse des dendrimères est la définition d'un enchaînement réactionnel permettant de multiplier, à chaque génération, le nombre de fonctions réactives d'un type donné, en isolant (et en purifiant) le composé obtenu. En représentant ci-dessous par un chevron en gras la fonction réactive, l'objectif visé peut être schématisé de la manière suivante :



Par exemple, considérons une amine primaire RNH₂. Il suffit de l'ajouter sur deux molécules d'acrylonitrile CH₂=CH-CN pour obtenir une amine tertiaire porteuse de deux fonctions nitrile, qui pourront être ultérieurement hydrogénées et

conduire au composé de deuxième génération attendu :



Tout comme pour les polymères en étoile, la préparation des dendrimères peut se faire en suivant soit une méthode convergente, soit une méthode divergente.

Dans la méthode convergente (FIG. 4.8), on prépare des dendrons (branches de l'arbre) de la taille désirée que l'on réunit entre eux par réaction avec un agent de couplage. Suivant la fonctionnalité et la symétrie de l'agent de couplage, on peut obtenir des dendrimères sphériques (FIG. 4.8a) ou des dendrimères en « chou-fleur » (FIG. 4.8b).

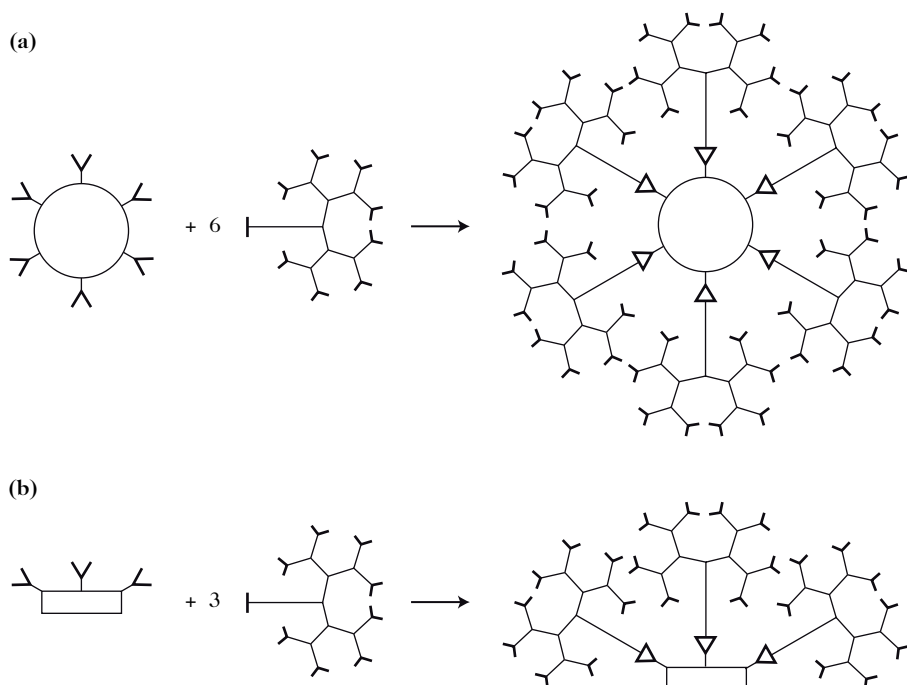


Figure 4.8. Schéma de principe de la synthèse de dendrimères sphériques (a) ou en « chou-fleur » (b) par la méthode convergente.

Dans la méthode divergente, on fait pousser les dendrons, génération après génération, à partir du cœur. Ce sont cette fois la géométrie et la fonctionnalité du cœur qui fixent la forme et la densité de branches du dendrimère. À titre d'exemple, la FIG. 4.9 schématise la synthèse d'un dendrimère sphérique.

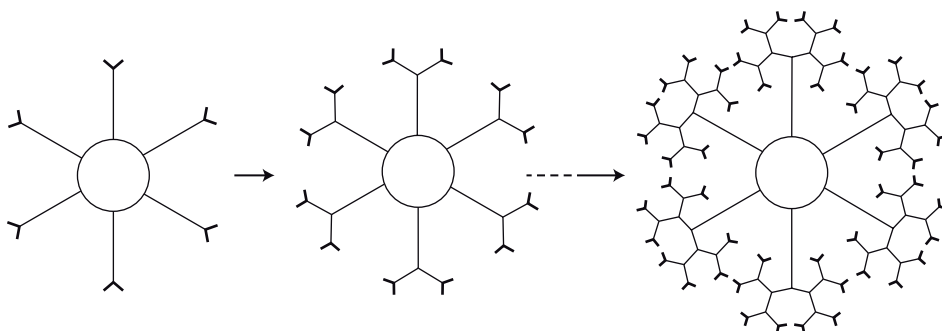


Figure 4.9. Schéma de principe de la synthèse d'un dendrimère sphérique par la méthode divergente.

4.2.3.2. Polymères hyper-ramifiés

Dans son principe, la synthèse des polymères hyper-ramifiés est identique à celle des dendrimères : chaque réaction élémentaire à partir d'un site réactionnel A conduit à la multiplication du nombre de ces sites. Les deux différences essentielles sont :

- les réactions sont conduites en chaîne (donc sans isolement, génération après génération, des espèces intermédiaires) ;
- certaines fonctions A restent piégées dans leur environnement sans pouvoir réagir, ce qui se traduit par l'existence de nombreuses irrégularités architecturales.

Parmi les nombreuses synthèses de polymères hyper-ramifiés, nous nous limiterons ici à en présenter deux exemples.

Le premier concerne la synthèse du poly(4-chlorométhylstyrène) par polymérisation radicalaire contrôlée ATRP [16]. La molécule de monomère participe à la fois à la réaction d'amorçage en présence du couple chlorure cuivreux / bipyridyle et à la réaction de propagation, comme le montre la FIG. 4.10. La multiplication du nombre d'atomes de chlore (qui jouent dans ce cas le rôle de site réactionnel A) apparaît clairement.

Le second exemple est la polymérisation cationique d'éthers cycliques, porteurs d'un substituant hydroxyméthyle CH_2OH [17]. Non seulement les hétérocycles activés, mais aussi les fonctions alcool du substituant, participent à la réaction de polymérisation. Comme le montre le tableau 4.3, il en résulte la formation d'unités de répétition ramifiées en complément aux unités linéaires. La proportion d'unités ramifiées dépend énormément du choix du système catalytique : elle peut atteindre 80 % dans certains cas, donnant ainsi aux produits obtenus le statut de polymères hyper-ramifiés.

4.2.4. Hybrides organique-inorganique

Au cours de ces dernières années, un grand intérêt est apparu pour la synthèse de « nanomatériaux », autrement dit de systèmes hétérophasés à une échelle nanométrique. Ces nouveaux matériaux se présentent sous la forme d'une dispersion,

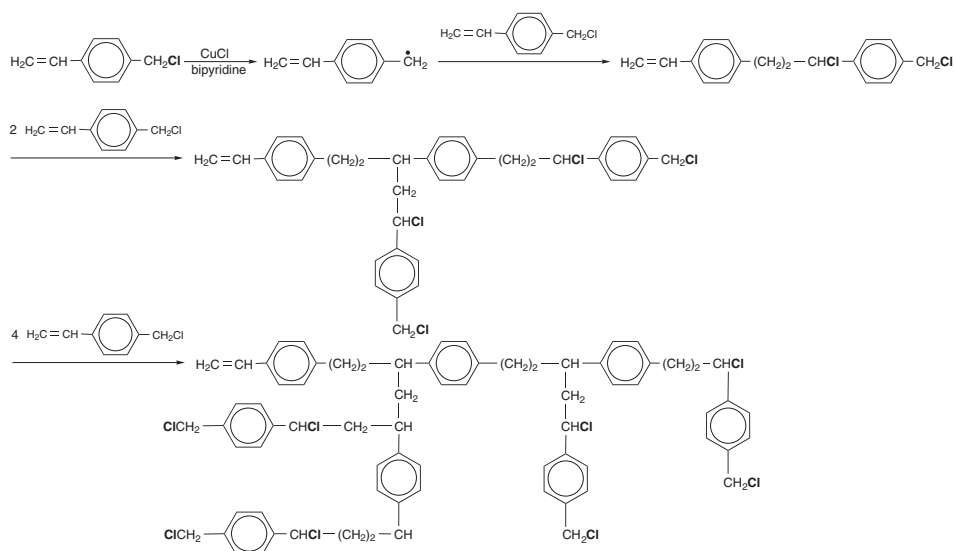


Figure 4.10. Formation d'un poly(4-chlorométhylstyrène) hyper-ramifié par polymérisation radicalaire contrôlée ATRP [16].

Monomère	Unités de répétition linéaires	Unités de répétition ramifiées

Tableau 4.3. Unités de répétition détectées lors de la polymérisation cationique de l'hydroxyméthyloxirane et du 3-éthyl-3-hydroxyméthyl-3-oxétane [17].

aussi parfaite que possible, de particules rigides au sein d'une matrice polymère. Toutes sortes de particules ont été envisagées, tant minérales (silice, argiles, oxydes métalliques, ciment, etc.) qu'organiques (nanotubes de carbone, trichites de cellulose⁵, etc.). La cohésion des assemblages est le plus souvent assurée par des liaisons covalentes (résultant de réactions de greffage), mais dans certains

⁵ Les trichites (ou whiskers) de cellulose sont des nanocristaux fibreux d'une largeur de 3 à 20 nm (suivant leur origine) et d'une longueur de plusieurs centaines de nm. Les chaînes de cellulose s'alignent rigoureusement selon le grand axe de la fibrille, ce qui confère une grande résistance mécanique dans cette direction.

cas, des interactions ioniques ou des interactions de Van der Waals suffisent à assurer la stabilité des édifices.

Dans le cadre de cet ouvrage, nous nous limiterons à considérer quelques exemples d'hybrides organique-inorganique, dont la synthèse fait appel à des méthodes de polymérisation que nous avons déjà étudiées. Nous nous intéresserons à deux types de charges minérales (tableau 4.4) : les particules de silice de précipitation de type Stöber⁶ [18] et les silsesquioxanes [19, 20].

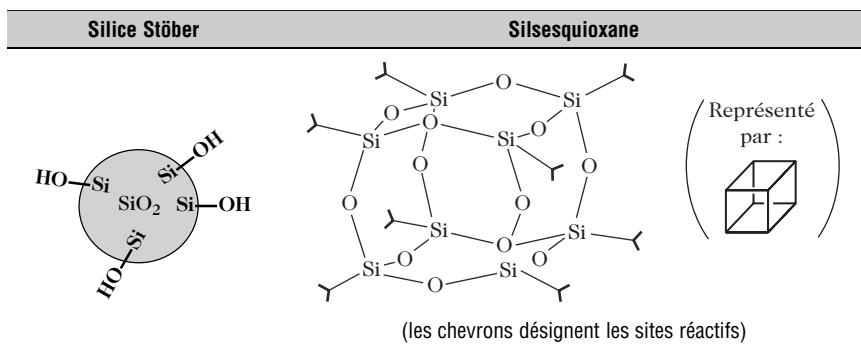
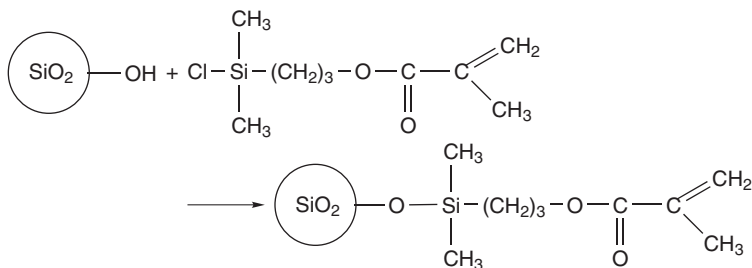


Tableau 4.4. Exemples de nanocharges minérales couramment étudiées.

4.2.4.1. Réseaux de poly(méthacrylate de méthyle) chargés de silice

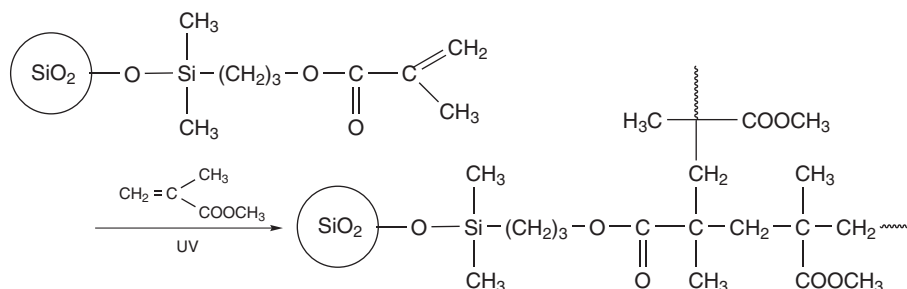
La principale difficulté de cette synthèse est de maintenir, au sein du poly(méthacrylate de méthyle), l'excellente dispersion des particules qui existe dans leur solution native. Sans entrer dans les détails, la procédure suivie [18] passe par les étapes suivantes :

a) greffage d'un chlorosilane portant une terminaison méthacryloyle sur les particules dispersées dans un solvant organique :



⁶ Ces particules se forment par réaction du tétraéthoxysilane $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ dans un milieu eau-éthanol-ammoniaque. En jouant sur les conditions opératoires, on peut [18] obtenir des particules sphériques, très peu dispersées en taille, avec des diamètres ajustables entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres. Les particules Stöber présentent en surface des fonctions silanol $\text{Si}-\text{OH}$ à raison d'une dizaine de fonctions environ par nm^2 . Ces silanols de surface sont considérés comme responsables de l'excellente dispersion des particules dans le milieu réactionnel. Ils constituent, en outre, d'excellents sites de greffage d'organosilanes, puisque la moitié d'entre eux peuvent être fonctionnalisés sans problème de gêne stérique.

- b) transfert des particules greffées en milieu méthacrylate de méthyle en maintenant l'état de dispersion ;
 c) copolymérisation radicalaire sous rayonnement ultraviolet du méthacrylate de méthyle et des fonctions méthacryloyle des particules :



En raison de l'analogie de structure chimique, les rapports de réactivité r_1 et r_2 des deux monomères sont proches de 1, si bien que la copolymérisation est effectivement statistique. La première phase de la polymérisation est suffisamment rapide pour figer les particules dans leur état dispersé. Il convient ensuite de prolonger la réaction par une polymérisation thermique pour faire disparaître toute fraction soluble du matériau, qui se présente effectivement comme un réseau tridimensionnel (FIG. 4.11)

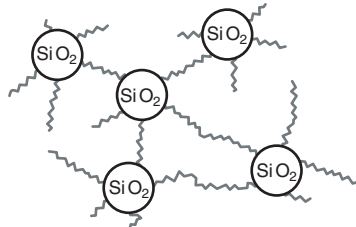


Figure 4.11. Schématisation du réseau méthacrylate de méthyle-nanosilice.

4.2.4.2. Réseaux époxy-amine chargés de silsesquioxane

La préparation de réseaux hybrides de structure assez voisine de celle des précédents (FIG. 4.12a) a été décrite en faisant appel à la réaction de polymérisation par étapes entre les fonctions époxyde greffées sur un silsesquioxane [19] et une diamine primaire (le diaminodiphénylméthane) qui joue le rôle de lien covalent entre les particules inorganiques (FIG. 4.12b). Notons que l'architecture schématisée par les auteurs suppose la non-réactivité sur les époxydes des fonctions amine secondaire du durcisseur (flèche barrée en bas de la figure, à droite).

4.2.4.3. Chaînes méthacrylate portant des silsesquioxanes pendants

Considérons un silsesquioxane sur lequel est greffé un motif méthacryloyle analogue à celui considéré au paragraphe 4.2.4.1 et dont les autres sites réactifs sont occupés par des motifs cyclopentadiényle (FIG. 4.13). Il a été montré [20] que ce monomère d'un genre particulier peut être polymérisé par la méthode ATRP en utilisant le 2-bromo-isobutyrate d'éthyle comme amorceur. La copolymérisation de ce monomère avec l'acrylate de butyle, pour donner aussi bien des copolymères statistiques que des copolymères à blocs, a été décrite par les mêmes auteurs.

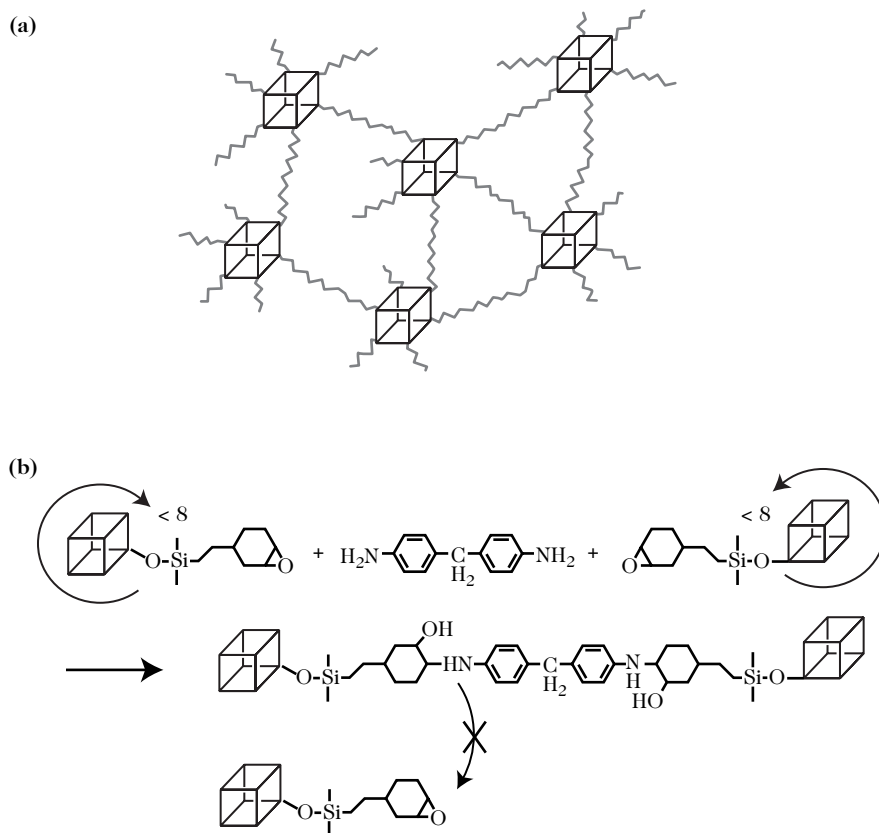


Figure 4.12. Réseau époxy-amine-silsesquioxane [19] : (a) architecture du réseau ; (b) réaction chimique de construction d'un fragment de maille.

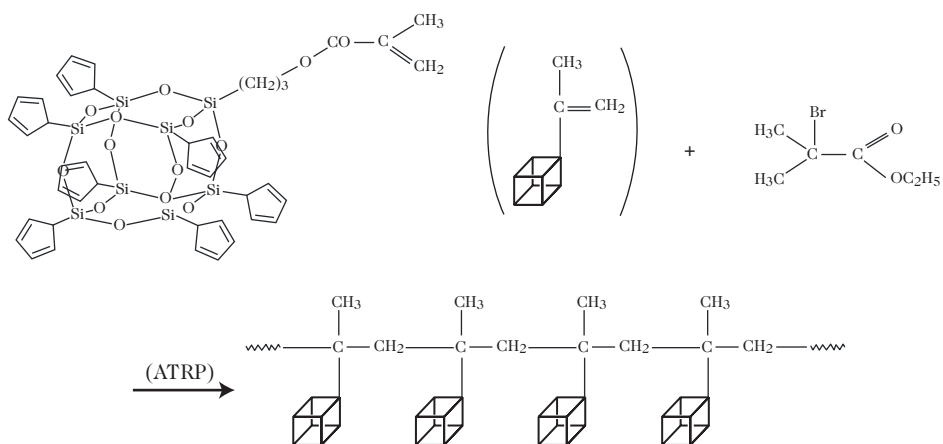


Figure 4.13. Synthèse de polyméthacrylates porteurs de motifs silsesquioxane pendants [20].

4.3. Conclusions

Le premier objectif de ce chapitre était de donner au lecteur les notions fondamentales nécessaires à la compréhension de la polymérisation radicalaire contrôlée. Il doit désormais être capable de :

- faire la différence entre espèces actives et espèces dormantes ;
- préciser la nature des différentes espèces radicalaires dormantes contrôlées par des radicaux nitroxyle, par ATRP et par RAFT ;
- comprendre l'origine de la réduction de polymolécularité par rapport à la polymérisation radicalaire conventionnelle ;
- choisir les conditions de polymérisation radicalaire contrôlée adaptées au monomère considéré (en tenant compte en particulier de sa polarité) ;
- prendre conscience des limites de la polymérisation radicalaire contrôlée en termes de masse molaire moyenne.

La seconde moitié du chapitre, qui termine la partie de l'ouvrage consacrée à la synthèse des polymères, a des objectifs plus larges. À travers l'examen d'exemples sélectionnés, nous avons vu la richesse du potentiel existant pour synthétiser des architectures complexes (macrocycles, polymères en étoile, dendrimères, polymères hyper-ramifiés et matériaux hybrides organique-inorganique). Le lecteur a également pu constater que la notion de polymérisation contrôlée n'est pas une exclusivité des processus radicalaires, mais qu'elle peut aussi être réalisée en polymérisation cationique.

Avec l'ensemble des notions abordées dans les chapitres 1 à 4, le lecteur pourra envisager des modes de synthèse d'architectures plus complexes encore. Par exemple : des édifices constitués de plusieurs macrocycles, des polymères dendronisés [21] (dans lesquels les dendrons ne poussent plus sur une sphère, comme dans les dendrimères, mais sur un bâtonnet rigide), ou encore des molécules, connues sous le nom de rotaxanes, qui ressemblent, à l'échelle moléculaire, à une succession d'anneaux enfilés sur une tringle à rideau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. MATYJASZEWSKI et A. H. E. MÜLLER, *Polymer Preprints*, vol. 38, p. 6 (1997).
- [2] M. K. GEORGES, R. P. N. VEREGIN, P. M. KAZMAIER et G. K. HAMER, « Titre », *Macromolecules*, vol. 26, p. 2987 (1993).
- [3] D. BENOIT, S. GRIMALDI, J.P. FINET, P. TORDO, M. FONTANILLE et Y. GNANOU, *Polymer Preprints*, vol. 38, p. 729 (1997).
- [4] T. P. LE, G. MOAD, E. RIZZARDO et S. H. THANG, Brevet WO 98 / 01478 (1998).
- [5] T. E. PATTEN et K. MATYJASZEWSKI, *Advanced Materials*, vol. 10, p. 901 (1998).

- [6] K. MATYJASZEWSKI, T. E. PATTEN et J. XIA, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 674 (1997).
- [7] C. BURGUiÈRE, S. PASCUAL, B. COUTIN, A. POLTON, M. TARDI, B. CHARLEUX, K. MATYJASZEWSKI et J. P. VAIRON, *Macromol. Symposia*, vol. 150, p. 39 (2000).
- [8] H. G. BOERNER et K. MATYJASZEWSKI, *Macromol. Symposia*, vol. 177, p. 1 (2002).
- [9] B. LEPOITTEVIN, X. PERROT, M. MASURE et P. HÉMERY, *Macromolecules*, vol. 34, p. 425 (2001).
- [10] A. DEFFIEUX, M. SCHAPPACHER et L. RIQUE-LURBET, *Polymer*, vol. 35, p. 4564 (1994).
- [11] B. LEPOITTEVIN, M. A. DOURGES, M. MASURE, P. HÉMERY, K. BARAN et H. CRAMAIL, *Macromolecules*, vol. 33, p. 8218 (2000).
- [12] L. MARX et P. HÉMERY, communication personnelle (2005).
- [13] J. E. L. ROOVERS et S. BYWATER, *Macromolecules*, vol. 5, p. 384, 1972 ; vol. 7, p. 443 (1974).
- [14] S. ANGOT, K. S. M. MURPHY, D. TATON et Y. GNANOU, *Macromolecules*, vol. 31, p. 7218 (1998).
- [15] E. CLOUTET, J. L. FILLAUT, D. ASTRUC et Y. GNANOU, *Macromolecules*, vol. 32, p. 1043 (1999).
- [16] S. G. GAYNOR, S. EDELMAN et K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules*, vol. 29, p. 1079 (1996).
- [17] P. KUBISA, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed*, vol. 41, p. 457 (2003).
- [18] M. MAUGER, A. DUBAULT et J. L. HALARY, *Polym. Int.*, vol. 53, p. 378 (2004).
- [19] J. CHOI, A. F. YEE et R. M. LAINE, *Macromolecules*, vol. 36, p. 5666 (2003).
- [20] J. PUYN et K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules*, vol. 33, p. 217 (2000).
- [21] D. A. TOMALIA et P. M. KIRCHHOFF, U.S. Patent 4, 694, 064 (1987)

Ouvrages généraux

- G. ODIAN, *Principles of polymerization*, 4^e édition, Wiley (2004).
- Y. GNANOU, « Tailor-made Polymers », dans *The polymeric materials encyclopedia*, J. C. Salamone, CRC Press, Boca Raton (1996).

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES DES POLYMÈRES



Les propriétés statiques et dynamiques des chaînes macromoléculaires sont des caractéristiques essentielles pour comprendre les relations structure-propriétés dans les polymères. Dans cette seconde partie, nous considérerons d'abord le comportement d'une chaîne isolée dans le vide (chapitre 5) ; puis, nous nous intéresserons à la solution diluée de polymère dans un solvant (chapitre 6), avant d'aborder la description d'une chaîne dans la masse du polymère amorphe (chapitre 7) et à l'intérieur d'une zone cristalline (chapitre 9). Nous mettrons l'accent sur les mouvements responsables de la transition vitreuse (chapitre 7), puis nous montrerons qu'une mobilité plus limitée peut exister dans l'état vitreux et se traduire par l'existence de relaxations secondaires (chapitre 8). Nous terminerons cette seconde partie par la description des enchevêtrements et de leurs conséquences en termes de propriétés du polymère (chapitre 10).

Chapitre 5 : Propriétés statiques et dynamiques d'une macromolécule isolée

Chapitre 6 : Propriétés statiques et dynamiques d'une macromolécule dans un solvant

Chapitre 7 : La macromolécule dans la masse du polymère amorphe

Chapitre 8 : Les relaxations secondaires des polymères amorphes

Chapitre 9 : Les polymères semi-cristallins

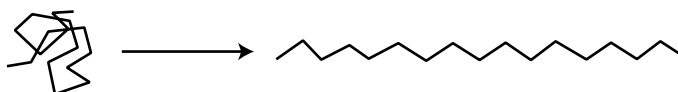
Chapitre 10 : Enchevêtrements dans les polymères en masse non réticulés

CHAPITRE

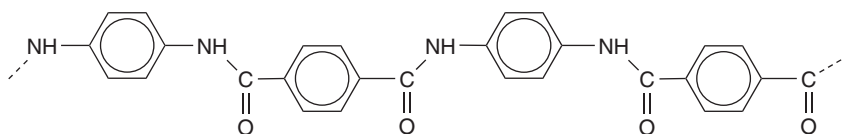
5

PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES D'UNE MACROMOLÉCULE ISOLÉE

La statistique conformationnelle et les mouvements moléculaires, à une échelle locale de quelques unités monomères ou à l'échelle globale de la macromolécule, sont responsables d'une partie des propriétés physiques et mécaniques des polymères. Ainsi, à une échelle locale, sur un plan statique, les très nombreuses conformations différentes accessibles à une chaîne flexible constituent l'un des critères à remplir pour que celle-ci puisse atteindre sans se rompre des extensions de plusieurs centaines de pour-cent sous étirement :



Inversement, l'existence d'une conformation étendue au repos confère au poly(paraphénylène téréphtalamide) (Kevlar®), voir ci-dessous) son caractère de polymère « haut module », ce qui veut dire que, soumis à une contrainte élevée, ce polymère ne se déforme pratiquement pas.



5.1. Statistique conformationnelle des chaînes polymères linéaires isolées

Dans un échantillon contenant un grand nombre de chaînes, les dimensions d'une macromolécule linéaire isolée peuvent être estimées par les méthodes de la statistique conformationnelle.

5.1.1. Chaîne à articulations libres

Le modèle le plus simple est celui d'une chaîne à articulations libres constituée d'un grand nombre N de liaisons ou, plus généralement, de chaînons, chacun de longueur b et de masse m , faisant entre eux des angles aléatoires. De bonnes images de cette chaîne sont celles de la chaîne d'arpenteur dépliée au hasard ou de la marche aléatoire avec des pas de même longueur. Dans ces conditions, si l'on considère un grand nombre de chaînes, la distance quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ entre les deux extrémités d'une chaîne est donnée¹ par la formule suivante :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \quad (5.1)$$

à laquelle on peut associer une longueur :

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}b \quad (5.2)$$

Cette distance est considérablement plus faible que la longueur de la chaîne complètement étirée qui est égale à Nb . Ce résultat indique que la chaîne est considérablement repliée sur elle-même et peut être représentée par une pelote statistique (FIG. 5.1).

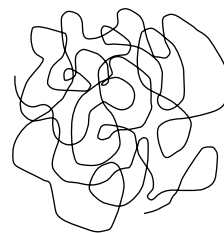


Figure 5.1. Représentation schématique d'une chaîne sous la forme d'une pelote statistique.

Autour de la valeur moyenne donnée par la formule (5.1), la distribution des distances bout à bout est gaussienne. La probabilité de trouver dans l'échantillon une chaîne dont la distance entre les extrémités est comprise entre R et $R+dR$ s'écrit :

$$P(N, R)dR = \left[\left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} \right) \right] 4\pi R^2 dR \quad (5.3)$$

Il existe donc, dans tout échantillon, une répartition des longueurs bout à bout autour de leur valeur moyenne, avec beaucoup de chaînes de longueur voisine de $(Nb^2)^{1/2}$, quelques chaînes dont les deux extrémités sont très proches l'une de l'autre et, inversement, quelques chaînes relativement étirées dont les deux

¹ Le calcul détaillé de la distance quadratique moyenne figure dans de très nombreux ouvrages. On pourra consulter, par exemple, celui de G. Champetier et L. Monnerie (voir bibliographie).

extrémités sont éloignées l'une de l'autre. Ce résultat est illustré sur la FIG. 5.2 pour une chaîne de 10^4 liaisons de longueur $b = 0,25$ nm. Notons que la fonction de probabilité donnée par (5.3) doit subir une troncature à la valeur maximale de R qui est physiquement admissible, soit $R = Nb$. En pratique, le cumul des probabilités correspondant à $R > Nb$ est négligeable.

De façon générale, le rayon de giration quadratique moyen $\langle S^2 \rangle$ est défini à partir de la distance s_i de chaque chaînon i , de masse m_i , au barycentre de la molécule :

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\left\langle \sum_i m_i s_i^2 \right\rangle}{\left\langle \sum_i m_i \right\rangle} \quad (5.4)$$

Dans le cas de la chaîne à articulations libres, pour N suffisamment grand, $\langle S^2 \rangle$ est égal à :

$$\langle S^2 \rangle = \frac{Nb^2}{6} \quad (5.5)$$

En fait, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, aucune chaîne réelle ne satisfait les relations (5.4) et (5.5).

5.1.2. Chaîne à rotations internes libres

Si l'on tient compte de la valeur de l'angle de valence, θ , entre deux liaisons successives de la macromolécule, la distance quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ entre les deux extrémités de la chaîne est donnée par la formule suivante :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 + \cos(\pi - \theta)}{1 - \cos(\pi - \theta)} = Nb^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (5.6)$$

Pour l'angle de valence de $109^\circ 28'$ rencontré dans les chaînes carbonées saturées, on obtient :

$$\langle R^2 \rangle = 2Nb^2 \quad (5.7)$$

La fonction de distribution de la distance bout à bout est de la forme :

$$P(N, R) dR = \left[\left(\frac{3}{2\pi Nb^2 (1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta)} \right)^{3/2} \times \exp \left(\frac{-3R^2}{2Nb^2 (1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta)} \right) \right] 4\pi R^2 dR \quad (5.8)$$

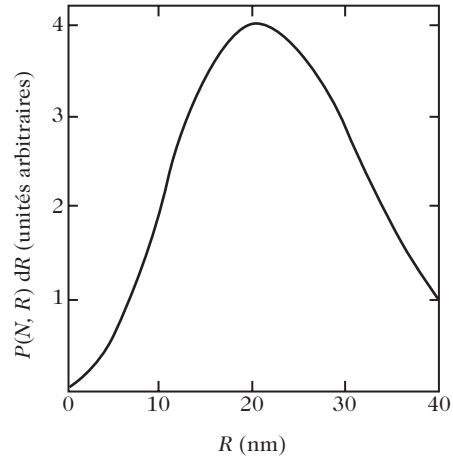


Figure 5.2. Distribution des distances bout à bout pour une chaîne de 10^4 liaisons de longueur $b = 0,25$ nm.

5.1.3. Chaîne à rotations internes gênées symétriques

La position dans l'espace de chaque atome i n'est pas décrite uniquement par la longueur de la liaison, b_i , et l'angle de valence, θ_i , correspondants à cet atome. Elle dépend également de l'angle de rotation interne Φ_i (FIG. 5.3). Si l'on considère un ensemble de trois liaisons consécutives, $i-1$, i et $i+1$, l'angle de rotation interne associé à la liaison i est l'angle dièdre entre les deux plans définis respectivement par les liaisons ($i-1$ et i) et (i et $i+1$). L'angle de rotation interne $\Phi_i = 0$ est défini à partir de l'une des deux conformations planes des liaisons $i-1$, i et $i+1$. Il est souvent choisi dans la conformation trans de la liaison i pour laquelle les liaisons $i-1$ et $i+1$ sont parallèles (FIGS. 5.3 et 5.4).

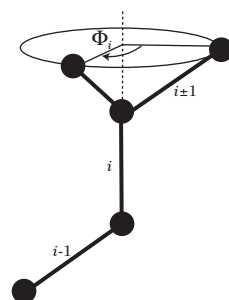


Figure 5.3. Définition de l'angle de rotation interne, Φ_i .

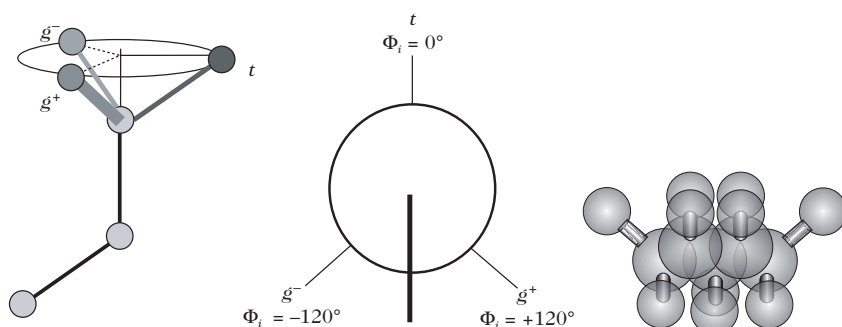


Figure 5.4. Représentation des conformations trans (t), gauche⁺ (g^+) et gauche⁻ (g^-) sur le cône de valence et schématisation d'une molécule de pentane² en conformation trans.

Les conformations les plus probables des alcanes linéaires et d'une chaîne de polyéthylène $(CH_2)_n$ sont les conformations trans, gauche⁺ et gauche⁻ définies sur la FIG. 5.4. Remarquons qu'une telle chaîne, dont tous les angles de valence sont égaux à l'angle tétraédrique $109^\circ 28'$ et les angles de rotation interne égaux à 0° , $+120^\circ$ ou -120° , s'inscrit dans le réseau diamant représenté sur la FIG. 5.5.

L'exemple précédent du polyéthylène montre que les différentes valeurs d'un angle dièdre Φ_i donné ne sont pas également accessibles : on dit que la rotation interne autour de la liaison i n'est

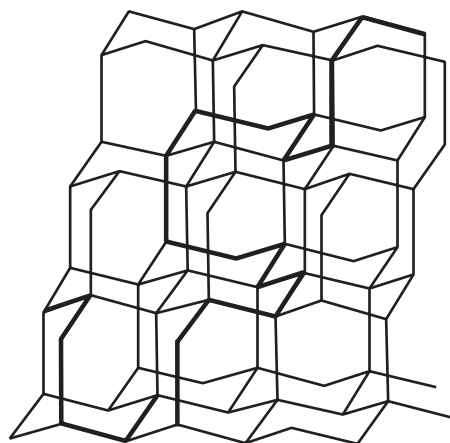


Figure 5.5. Représentation de la chaîne de polyéthylène (en gras) dans le réseau diamant.

² La molécule de pentane peut être considérée comme un modèle de petite taille du polyéthylène. Elle reflète sa géométrie à l'échelle de quatre liaisons.

plus libre, mais gênée. Lorsque la probabilité de trouver l'angle Φ_i est strictement égale à celle de trouver l'angle $-\Phi_i$, ce qui revient à la condition $\langle \sin \Phi_i \rangle = 0$, cette rotation interne est alors dite « gênée symétrique ».

Dans les conditions de rotations internes gênées symétriques autour des différentes liaisons de la chaîne, la distance quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ entre les deux extrémités de la chaîne est donnée par :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \Phi_i \rangle}{1 - \langle \cos \Phi_i \rangle} \right) \quad (5.9)$$

La fonction de distribution de la distance bout à bout doit être modifiée en conséquence dans l'expression (5.3).

Cette hypothèse est valable pour le polyéthylène, le poly(tétrafluoroéthylène) et les polymères vinyliques de formule $(\text{CH}_2\text{-CR}_2)_n$. Elle n'est pas vérifiée pour les polymères vinyliques de formule $(\text{CH}_2\text{-CHR})_n$.

5.1.4. Chaîne équivalente de Kuhn

Quel que soit le polymère linéaire considéré, l'expression de la distance quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ entre les deux extrémités et de la fonction de distribution de la distance bout à bout sont respectivement :

$$\langle R^2 \rangle = C_N Nb^2 \quad (5.10)$$

$$P(N, R) dR = \left(\frac{3}{2\pi C_N Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-3R^2}{2C_N Nb^2} \right) 4\pi R^2 dR \quad (5.11)$$

où C_N est le rapport caractéristique, qui dépend du nombre de chaînons N .

Une chaîne de N segments de longueur b peut toujours être assimilée à un assemblage, à articulations libres, de N_k unités de longueur b_k , où b_k est la longueur de Kuhn³. N_k et b_k sont définis par les deux équations suivantes :

$$\langle R^2 \rangle = N_k b_k^2 \quad (5.12)$$

$$Nb \sin(\theta/2) = N_k b_k \quad (5.13)$$

$Nb \sin(\theta/2)$ est appelée distance de contour, notée R_{cont} . Elle représente la longueur maximale de la chaîne adoptée lorsque toutes les liaisons sont en conformation trans.

La chaîne équivalente de Kuhn a donc, par définition, la même distance de contour et la même distance quadratique moyenne entre ses extrémités que la chaîne réelle considérée. Un exemple d'une telle chaîne est donné sur la FIG. 5.6.

La longueur de Kuhn, $b_k = \langle R^2 \rangle / R_{cont}$, permet de se faire une idée de la rigidité de la chaîne : plus la chaîne est rigide et plus b_k est grand. Inversement, plus la

³ Werner Kuhn (1899-1963), physicien allemand, est considéré comme l'un des fondateurs de la théorie des polymères. Rendu célèbre par de premiers travaux à l'Université de Karlsruhe, publiés dès 1934, il se réfugia ensuite à l'Université de Bâle, où il poursuivit les études qui devaient conduire au concept de segment de Kuhn avec l'un de ses doctorants suisses de même nom, mais sans parenté avec lui : Hans Kuhn, né en 1919 à Berne.

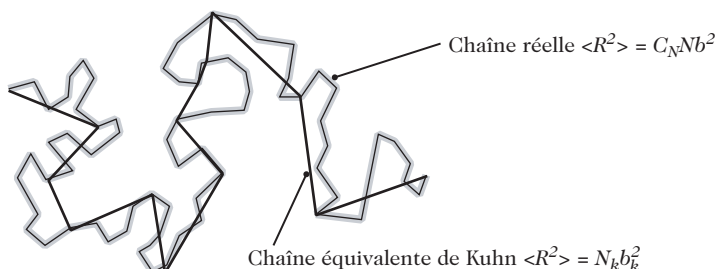


Figure 5.6. Exemple d'une chaîne donnée et de sa chaîne de Kuhn équivalente.

chaîne est flexible et plus b_k est petit et proche de b . Il est intéressant de noter que la distribution des distances bout à bout des chaînes de Kuhn suit la loi gaussienne donnée par l'expression (5.3) :

$$P(N, R) dR = \left(\frac{3}{2\pi N_k b_k^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-3R^2}{2N_k b_k^2} \right) 4\pi R^2 dR \quad (5.14)$$

Ces différents calculs portent sur des macromolécules isolées et la valeur $\langle R^2 \rangle$ ainsi déterminée est une dimension dite « non perturbée ». Nous verrons dans le chapitre 6 que ces calculs s'appliquent également au cas de macromolécules diluées dans un solvant (appelé solvant Θ) qui sera défini ultérieurement. En revanche, lorsque la macromolécule est en solution diluée dans un bon solvant, son rayon moyen est multiplié par un coefficient d'expansion α .

5.2. Calculs d'énergie conformationnelle et simulations numériques

Les approximations successives qui nous ont conduits de la chaîne à articulations libres à la chaîne à rotations internes libres et à la chaîne à rotations internes gênées symétriques permettent d'estimer l'ordre de grandeur des dimensions globales d'une chaîne. Pour aller plus loin et décrire, de façon fine, les propriétés d'une macromolécule de structure chimique bien déterminée, nous allons utiliser les calculs conformationnels et les simulations numériques, qui tiennent compte de toutes les interactions présentes dans une molécule.

5.2.1. Énergie conformationnelle des molécules modèles

De façon générale, la conformation la plus stable d'une molécule est celle pour laquelle l'énergie de la molécule est minimale. Or, les valeurs de l'énergie sont les valeurs propres de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger. Théoriquement, il est donc possible d'accéder à l'énergie par les méthodes *ab initio* et les calculs quantiques qui en dérivent au fur et à mesure des approximations. Cependant, les polymères se prêtent mal à ces approches en raison de leur taille et de la complexité de leur structure. Les calculs quantiques réalisés sur de petites molécules modèles sont donc plus particulièrement réservés aux cas où les propriétés que

l'on veut étudier ne font pas appel aux états électroniques fondamentaux, mais à des états excités. Il en est ainsi des propriétés électriques ou électroniques des matériaux. Ces calculs sont également utiles lorsque les paramètres nécessaires à l'approche empirique, décrite dans le paragraphe suivant, font défaut.

Comme les calculs quantiques, l'approche empirique porte sur des molécules modèles représentatives de la structure chimique du polymère, de la taille d'un dimère ou d'un trimère. Cette approche consiste à écrire l'énergie potentielle, V , de la molécule dans son ensemble sous la forme d'une somme de contributions V_n décrivant l'effet des différentes interactions au sein de la molécule. Ces interactions sont entièrement déterminées par la formule chimique du composé. Les plus fréquemment rencontrées dans les molécules isolées sont les suivantes.

1) Les interactions entre deux atomes i et j non liés distants de r_{ij} , représentées à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones :

$$V_{ij} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5.15)$$

ou d'un potentiel de Buckingham :

$$V_{ij} = B_{ij} \exp(-C_{ij}) - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5.16)$$

Les expressions (5.15) et (5.16) contiennent un terme négatif correspondant à l'attraction des charges de signe contraire portées par chaque atome et un terme positif traduisant la répulsion entre charges de même signe. Les coefficients A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} dépendent du couple d'atomes considéré et de leur état d'hybridation.

2) Les interactions électrostatiques entre deux dipôles électriques $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ distants de r_{ij} :

$$V_{ij} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (5.17)$$

ou entre deux charges électriques Q_i et Q_j distantes de r_{ij} :

$$V_{ij} = \frac{k}{\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (5.18)$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu.

3) L'énergie de torsion autour des liaisons simples :

$$V(\Phi_i) = \frac{V_0}{2} [1 - \cos(n\Phi_i - \Psi)] \quad (5.19)$$

où Ψ est un angle de phase qui dépend de l'origine choisie pour les angles de rotation interne et n est la périodicité du potentiel $V(\Phi_i)$. n est égal à 3 pour une liaison simple entre deux carbones sp^3 . V_0 est la hauteur de la barrière d'énergie de torsion à franchir pour passer d'une conformation stable à la suivante.

4) Un terme traduisant l'énergie d'élongation de chaque liaison b_i :

$$V(b_i) = \frac{k_b}{2} (b_i - b_{0i})^2 \quad (5.20)$$

où b_{0i} est la longueur de la liaison à l'équilibre.

5) Un terme traduisant l'énergie de déformation de chaque angle de valence θ_i :

$$V(\theta_i) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_i - \theta_{0i})^2 \quad (5.21)$$

où θ_{0i} est la valeur de l'angle de valence à l'équilibre.

Les expressions (5.20) et (5.21) assimilent l'énergie d'une liaison ou d'un angle de valence à celle d'un ressort de constante de raideur k_b et k_θ respectivement. Elles ne sont valables qu'aux faibles déformations.

6) Un terme rendant compte des effets de conjugaison.

7) Un terme correspondant à la contribution des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Lorsque nous considérerons, dans les deux prochains chapitres, le cas de macromolécules en solution dans un solvant ou prises dans la masse du polymère, il conviendra d'ajouter à ces interactions intramoléculaires les interactions intermoléculaires : entre atomes non liés, entre dipôles ou charges électriques, portés par deux molécules différentes, liaisons hydrogène intermoléculaires. Leur contribution à l'énergie se calcule à l'aide des mêmes potentiels que ceux utilisés pour les interactions intramoléculaires.

5.2.2. Les cartes d'énergie conformationnelle

Les cartes d'énergie conformationnelle constituent une description statique et un aperçu de la dynamique locale. Considérons, à titre d'exemple, le calcul de l'énergie conformationnelle des deux diastéréoisomères du 2,4-diphénylpentane, dimères modèles des polystyrènes isotactique et syndiotactique, représentés sur la FIG. 5.7

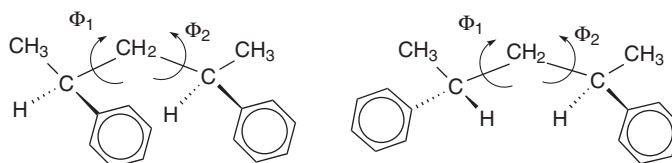


Figure 5.7. Les deux diastéréoisomères du 2,4-diphénylpentane, dimères modèles des polystyrènes isotactique (diade méso, à gauche) et syndiotactique (diade racémique, à droite).

Chaque cycle aromatique est fixé perpendiculairement au plan défini par les deux liaisons de la séquence aliphatique partant du carbone de la chaîne attaché au cycle. Dans ces molécules très simples, les principales interactions à considérer sont limitées aux interactions entre atomes non liés et aux torsions autour des liaisons simples du squelette aliphatique. Les paramètres du calcul sont les angles de rotation interne Φ_1 et Φ_2 du squelette principal. Les résultats obtenus pour la diade méso et pour la diade racémique en fonction de ces deux paramètres sont donnés sur la FIG. 5.8.

Ces cartes font apparaître des minima d'énergie qui définissent les conformations les plus stables formées par les quatre liaisons consécutives du squelette aliphatique.

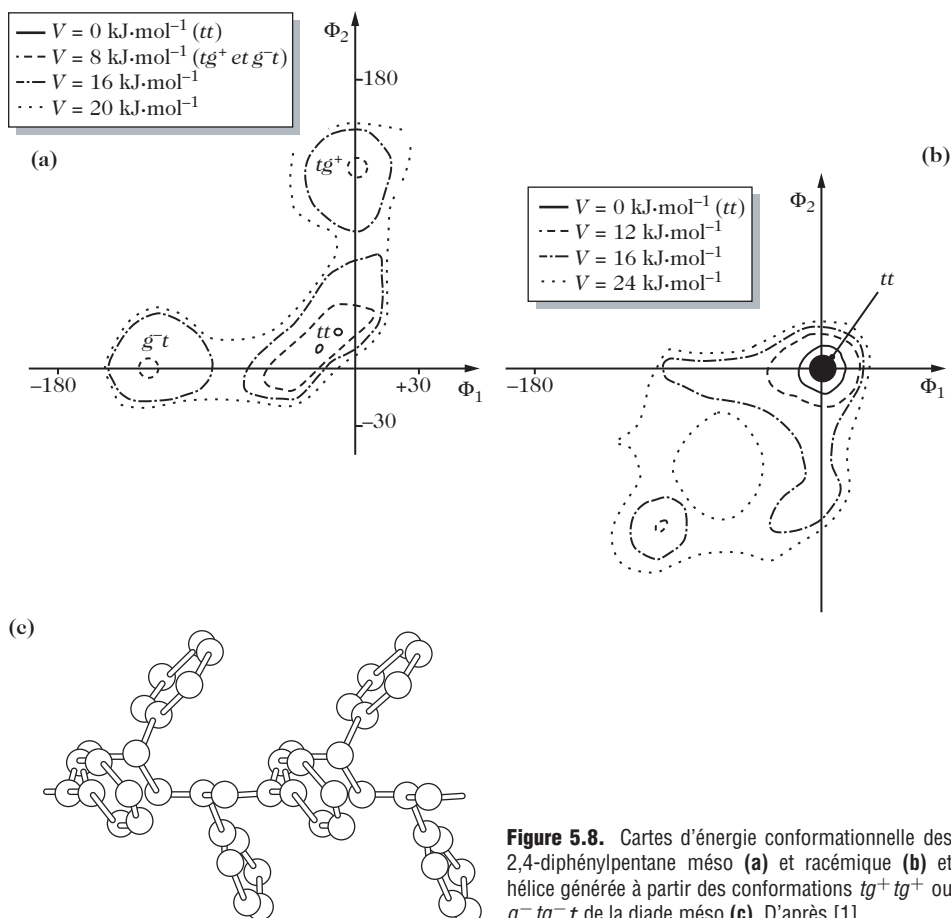


Figure 5.8. Cartes d'énergie conformationnelle des 2,4-diphénylpentane méso (a) et racémique (b) et hélice générée à partir des conformations tg^+tg^+ ou g^-tg^-t de la diade méso (c). D'après [1].

Pour la diade racémique, la conformation la plus stable est la conformation tt à $(0^\circ; 0^\circ)$. Au sein d'une macromolécule de polystyrène, la succession régulière de séquences tt génère un zigzag planaire.

Pour la diade méso, les minima sont observés pour la conformation tt à $(20^\circ; 20^\circ)$, légèrement déplacée par rapport aux coordonnées classiques $(0^\circ; 0^\circ)$, et pour les conformations g^-t et tg^+ situées respectivement à $(-120^\circ; 0^\circ)$ et $(0^\circ; 120^\circ)$. Ces dernières conduisent à une structure du polystyrène isotactique faite de portions d'hélices $tg^+tg^+tg^+tg^+$ et $g^-tg^-tg^-tg^-t$ caractérisées par un pas de trois monomères par tour.

Le peuplement des différents états d'énergie est régi par le principe de Boltzmann, pour lequel le rapport des populations P_1 et P_2 de deux états d'énergie V_1 et V_2 (avec $V_2 > V_1$) est donné par l'équation :

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left(-\frac{V_2 - V_1}{kT}\right) \quad (5.22)$$

où k est la constante de Boltzmann, égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Outre les minima d'énergie, chaque point de la carte a donc une probabilité d'existence non nulle exprimée par l'équation (5.22). À partir de chacun de ces points affectés de leur probabilité d'existence, il est alors possible de calculer l'entropie S du système à l'aide de la formule :

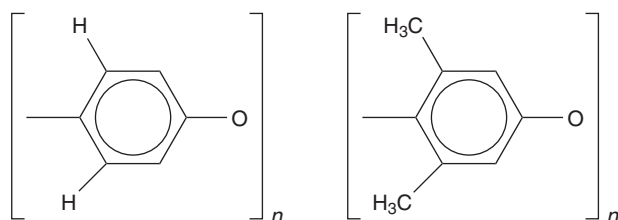
$$S = k \ln \Lambda \quad (5.23)$$

où Λ est le nombre de conformations accessibles à l'ensemble de la molécule.

La carte d'énergie permet également de visualiser les chemins de plus faible énergie qui conduisent d'une conformation stable à une autre. Les changements de conformations les plus probables sont ceux qui correspondent au franchissement des barrières d'énergie, ΔV , les plus petites. La fréquence de changement de conformation, ν , obéit à une loi d'Arrhénius :

$$\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{V}{RT} \right) \quad (5.24)$$

L'exemple des poly(oxyde de phénylène)s illustre bien la différence entre l'existence de nombreuses conformations accessibles, ou « flexibilité statique », et la possibilité de nombreux changements conformationnels, ou « flexibilité dynamique ». Les formules chimiques du poly(oxyde de phénylène) et du poly(oxyde de diméthylphénylène) sont données ci-dessous :



Les angles de rotation interne Φ_1 et Φ_2 sont relatifs à deux liaisons C–O consécutives.

Comme le montre la FIG. 5.9, le poly(oxyde de phénylène) a huit conformations stables, notées P_i et Q_i avec $i = 1, 2, 3$ ou 4 , et des barrières d'énergie inférieures à 4 kJ.mol^{-1} à franchir pour passer d'une conformation donnée à une conformation voisine. Cette chaîne présente donc à la fois une grande flexibilité statique et une grande flexibilité dynamique. Il en va autrement pour le poly(oxyde de diméthylphénylène) dans lequel deux groupements méthyle ont remplacé deux atomes d'hydrogène. Il existe toujours plusieurs conformations stables, disposées régulièrement sur le cône de valence, assurant au polymère une grande flexibilité statique. En revanche, la présence des groupements méthyle s'accompagne d'une forte augmentation des barrières d'énergie entre conformations, ce qui rend cette chaîne rigide sur le plan dynamique.

Les cartes d'énergie offrent donc une vision statique et dynamique des propriétés conformationnelles locales des polymères. Si l'on excepte le facteur temps, elles contiennent toutes les informations que fournit la technique de dynamique moléculaire (voir paragraphe 5.4.2 de ce chapitre) sur la même molécule.

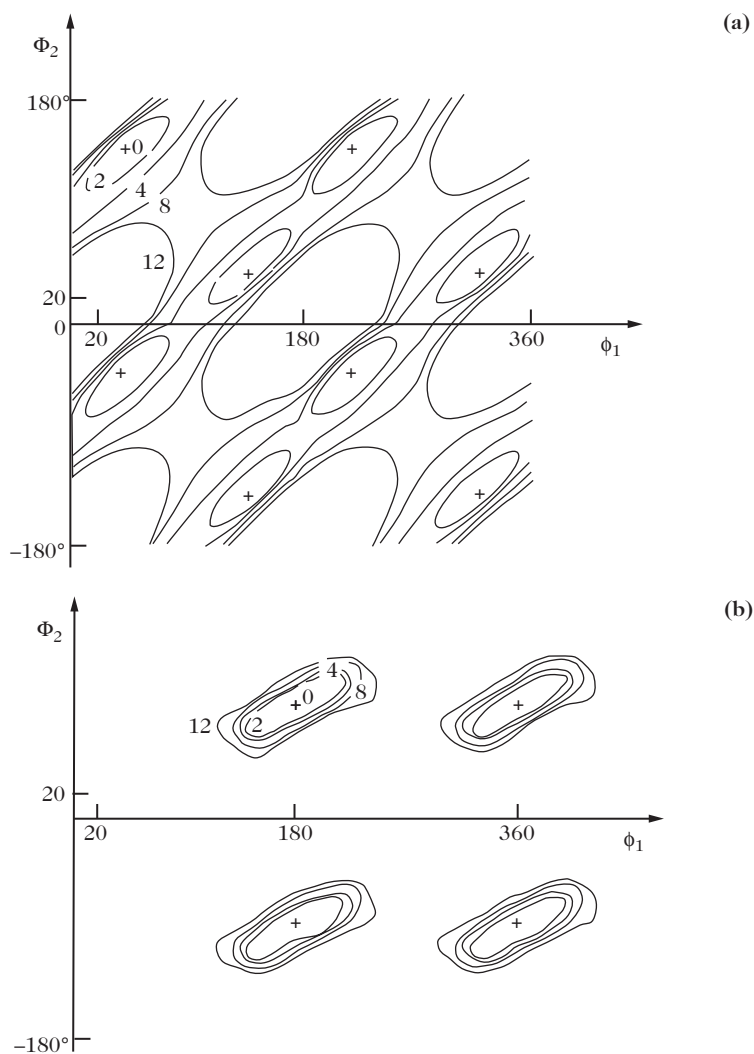


Figure 5.9. Cartes d'énergie conformationnelle (a) du poly(oxyde de phénylène) et (b) du poly(oxyde de diméthylphénylène). Les chiffres indiquent les niveaux d'énergie (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'après [2].

5.2.3. Étude expérimentale des conformations par RMN

Les conformations à l'échelle de trois liaisons peuvent être étudiées expérimentalement par la détermination en RMN des constantes de couplage à trois liaisons et des déplacements chimiques des carbones ^{13}C . La FIG. 5.10 montre le spectre de RMN du carbone ^{13}C à 25 MHz d'échantillons de polypropylène isotactique, syndiotactique et atactique en solution. Elle souligne la sensibilité des déplacements chimiques aux configurations comme nous l'avons montré dans le chapitre 3. Par exemple, dans le spectre des carbones méthyliques de l'échantillon atactique (FIG. 5.11), on distingue 8 des 10 pentades, à savoir *mmmm*, *mmmr*,

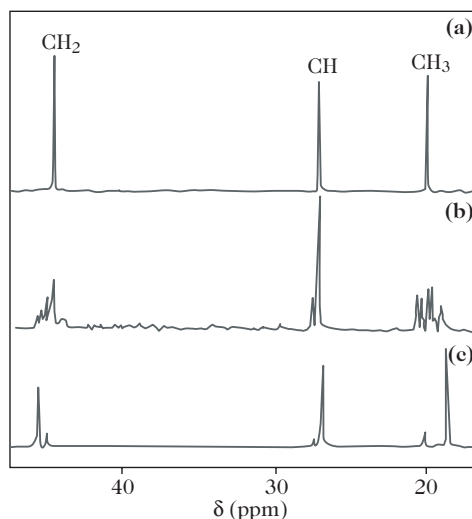


Figure 5.10. Spectre de RMN du carbone 13 à 25 MHz d'échantillons de polypropylène, $[(CH_2-CH(CH_3))_n]$, isotactique (a), atactique (b) et syndiotactique (c) en solution. D'après [3].

rmmr, *mmrr*, *mmrm*, *rmrr*, *rrrr*. L'analyse de la partie droite du spectre est faite en termes d'heptades.

En outre, cet exemple montre la sensibilité des déplacements chimiques aux conformations. L'attribution précise des pics repose sur le calcul par analyse conformationnelle du nombre de groupements méthyle en gauche ou en trans des carbones de la chaîne principale dans chaque heptade. En effet, lorsque deux carbones séparés par trois liaisons sont en position gauche l'un par rapport à l'autre, leur déplacement chimique est abaissé de 5 ppm par rapport à celui correspondant à la conformation trans. Comme le montre la FIG. 5.11, il existe un bon accord entre les déplacements chimiques calculés et le spectre de RMN du carbone 13 expérimental de ce polymère.

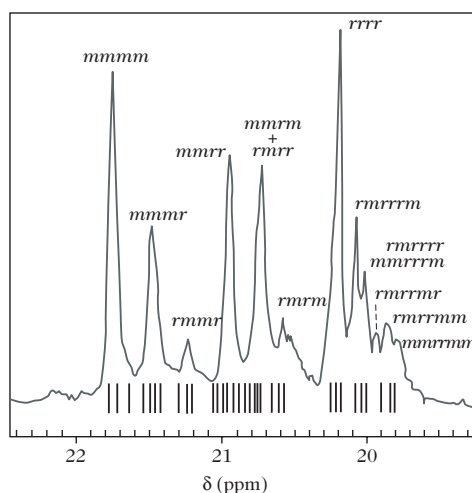


Figure 5.11. Spectre de RMN du carbone 13 des carbones méthyliques d'un polypropylène atactique en solution. Les raies placées sous le spectre expérimental indiquent les déplacements chimiques déterminés à l'aide des calculs d'énergie conformationnelle. D'après [4].

La FIG. 5.12 montre les spectres de RMN du proton à 60 MHz de polypropylène à dominance soit isotactique, soit syndiotactique, en solution dans l'*o*-dichlorobenzène à 165 °C. En plus du couplage géminé entre les protons méthyléniques des séquences isotactiques, il existe dans le polypropylène des couplages vicinaux entre protons méthine et méthyléniques qui rendent ces

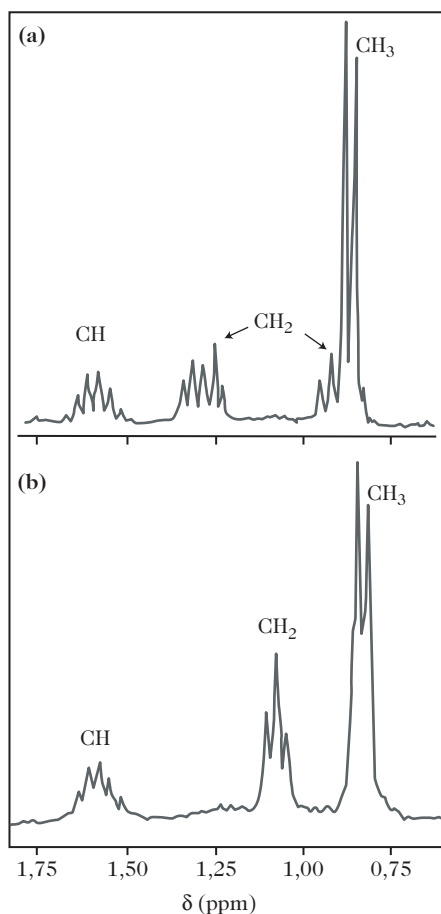


Figure 5.12. Spectres de RMN du proton à 60 MHz du polypropylène à dominance isotactique (a) et syndiotactique (b) en solution dans l'*o*-dichlorobenzène à 165 °C. D'après [5].

spectres relativement complexes. Une analyse détaillée permet de calculer les constantes de couplage $^3J_{HH}$. Puisque ces constantes dépendent de l'angle dièdre correspondant, on peut alors déterminer les conformations de la chaîne polymère en échange rapide. Cette analyse montre qu'en solution, les séquences syndiotactiques du polypropylène présentent à la fois des conformations trans et des conformations gauche, alors que les séquences isotactiques sont majoritairement de type *gtgtgt* et génèrent ainsi des portions d'hélice.

5.3. Propriétés globales d'une macromolécule isolée

Les calculs conformationnels sur les molécules modèles fournissent une description locale des conformations de la chaîne à l'échelle de quelques liaisons. Pour passer des propriétés locales aux propriétés globales, il faut supposer que la carte

d'énergie conformationnelle déterminée pour un ensemble de deux liaisons consécutives données dans une petite molécule modèle reste la même lorsque ces deux liaisons sont au sein de la chaîne polymère correspondante. Il est alors intéressant d'utiliser les techniques de calcul proposées par Volkenstein⁴ et Flory, qui font appel aux notions d'isomères de rotation et de poids statistiques.

5.3.1. Isomères de rotation, poids statistiques, calcul de $\langle R^2 \rangle$

Pour calculer la distance quadratique bout à bout moyenne, $\langle R^2 \rangle$, ou le vecteur de persistance moyen, $\langle \vec{R} \rangle$, où \vec{R} est le vecteur joignant les deux extrémités d'une chaîne, il faut faire la moyenne sur toutes les conformations possibles de la molécule, affectées de leur probabilité d'existence.

Pour une chaîne longue, les conformations possibles sont très nombreuses puisque, comme nous venons de le constater, chaque point de la carte possède une certaine probabilité d'existence. L'hypothèse des isomères de rotation consiste à diviser la carte en un nombre très limité de régions centrées autour des minima d'énergie et à remplacer chacune de ces régions par un point, appelé isomère de rotation, de coordonnées Φ_i et Φ_{i+1} , et d'énergie V_i , moyennes sur l'ensemble de la région. Les probabilités d'existence des différents isomères de rotation sont appelées les poids statistiques. Elles sont regroupées dans une matrice, dite matrice des poids statistiques. Le calcul des grandeurs globales ne fait plus alors appel qu'à un nombre discret d'états conformationnels. Il repose entièrement sur la définition des isomères de rotation et l'évaluation de la matrice des poids statistiques.

5.3.2. Construction d'une chaîne isolée par la méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo est une application de la théorie des isomères de rotation et de la matrice des poids statistiques.

Supposons que l'on souhaite construire une chaîne polymère longue présentant les caractéristiques suivantes :

- a) les configurations sont telles que la probabilité qu'une unité monomère forme une diade méso avec la dernière unité de la chaîne en croissance est P_m et la probabilité que cette diade soit racémique est $P_r = 1 - P_m$;
- b) les pourcentages des différentes conformations sont en accord avec la matrice des poids statistiques.

La méthode de Monte-Carlo consiste à construire la chaîne unité après unité, en tirant au sort pour chaque unité un nombre aléatoire, compris entre 0 et 1, que l'on compare à P_m . Si le nombre obtenu est compris entre 0 et P_m , l'enchaînement de la nouvelle unité avec la chaîne en croissance donne lieu à une diade méso. Dans le cas contraire, la diade formée est racémique.

⁴ Mikhail V. Volkenstein (1912-1992). Ce théoricien russe, qui fonda en 1948 le Centre de recherche sur les composés macromoléculaires de l'Université de Léninegrad, proposa tous les fondements de la théorie des isomères de rotation.

Le même principe est appliqué aux conformations. Dans ce cas, la construction est faite liaison par liaison et ce sont les poids statistiques des isomères de rotation qui sont comparés aux nombres aléatoires générés. Si le nombre d'unités monomères, N , est relativement grand, la chaîne unique isolée ainsi obtenue est donc conforme à la statistique conformationnelle à l'échelle de quatre liaisons et ses conformations sont de faible énergie.

Il est intéressant de remarquer que la température intervient au travers des poids statistiques.

5.4. Dynamique locale des chaînes

La méthode de Monte-Carlo décrite ci-dessus permet de construire une chaîne isolée de microstructure bien définie et de conformations déterminées par les matrices de poids statistiques à une température donnée. Les techniques de dynamique moléculaire et de cinématique coopérative vont maintenant nous permettre d'appréhender les mouvements locaux de ces chaînes.

Mais, avant de développer ces deux approches, nous allons d'abord décrire de façon très qualitative les changements conformationnels que l'on observe classiquement dans un alcane linéaire et en déduire les types de mouvements locaux les plus probables au sein des chaînes aliphatiques [6].

5.4.1. Sauts conformationnels dans les alcanes linéaires et les chaînes aliphatiques

Considérons les changements conformationnels $t \rightarrow g$ et $tg \rightarrow gt$ dans une séquence $(\text{CH}_2)_4$ « isolée », représentés sur la FIG. 5.13.

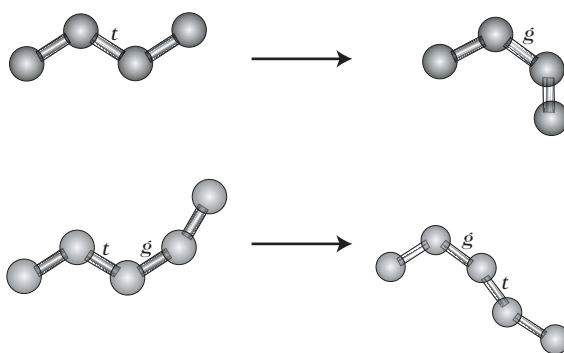


Figure 5.13. Sauts conformationnels $t \rightarrow g$ et $tg \rightarrow gt$ dans une séquence aliphatique.

Ces changements correspondent au franchissement d'une seule barrière d'énergie, ce qui les rend *a priori* favorables. En revanche, l'orientation de la dernière liaison n'est pas conservée dans ces deux changements conformationnels, ce qui est très important au niveau du bilan énergétique lorsque l'on considère, une séquence $(\text{CH}_2)_4$ non pas isolée, mais au cœur d'une chaîne.

En effet, dans le cas d'une séquence $(\text{CH}_2)_4$ située au cœur d'une chaîne, il faut tenir compte de la connectivité de la chaîne principale : on ne peut pas modifier l'orientation d'une liaison sans que les liaisons voisines en soient affectées.

Par exemple, la FIG. 5.14 montre que le saut $t \rightarrow g$ de la séquence $(CH_2)_4$ provoque une réorientation d'ensemble de toute la partie de la chaîne polymère à droite de la séquence $(CH_2)_4$. Il en est de même dans le cas du saut $tg \rightarrow gt$. Ces deux mouvements demandent donc une énergie considérable pour vaincre le frottement visqueux qui accompagne la réorientation de la sous-chaîne polymère (noté Q ou Q' sur la FIG. 5.14) et le bilan total, en termes de variation d'énergie intramoléculaire lors du changement de conformation et de travail contre les forces visqueuses, est très défavorable.

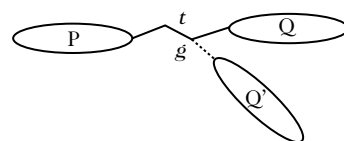


Figure 5.14. Saut conformationnel $t \rightarrow g$ dans une séquence aliphatique au sein d'une chaîne polymère. Ce saut provoque la réorientation d'une partie de la chaîne macromoléculaire (passage de la position notée Q à la position Q').

Considérons maintenant les changements conformationnels $tgt \rightarrow gtt$ et $ttt \rightarrow g^+tg^-$, représentés sur la FIG. 5.15. Notons qu'à l'issue de ces sauts conformationnels, l'orientation de la dernière liaison n'est pas modifiée. Si ces mêmes mouvements sont effectués sur une séquence de la chaîne polymère (FIG. 5.15.c), la partie de la chaîne à droite de la séquence sera translatée sur une distance de quelques dixièmes de nanomètre (passage de la position Q à la position Q'). Dans ce cas, le frottement visqueux sera beaucoup plus faible que celui observé lors des changements conformationnels représentés sur la FIG. 5.14 et les mouvements seront donc beaucoup plus probables.

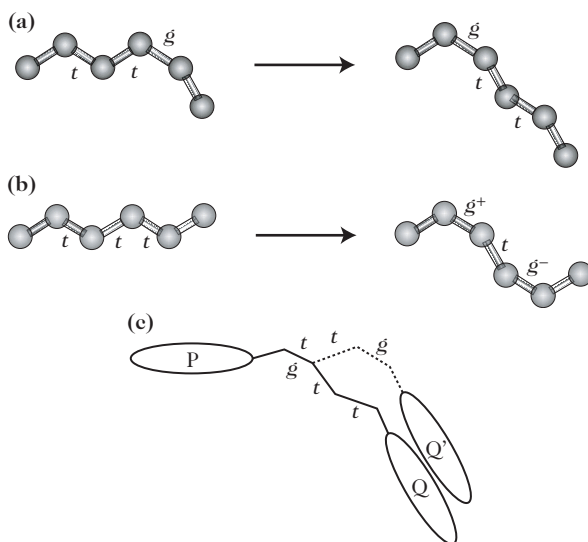


Figure 5.15. Sauts conformationnels entraînant la translation d'une partie de la chaîne.

Il existe une dernière catégorie de mouvements illustrée sur la FIG. 5.16 par les exemples du saut à trois liaisons et du mouvement de type « vilebrequin ». Ces mouvements ont la propriété de laisser inchangées la position et l'orientation des liaisons aux extrémités de la séquence considérée. Il en résulte que la partie de la chaîne perturbée par le mouvement est réduite à la séquence en mouvement et que le frottement visqueux associé au déplacement de cette séquence est extrêmement faible. En revanche, comme ces mouvements mettent en jeu

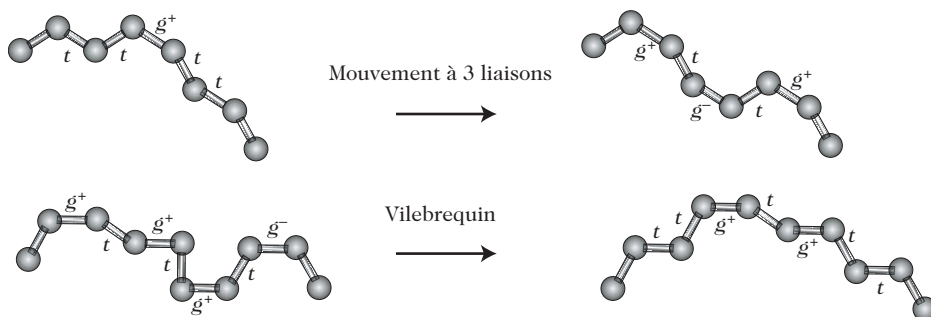


Figure 5.16. Sauts conformationnels $ttg^+tt \rightarrow g^+tg^-tg^+$ et $g^+tg^+tg^+tg^- \rightarrow ttg^+tg^+tt$ ne modifiant ni la position ni l'orientation des liaisons aux extrémités de la séquence en mouvement.

plusieurs changements conformationnels simultanés, ils nécessitent le plus souvent le franchissement de deux barrières d'énergie.

Cette analyse montre finalement que les mouvements élémentaires qui peuvent se produire dans une chaîne polymère doivent être très localisés. Tel est le cas des processus représentés sur les FIGS. 5.15 et 5.16. Ils ne doivent pas non plus consommer trop d'énergie. Seuls les processus de la FIG. 5.15, qui s'accompagnent d'une petite translation des extrémités de la séquence en mouvement, répondent qualitativement à ces deux conditions.

5.4.2. Dynamique moléculaire des chaînes isolées

La méthode de la dynamique moléculaire consiste à écrire l'équation fondamentale de la dynamique pour chaque atome i de l'ensemble considéré :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{\gamma}_i \quad (5.25)$$

où $\vec{\gamma}_i$ est l'accélération de l'atome i de masse m_i .

Or, la force \vec{F}_i appliquée à l'atome i est aussi la dérivée de l'énergie totale V par rapport à la position r_i de l'atome :

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (5.26)$$

ce qui conduit à l'égalité suivante :

$$\frac{\partial V}{\partial r_i} = -m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (5.27)$$

Ces équations différentielles se résolvent de façon exacte pour des systèmes d'un ou deux atomes. Lorsque, comme dans le cas présent, le nombre d'atomes N est grand, on utilise des méthodes numériques. L'algorithme utilisé ici est l'algorithme de Verlet qui repose sur un développement au premier ordre de la position de chaque atome à l'instant $t + \Delta t$ connaissant sa position à l'instant t , et un développement au premier ordre de la vitesse de chaque atome à l'instant $t + \frac{\Delta t}{2}$ connaissant sa position à l'instant $t - \frac{\Delta t}{2}$.

Les accélérations sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$\gamma_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (5.28)$$

Pour que l'algorithme de Verlet conduise à des résultats proches de la réalité, le temps Δt doit être très petit devant le temps caractéristique des mouvements que l'on veut simuler. Dans le cas des changements conformationnels des chaînes polymères, un ordre de grandeur raisonnable de Δt est 1 fs.

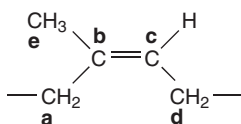
La technique de modélisation moléculaire consiste donc à partir d'une structure minimisée, comme celles que nous avons obtenues à l'aide des calculs d'énergie conformationnelle, à l'instant $t_0 = 0$, et d'une distribution de vitesses donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann à la température T , à l'instant $t_0 = -\frac{\Delta t}{2}$. Ensuite, l'algorithme de Verlet permet de calculer les positions et les vitesses de chaque atome à l'instant $t_0 + \Delta t$, pour les positions, et $t_0 + \frac{\Delta t}{2}$, pour les vitesses. Ce calcul, répété un million de fois, permet d'atteindre des temps de l'ordre de 1 ns.

On appelle trajectoire la variation en fonction du temps de la position $r_i(t)$ d'un atome donné ou celle d'un angle de rotation interne $\Phi_i(t)$.

Il existe une relation univoque entre la température et l'énergie cinétique, et donc également entre la température et la vitesse moyenne des atomes. Le calcul de cette vitesse moyenne permet de déterminer la température de l'échantillon à chaque instant et, pour les simulations qui doivent se dérouler à température constante, de corriger la dérive en température. De la même façon, il est possible d'estimer la pression à chaque instant de la simulation et d'en atténuer les variations.

Dans une chaîne de polyéthylène isolée, les calculs de dynamique moléculaire montrent une grande mobilité du squelette à l'échelle de la nanoseconde, avec à la fois des changements conformationnels entre les différentes conformations t , g^+ et g^- , et des oscillations, appelées librations, de relativement grande amplitude au fond des puits de potentiel.

Ces processus ont été étudiés de façon très détaillée dans le polyisoprène cis-1,4 :



Comme le polyéthylène, la chaîne de polyisoprène cis-1,4 possède, dans le vide, une grande liberté de mouvement avec des sauts conformationnels autour de ses liaisons simples et des librations. Comme le montre la FIG. 5.17, le saut conformationnel qui affecte la liaison numérotée zéro, s'accompagne de torsions des liaisons voisines de la liaison zéro.

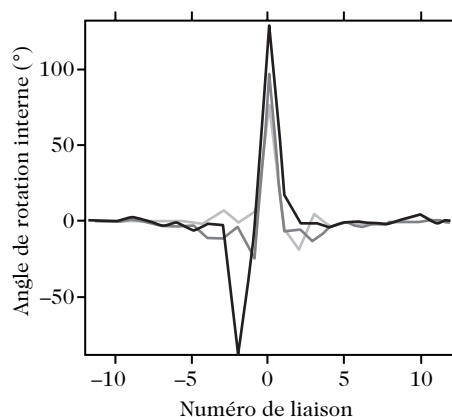


Figure 5.17. Variation des angles de rotation interne accompagnant une transition conformationnelle à la position zéro autour des liaisons ab (—), cd (—) et da (—) pour le polyisoprène dans le vide. D'après [7].

L'essentiel de ces torsions, qui permettent de localiser la transition conformationnelle à l'échelle de quelques liaisons, se produit à plus ou moins une unité de répétition de la liaison zéro. Dans le vide, les librations sont dites « couplées » car elles impliquent, de façon coopérative, des rotations de plusieurs liaisons consécutives sans s'accompagner de changement conformationnel.

La FIG. 5.18 donne la distance moyenne parcourue par un atome de carbone saturé du polyisoprène cis-1,4 en fonction du temps. Comme nous le verrons plus loin, cette distance est considérablement plus grande dans le vide, c'est-à-dire en l'absence de contraintes imposées par des molécules de solvant ou par d'autres chaînes, que la distance parcourue par le même carbone en solution ou à l'état fondu.

Le dernier exemple concerne un oligomère de poly(diméthylitaconate) (FIG. 5.19) dont la chaîne principale présente un très fort encombrement stérique. La FIG. 5.19 montre les trajectoires associées aux angles de rotation interne Φ_5 et χ_A . Suivant l'instant considéré, Φ_5 prend des valeurs proches de 0° , $+120^\circ$ ou -120° , correspondant respectivement à des conformations trans, gauche+ et gauche- de la liaison associée. La variation brutale de Φ_5 entre ces valeurs est la signature d'un changement conformationnel. Remarquons que quelques changements conformationnels ont lieu en 1 ns. De plus, Φ_5 n'est pas strictement égal à 0° , $+120^\circ$ ou -120° . Il oscille constamment avec une amplitude de l'ordre de $\pm 30^\circ$ autour de chacune de ces positions, soulignant ainsi l'existence des librations. Enfin, dans cette chaîne très encombrée, les variations de Φ_5 et de χ_A sont en général simultanées. Cette coopérativité, qui permet de trouver un chemin de transition conformationnelle avec une barrière d'énergie plus faible,

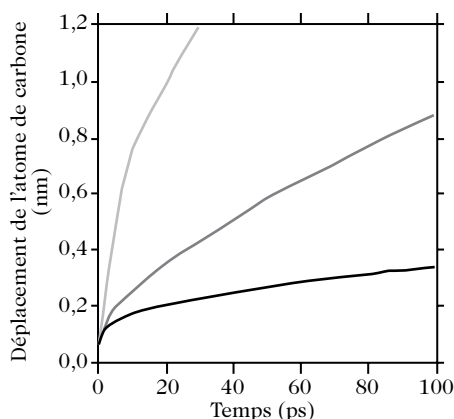


Figure 5.18. Distance moyenne parcourue par un atome de carbone saturé de la chaîne de polyisoprène cis-1,4 en fonction du temps dans le vide (---), en solution (—) et en masse (—). D'après [7].

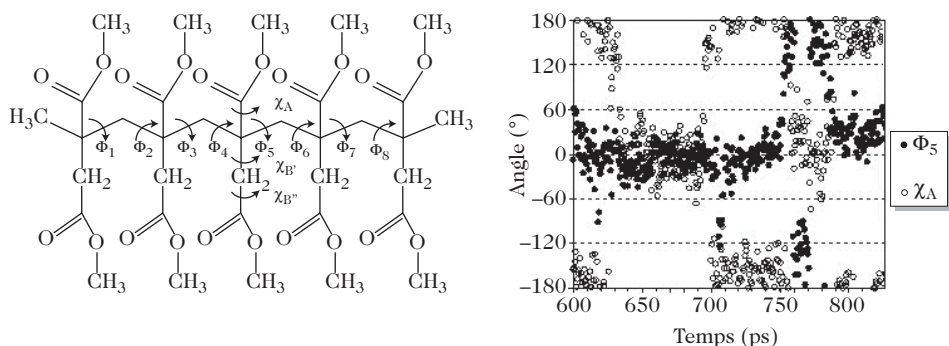


Figure 5.19. Évolution en fonction du temps des angles de rotation interne Φ_5 et χ_A d'un oligomère de poly(diméthylitaconate). D'après [8].

est indispensable pour faire face aux interactions stériques intramoléculaires très fortes qui caractérisent les poly(di-*n*-alkylitaconates).

5.4.3. La technique de cinématique coopérative

La technique de dynamique moléculaire permet de déterminer la nature des mouvements élémentaires, leur géométrie et le nombre de liaisons de la chaîne polymère affectées lors un saut conformationnel. La technique de cinématique coopérative permet d'accéder aux mêmes informations, mais de façon simplifiée et donc plus rapide, pour des oligomères dont les liaisons ont des longueurs et des angles de valence fixes. L'énergie potentielle est écrite sous la forme d'une fonction des angles de rotation internes. En bougeant, la chaîne effectue un travail contre les forces de frottement dont on tient compte dans l'expression de l'énergie totale du système. On impose alors à une liaison donnée d'effectuer, pas par pas, une rotation forcée, de 120° par exemple, ce qui correspond à un changement de conformation.

Dans ces conditions simplifiées, les équations du mouvement peuvent être résolues de façon analytique et le calcul de la minimisation de l'énergie du système à chaque pas est très rapide. La FIG. 5.20 montre la variation des angles de rotation interne d'un oligomère de polyéthylène ayant 24 liaisons, lors du changement conformationnel permettant de passer de l'enchaînement $g^+g^-g^-tg^-$ à l'enchaînement $g^+g^-g^+tg^+$. Le pas de calcul est ici de $2,9^\circ$. La liaison 0 est celle qui effectue la rotation forcée. Les autres liaisons sont numérotées +1, +2, ... et -1, -2, ... à partir de la liaison 0.

La FIG. 5.21 montre que, pour l'exemple considéré, les angles de rotation interne des liaisons +1 et -1 varient faiblement. En revanche, la liaison +2 effectue un mouvement de contre-rotation d'environ 90° et la liaison -2 se réoriente de $+60^\circ$. Ces ajustements des angles de rotation interne des

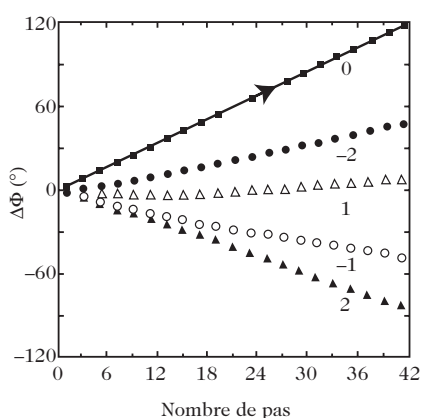


Figure 5.20. Variation des angles de rotation interne d'un oligomère de polyéthylène ayant 24 liaisons, en fonction du nombre de pas lors du changement conformationnel permettant de passer de l'enchaînement $g^+g^-g^-tg^-$ à l'enchaînement $g^+g^-g^+tg^+$. Le pas de calcul est de $2,9^\circ$. D'après [9].

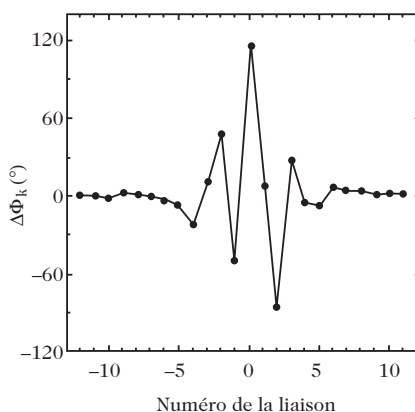


Figure 5.21. Variation des angles de rotation interne le long de la séquence d'un oligomère de polyéthylène ayant 24 liaisons lors du changement conformationnel permettant de passer de l'enchaînement $g^+g^-g^-tg^-$ à l'enchaînement $g^+g^-g^+tg^+$. D'après [9].

liaisons proches de la liaison réalisant le changement conformationnel permettent au mouvement d'être localisé sur une petite séquence d'environ 8 liaisons, sans perturber le reste de la chaîne.

Pour que cette approche ait une valeur statistique, on répète le calcul sur un grand nombre d'oligomères de structure chimique identique et de conformations différentes. La FIG. 5.22 montre les variations moyennes des angles de rotation interne obtenues sur un ensemble de 1 000 oligomères de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$.

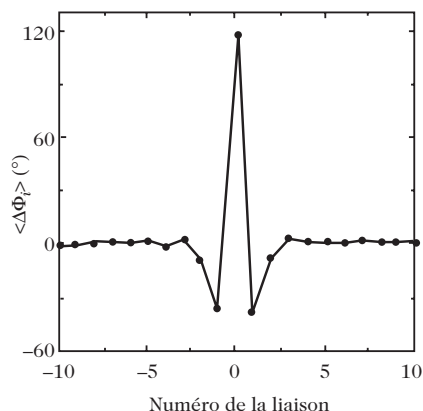


Figure 5.22. Variations moyennes des angles de rotation interne obtenues sur un ensemble de 1 000 oligomères de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$ lors du changement conformationnel permettant de passer de l'enchaînement $g^+g^-g^-tg^-$ à l'enchaînement $g^+g^-g^+tg^+$. D'après [9].

5.5. Conclusions

À l'issue de ce chapitre, le lecteur doit pouvoir :

- déterminer l'ordre de grandeur de la distance moyenne bout à bout d'une chaîne dont la structure chimique et la masse molaire sont connues, ce qui peut être utile au choix de la technique adaptée pour la mesure d'une telle longueur ;
- lire et analyser les cartes d'énergie conformationnelle en termes de conformations et de sauts conformationnels les plus probables ;
- savoir ce que sont les isomères de rotation et les poids statistiques ;
- avoir une bonne image mentale des mouvements locaux décrits par la modélisation moléculaire, car la répétition de ces processus élémentaires permettra de réaliser des mouvements de plus grande amplitude affectant des portions de chaîne plus importantes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. GORIN et L. MONNERIE, *Journal de chimie physique*, vol. 67, p. 869 (1970).
- [2] F. LAUPRÊTRE et L. MONNERIE, *European Polymer J.*, vol. 10, p. 21 (1974).
- [3] A. ZAMBELLI, D.E. DORMAN, A.I.R. BREWSTER et F.A. BOVEY, *Macromolecules*, vol. 6, p. 925 (1973).
- [4] A.E. TONELLI et F.C. SCHILLING, *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, p. 233 (1981).
- [5] R.C. FERGUSON, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, vol. 29, p. 495 (1967).
- [6] E. HELFAND, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, p. 4651 (1971).
- [7] N.E. MOE et M.D. EDIGER, *Macromolecules*, vol. 29, p. 5484 (1996).

- [8] A.C. GENIX et F. LAUPRÊTRE, *J. non-crystalline solids*, sous presse (2006).
[9] I. BAHAR, B. ERMAN et L. MONNERIE, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 116, p. 145 (1994).

Ouvrages généraux

- G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson (1969).
M.V. VOLKENSTEIN, *Configurational statistics of polymeric chains*, High Polymers, vol. XVII, Interscience (1963).
P.J. FLORY, *Statistical mechanics of chain molecules*, Hanser (1988).
Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'étude, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), Strasbourg (1991).

CHAPITRE

6

PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES D'UNE MACROMOLÉCULE DANS UN SOLVANT

Les comportements statiques et dynamiques des chaînes polymères dépendent de l'environnement dans lequel elles se trouvent. Placée en solution diluée dans un solvant, une macromolécule est soumise à des interactions avec celui-ci. Modélisées dans une approche thermodynamique, ces interactions affectent la pression osmotique de la solution, le gonflement des pelotes de polymère flexible et les propriétés dynamiques de la macromolécule dans un solvant, aussi bien à l'échelle locale (quelques liaisons) que globale (viscosité des solutions).

6.1. Une description thermodynamique

Considérons une chaîne de polymère en pelote en présence d'un solvant à la température T . Si ce solvant a une affinité pour le polymère, il pénètre à l'intérieur de la pelote, la gonfle et amorce ainsi le processus de solubilisation qui conduit, à l'équilibre, à un système à une phase constituée par le polymère dissous dans le solvant. Au contraire, si le solvant n'a pas d'affinité pour le polymère, il tend à se séparer le plus possible du polymère et le système polymère-solvant, à l'équilibre, est un système à deux phases. Pour connaître l'état du système à l'équilibre, nous allons d'abord faire appel à la thermodynamique des solutions et des mélanges. Nous donnerons ensuite une description de ces phénomènes en termes d'interactions polymère-polymère et polymère-solvant.

6.1.1. Énergie libre de mélange

Le mélange de n_1 moles d'une espèce chimique 1 et de n_2 moles d'une espèce 2 se traduit par une variation de l'énergie libre, ΔG_{mel} , par rapport à celle des espèces pures, $n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0$.

L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T \Delta S_{mel} \quad (6.1)$$

où ΔH_{mel} et ΔS_{mel} sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées au mélange. ΔH_{mel} , parfois appelée chaleur de mélange, est une quantité accessible expérimentalement par calorimétrie. Une condition nécessaire (mais non suffisante) pour que le mélange homogène constitue l'état stable du système est :

$$\Delta G_{mel} < 0 \quad (6.2)$$

6.1.1.1. Les solutions athermiques de petites molécules

La situation de référence est celle de la solution dite « idéale ». Dans ce cas, l'enthalpie libre de mélange est nulle, d'où le qualificatif « athermique », ce qui signifie que les énergies d'interaction entre molécules voisines, u_{11} , u_{22} et u_{12} , sont identiques. En d'autres termes, il est indifférent à une molécule 1 ou 2 d'avoir pour voisines des molécules 1 ou des molécules 2. Si, en outre, les molécules 1 et 2 ont des volumes molaires v_1^0 et v_2^0 identiques, leur entropie de mélange se calcule très simplement dans le cadre d'un modèle de réseau à $N_A(n_1 + n_2)$ sites, où les molécules 1 et 2 prennent place au hasard (FIG. 6.1). N_A est le nombre d'Avogadro.

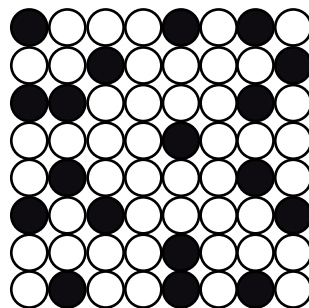


Figure 6.1. Modèle de réseau pour les mélanges de n_1 moles d'une espèce chimique 1 et de n_2 moles d'une espèce 2.

Le dénombrement des états possibles conduit à :

$$\Delta S_{mel} = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (6.3)$$

Les fractions molaires des constituants, x_1 et x_2 , apparaissent explicitement dans cette équation :

$$\Delta S_{mel} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6.4)$$

Comme x_1 et x_2 sont compris entre 0 et 1, ΔS_{mel} est une quantité positive. Par conséquent, la solution idéale est caractérisée par :

$$\Delta G_{mel} = -T \Delta S_{mel} < 0 \quad (6.5)$$

6.1.1.2. Les solutions athermiques de polymères

Conservons l'hypothèse d'un mélange athermique ($\Delta H_{mel} = 0$), mais en se plaçant dans le cas d'un mélange solvant 1 - polymère 2. Le calcul de ΔS_{mel} se déduit, comme précédemment, du dénombrement des arrangements possibles dans un réseau comportant $N_A(n_1 + xn_2)$ sites pour héberger les n_1 moles de solvant et les n_2 moles de polymère, comportant chacune x motifs de répétition de volume individuel v_2^0 supposé identique à celui, v_1^0 , d'une molécule de solvant (FIG. 6.2).

Le calcul conduit à :

$$\Delta S_{mel} = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) \quad (6.6)$$

équation identique à l'équation (6.3) pour $x = 1$ et dans laquelle apparaissent les fractions volumiques :

$$\phi_1 = \frac{n_1 v_1^0}{n_1 v_1^0 + xn_2 v_2^0} \quad \text{et} \quad \phi_2 = 1 - \phi_1 = \frac{xn_2 v_2^0}{n_1 v_1^0 + xn_2 v_2^0} \quad (6.7)$$

avec :

$$v = n_1 v_1^0 + xn_2 v_2^0 \quad (6.8)$$

v est effectivement la somme des volumes $n_1 v_1^0$ et $xn_2 v_2^0$ occupés respectivement par les molécules 1 et 2 si l'on suppose que le mélange se fait sans modification du volume des composants.

Il vient :

$$\Delta S_{mel} = -R (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (6.9)$$

L'équation (6.9) appelle deux conclusions :

- une solution athermique de polymère est caractérisée par : $\Delta G_{mel} = -T \Delta S_{mel} < 0$;
- une solution athermique de polymère n'est pas une solution idéale. Son écart à l'idéalité résulte de la longueur et de la connectivité des chaînes polymères.

Ce dernier point, qui fait que deux unités monomères consécutives occupent deux positions adjacentes sur le réseau (FIG. 6.2), réduit considérablement l'entropie du mélange polymère 1-molécule 2 par rapport à celle du mélange de deux petites molécules 1 et 2.

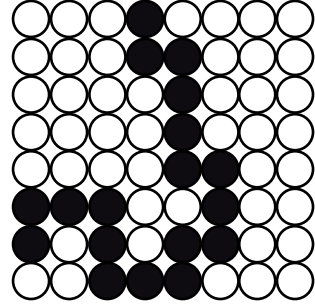


Figure 6.2. Modèle de réseau pour une chaîne de polymère 2 (en noir) dans un solvant 1.

6.1.1.3. Les solutions « réelles » de petites molécules

Les modèles ci-dessus ne sont représentatifs de la réalité que pour un nombre très limité de paires 1-2. Dans la plupart des cas, les énergies d'interaction u_{11} , u_{22}

et u_{12} ne sont pas identiques et, par conséquent, l'enthalpie libre de mélange n'est pas nulle.

Dans le cas de petites molécules, le modèle statistique de Bragg-Williams¹, initialement proposé pour des alliages métalliques, conduit à une expression simple de ΔG_{mel} . Ce modèle postule que l'énergie totale du système est, en première approximation, la somme des énergies d'interaction de toutes les paires de molécules voisines, dont le nombre est respectivement n_{11} , n_{22} et n_{12} pour les paires 1-1, 2-2 et 1-2 :

$$U = N_A (n_{11}u_{11} + n_{22}u_{22} + n_{12}u_{12}) \quad (6.10)$$

Si la symétrie du réseau est telle que chaque site possède z proches voisins, le calcul aboutit à :

$$\Delta H_{mel} = \frac{zwn_1n_2}{2(n_1 + n_2)} = \frac{(n_1 + n_2)}{2} z x_1 x_2 w \quad (6.11)$$

avec :

$$w = N_A (2u_{12} - u_{11} - u_{22}) \quad (6.12)$$

Le modèle suppose que les interactions sont suffisamment faibles pour que les molécules soient distribuées au hasard dans le réseau, comme dans la solution idéale. Ainsi, l'expression (6.3) reste valable pour ΔS_{mel} , et ΔG_{mel} prend la forme :

$$\Delta G_{mel} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \frac{(n_1 + n_2)}{2} z x_1 x_2 w \quad (6.13)$$

Si $w = 0$, on retrouve évidemment le comportement idéal.

Dans le cas où w est négatif, le critère $\Delta G_{mel} < 0$ est nécessairement satisfait, puisque les deux termes du second membre sont négatifs. C'est la situation (voir équation (6.12)) où les molécules 1 et 2 s'attirent et donc tendent à avoir pour proches voisines des molécules antagonistes, ce qui entraîne une alternance 1-2-1-2-1...

Au contraire, la situation où w est positif traduit le cas où les molécules 1 et 2 sont moins fortement attirées entre elles que les molécules identiques. La valeur, positive ou négative, prise par ΔG_{mel} est alors le résultat de la compétition entre les effets antagonistes du terme entropique (< 0) et du terme enthalpique (> 0). Si w est suffisamment grand pour que le dernier terme l'emporte, la situation d'équilibre du mélange sera une ségrégation avec des domaines riches en espèce 1 et des domaines riches en espèce 2.

¹ Sir William Lawrence Bragg (1890-1971), physicien australien, s'est rendu célèbre par ses travaux réalisés au Royaume-Uni avec son père, Sir William Henry Bragg (1862-1942) sur la diffraction des rayons X par les cristaux et pour la loi qui porte leur nom (voir chapitre 9). En 1915, le prix Nobel de physique fut décerné conjointement à Lawrence et Henry Bragg, faisant ainsi de Lawrence le plus jeune récipiendaire de tous les temps.

Evan James Williams (1903-1945), brillant chercheur gallois, prépara à Manchester, sous la direction de Sir William Lawrence Bragg, un doctorat consacré à la modélisation des équilibres de phases dans les alliages métalliques.

Il faut noter que, dans le cas où w est négatif, le modèle de Bragg-Williams conduit à une expression équivalente à celle donnée très antérieurement par Hildebrand² dans son modèle de solutions « régulières » :

$$\Delta G_{mel} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + v\phi_1\phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.14)$$

δ_1 et δ_2 sont les paramètres de solubilité de Hildebrand des molécules 1 et 2.

On définit également la densité d'énergie cohésive, qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour détruire toutes les interactions intermoléculaires dans l'unité de volume du matériau. Les paramètres δ_1 et δ_2 sont alors reliés aux densités d'énergie cohésive des espèces 1 et 2 par les relations suivantes :

$$\delta_1 = \left(\frac{u_{11}z}{2v_1^0} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_2 = \left(\frac{u_{22}z}{2v_2^0} \right)^{1/2} \quad (6.15)$$

Comme précédemment, z est le nombre de premiers voisins d'une molécule donnée, et u_{11} et u_{22} sont les énergies d'interaction entre respectivement deux molécules de l'espèce 1 et deux molécules de l'espèce 2. Pour des molécules en phase liquide, elles se déduisent des chaleurs latentes de vaporisation des molécules 1 et 2.

Les paramètres de solubilité définis par l'équation (6.15) ont pour dimension $\left(\frac{\text{FL}}{\text{L}^3} \right)^{1/2}$, autrement dit la racine carrée d'une pression. Ils présentent, sur l'ensemble des solvants organiques, des valeurs comprises entre 5 et 30 MPa^{1/2}. Ces grandeurs seront discutées plus en détail paragraphe 6.1.2.4.

En reprenant l'hypothèse $v_1^0 = v_2^0$ des paragraphes 6.1.1.1 et 6.1.1.2, l'équation (6.14) s'écrit :

$$\Delta G_{mel} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + vx_1x_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.16)$$

Ainsi, le comportement idéal, correspondant à $w = 0$ dans le modèle de Bragg-Williams, se traduit dans le modèle d'Hildebrand par une égalité des paramètres de solubilité des espèces 1 et 2. La situation de ségrégation des espèces, prévue dans le modèle de Bragg-Williams, correspond à :

$$|\delta_1 - \delta_2| \geq 3 \text{ MPa}^{1/2} \quad (6.17)$$

Il ressort clairement des équations (6.13) et (6.16) que des solutions diluées d'une espèce 2 dans une espèce 1 tendent nécessairement vers un comportement idéal, puisque le terme énergétique, qui est la cause de la déviation à l'idéalité, varie comme x_2 qui, dans ce cas, tend vers zéro.

6.1.1.4. Les solutions « réelles » de polymère

L'hypothèse du paragraphe précédent, selon laquelle l'enthalpie libre de mélange d'une solution réelle de petites molécules est obtenue en ajoutant un terme enthalpique à la contribution entropique de la solution idéale, n'est pas acceptable lorsque le constituant 2 est un polymère. L'existence d'interactions, certes

² Joël H. Hildebrand (1881-1983), thermodynamicien américain, fit l'essentiel de sa carrière à l'université de Californie. Après sa retraite en 1952, il y poursuivit ses activités d'enseignant pratiquement jusqu'à sa mort.

faibles, mais nombreuses en raison de la connectivité de la chaîne 2, favorise notablement certaines configurations et entraîne une modification de l'entropie de mélange par rapport au cas athermique.

Pour pallier cette difficulté, on écrit :

$$\Delta G_{mel} = RT (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) + \Delta G_{12} \quad (6.18)$$

où ΔG_{12} désigne le produit de Δg_{12} , variation d'énergie libre accompagnant l'apparition de N_A contacts 1-2, par le nombre de contacts, $zn_1\varphi_2$.

L'entropie et l'enthalpie de mélange se déduisent de l'expression de ΔG_{mel} :

$$\Delta S_{mel} = -R (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) - zn_1\varphi_2 \frac{\partial (\Delta g_{12})}{\partial T} \quad (6.19)$$

$$\Delta H_{mel} = \Delta G_{mel} + T \Delta S_{mel} = zn_1\varphi_2 \left[\Delta g_{12} - T \frac{\partial (\Delta g_{12})}{\partial T} \right] \quad (6.20)$$

Malheureusement, les équations (6.19) et (6.20) n'offrent en pratique qu'un intérêt limité, car les valeurs de Δg_{12} et $\frac{\partial (\Delta g_{12})}{\partial T}$ ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est pourquoi il est habituel d'adopter pour ΔG_{mel} l'expression dite de Flory-Huggins³ :

$$\Delta G_{mel} = RT (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) + RT n_1 \varphi_2 \chi_{12} \quad (6.21)$$

χ_{12} est le coefficient d'interaction de Flory entre le solvant et le polymère.

En dépit d'une analogie dans la forme entre l'équation (6.21) et les équations (6.13) et (6.16) relatives aux solutions de petites molécules, w et χ_{12} n'ont pas exactement la même signification physique : alors que w marque l'écart à l'idéalité dû aux contributions enthalpiques, χ_{12} traduit à la fois des déviations enthalpiques et entropiques par rapport à la solution athermique. Ainsi :

$$\chi_{12} = \chi_S + \chi_H \quad (6.22)$$

où le terme entropique χ_S est une constante et le terme enthalpique χ_H est inversement proportionnel à la température. Par conséquent, la valeur de χ_{12} ne peut pas (en principe) être déduite de simples mesures calorimétriques, contrairement à w dans l'équation (6.13).

6.1.2. Potentiels chimiques et équilibres de phases

6.1.2.1. Expression des potentiels chimiques

Par définition, $\Delta\mu_1$, différence entre le potentiel chimique du solvant dans le mélange polymère-solvant et le potentiel chimique du solvant pur, μ_1^0 , s'obtient en dérivant l'énergie libre de mélange (expression (6.21)) par rapport au nombre de moles de solvant :

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial \Delta G_{mel}}{\partial n_1} = RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_2^2 \right] \quad (6.23)$$

³ Maurice L. Huggins (1897-1981), chercheur américain, développa la théorie des solutions macromoléculaires tout à fait indépendamment de P. Flory. Leurs résultats concordants parurent à quelques mois d'intervalle (mai et août 1941), avec l'antériorité pour Huggins, bien que l'on parle toujours de théorie de Flory-Huggins et non de Huggins-Flory.

Dans cette expression, x est défini comme le rapport v_2^0/v_1^0 . Il est proportionnel au nombre de motifs de répétition que contient la chaîne polymère.

De la même façon, $\Delta\mu_2$, relatif au polymère, est donné par :

$$\Delta\mu_2 = \frac{\partial \Delta G_{mel}}{\partial n_2} = RT [\ln \varphi_2 + (1-x)\varphi_1 + \chi_{12}x\varphi_1^2] \quad (6.24)$$

6.1.2.2. Présentation qualitative des diagrammes de phases

Les équilibres de phases peuvent être décrits, d'une façon strictement équivalente, en considérant la variation en fonction de φ_2 soit de ΔG_{mel} (FIG. 6.3), soit de $\Delta\mu_1$ (FIG. 6.4). Deux paramètres contrôlent l'allure des courbes :

- la masse molaire de la chaîne polymère, par l'intermédiaire de x ;
- le coefficient d'interaction polymère-solvant χ_{12} (dont on sait déjà qu'il est fonction de la température).

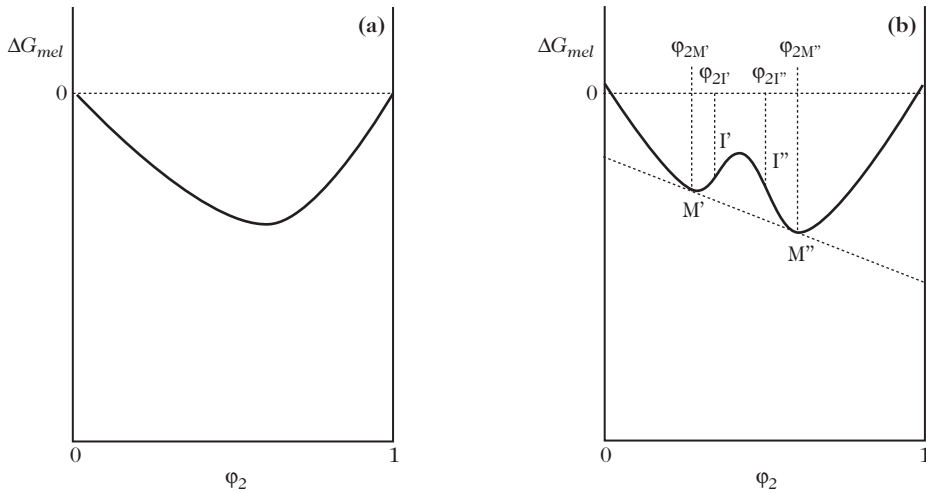


Figure 6.3. Variation de ΔG_{mel} en fonction de la fraction en volume du polymère, φ_2 : (a) dans le cas d'une miscibilité totale entre le polymère et le solvant ; (b) dans le cas d'une miscibilité partielle.

Examinons tout d'abord la FIG. 6.3 d'un point de vue qualitatif. La courbe (a) traduit une situation de miscibilité totale entre le polymère et le solvant. ΔG_{mel} est négatif pour toute composition et la concavité de la courbe est tournée vers le haut. Le solvant est alors qualifié de « bon solvant ». Le système obtenu est constitué d'une phase unique composée du polymère dissous dans le solvant. Le solvant pénètre dans la pelote formée par la chaîne polymère. Il la gonfle et la solubilise.

La courbe (b), au contraire, correspond à une situation de miscibilité partielle. Pour des compositions caractérisées par des fractions en volume inférieures à $\varphi_{2M'}$ ou supérieures à $\varphi_{2M''}$ (minima M' et M''), le système comporte une seule phase homogène. Entre les points d'inflexion I' et I'' , le système obtenu est un système à deux phases, l'une riche en solvant et l'autre riche en polymère. La concavité de ΔG_{mel} tournée vers le bas traduit l'instabilité d'une phase unique. Le solvant est

alors un « mauvais solvant ». Il pénètre peu dans la pelote, qui tend à se séparer du solvant et, à la limite, précipite. Notons que la composition des phases, pour tout point compris entre M' et M'' sur la FIG. 6.3, ne dépend pas de la composition du système de départ. Seules les masses de chaque phase en dépendent.

Enfin, les mélanges de compositions comprises entre $\varphi_{2M'}$ et $\varphi_{2I'}$, et entre $\varphi_{2I''}$ et $\varphi_{2M''}$ ont bien une concavité tournée vers le haut, mais ils peuvent minimiser leur énergie libre en atteignant les compositions stables $\varphi_{2M'}$ et $\varphi_{2M''}$: le mélange homogène est un état métastable.

Les mêmes constatations qualitatives peuvent être faites en considérant l'évolution du potentiel chimique du solvant en fonction de la composition (FIG. 6.4). Les compositions remarquables correspondant aux points I' , M' , M'' et I'' sont à nouveau reportées.

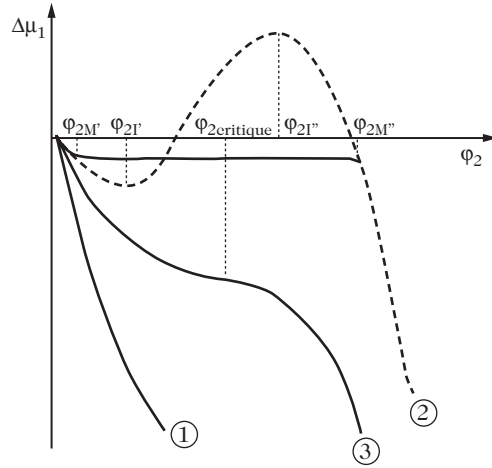


Figure 6.4. Variation de $\Delta\mu_1$ en fonction de la fraction en volume du polymère, φ_2 . Courbe 1 : miscibilité totale. Courbe 2 : miscibilité partielle. Courbe 3 : deux phases de même composition $\varphi_{2,\text{critique}}$.

Une miscibilité totale du polymère et du solvant est traduite par une courbe uniformément décroissante (courbe 1). Le cas d'une miscibilité partielle est illustré par la courbe 2, qui présente un maximum et un minimum : pour des valeurs de φ_2 comprises entre $\varphi_{2M'}$ et $\varphi_{2M''}$ le système à l'équilibre est séparé en deux phases, l'une formée de polymère gonflé de solvant ($\varphi_{2M''}$), l'autre constituée par le solvant ne contenant qu'une faible quantité de polymère ($\varphi_{2M'}$). Les domaines où le mélange homogène ne peut être rencontré que dans un état métastable se situent sur les gammes de composition $\varphi_{2M'}$ à $\varphi_{2I'}$ et $\varphi_{2I''}$ à $\varphi_{2M''}$. La courbe 3 met en évidence le point critique pour lequel la solution se séparerait en deux phases de même composition $\varphi_{2,\text{critique}}$.

6.1.2.3. Approche quantitative

Les FIGS. 6.3 et 6.4 montrent qu'il est possible de définir les conditions critiques soit en annulant les dérivées seconde et troisième de ΔG_{mel} par rapport à n_2 , soit, de façon équivalente, en annulant les dérivées première et seconde de $\Delta\mu_1$ dont l'expression est donnée par la formule (6.23).

Les équations correspondantes sont :

$$-\frac{1}{1 - \varphi_{2,\text{critique}}} + 1 - \frac{1}{x} + 2\varphi_{2,\text{critique}}\chi_{12,\text{critique}} = 0 \quad (6.25)$$

$$-\frac{1}{(1 - \varphi_{2,\text{critique}})^2} + 2\chi_{12,\text{critique}} = 0 \quad (6.26)$$

Leur solution conduit aux expressions :

$$\varphi_{1,\text{critique}} = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{x} + 1} \quad (6.27)$$

$$\varphi_{2,\text{critique}} = 1 - \varphi_{1,\text{critique}} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (6.28)$$

$$\chi_{12,\text{critique}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{x}} \right)^2 \quad (6.29)$$

Lorsque x est très grand, les équations (6.28) et (6.29) se réduisent à :

$$\varphi_{2,\text{critique}} \approx 0 \quad (6.30)$$

$$\chi_{12,\text{critique}} \approx \frac{1}{2} \quad (6.31)$$

La formule (6.29) montre que la valeur du coefficient d'interaction de Flory au point critique dépend de la masse molaire du polymère. Les polymères de petite masse sont plus solubles que les polymères de masse élevée. Pour ces derniers, la valeur du coefficient d'interaction de Flory au point critique tend vers la valeur $\chi_{12,\text{critique}}$ de 0,5. Si la valeur de χ_{12} est inférieure à cette valeur critique, il y a miscibilité totale entre le polymère et le solvant. Le solvant est dans ce cas qualifié de « bon solvant » car les interactions polymère-solvant sont alors plus favorables que les interactions polymère-polymère.

Au contraire, lorsque $\chi_{12} > \chi_{12,\text{critique}}$ la miscibilité est partielle. Le solvant est alors un « mauvais solvant ». Il ne pénètre que peu dans la pelote, qui tend à se séparer du solvant et, à la limite, précipite. Les interactions polymère-polymère l'emportent sur les interactions polymère-solvant.

Comme la solubilité, le coefficient χ_{12} dépend de la température T par l'intermédiaire de sa composante enthalpique (équation (6.22)). Flory a proposé d'écrire χ_S et χ_H sous la forme :

$$\chi_S = \frac{1}{2} - \psi_{12} \quad (6.32)$$

$$\chi_H = \frac{1}{2} + \psi_{12} \frac{\Theta}{T} \quad (6.33)$$

ψ_{12} est une quantité indépendante de la température et Θ est la température de Flory. Le solvant Θ défini par Flory est précisément celui pour lequel T est égal à Θ . À la température critique T_c , la relation suivante est satisfaite :

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\Theta} \left[1 + \frac{1}{\psi_{12}} \left(\chi_{12,\text{critique}} - \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{\Theta} \left[1 + \frac{1}{\psi_{12}} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (6.34)$$

Ainsi, la température Θ de Flory est définie comme la température critique d'un polymère de x infini, donc de masse molaire M_2 infinie. En supposant que l'on dispose d'échantillons de faible indice de polymolécularité, la température Θ est déterminée aisément, pour un couple polymère-solvant donné, en reportant l'inverse de la température maximale de séparation de phase, $1/T_c$, en fonction de $\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x}$ (ou de $\frac{1}{\sqrt{M_2}} + \frac{1}{2M_2}$) : les valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente

des droites ainsi obtenues fournissent respectivement Θ et Ψ_{12} . La FIG. 6.5, relative aux couples polyéthylène-diphényléter et polystyrène-cyclohexane, montre l'existence de températures Θ de 161 °C et de 27 °C, respectivement.

Les conditions Θ sont celles où les interactions polymère-polymère sont exactement équilibrées par les interactions polymère-solvant. La pelote de polymère présente alors des dimensions non perturbées par la présence du solvant. Ainsi, l'équation (5.10), relative à une chaîne isolée sous vide, s'applique parfaitement à une pelote dans un solvant Θ .

Avant d'en terminer avec les diagrammes de phases, remarquons que la composition des phases à l'équilibre s'obtient en égalisant les potentiels chimiques d'une espèce donnée dans les deux phases, repérées par les exposants ' et ''.

D'après les équations (6.23) et (6.24), nous disposons donc de deux relations indépendantes pour calculer les inconnues φ_2' et φ_2'' :

$$\begin{aligned} \ln(1 - \varphi_2') + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2' + \chi_{12} \varphi_2'^2 &= \\ \ln(1 - \varphi_2'') + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2'' + \chi_{12} \varphi_2''^2 &\quad (6.35) \\ \frac{1}{x} \ln \varphi_2' - \left(1 - \frac{1}{x}\right) (1 - \varphi_2') &= \\ + \chi_{12} (1 - \varphi_2')^2 = \frac{1}{x} \ln \varphi_2'' - \left(1 - \frac{1}{x}\right) & \\ \times (1 - \varphi_2'') + \chi_{12} (1 - \varphi_2'')^2 &\quad (6.36) \end{aligned}$$

La FIG. 6.6 montre les diagrammes de phases obtenus à partir des équations précédentes et tracés sous la forme de la variation de χ_{12} en fonction de φ_2 pour des solutions de polymères isomoléculaires correspondant aux valeurs de x indiquées. Elle illustre la décroissance de $\chi_{12,\text{critique}}$ avec la masse molaire du

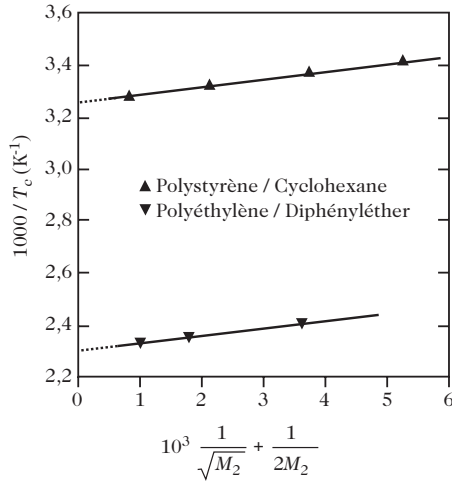


Figure 6.5. Détermination des températures Θ pour les couples polyéthylène-diphényléter et polystyrène-cyclohexane. D'après [1].

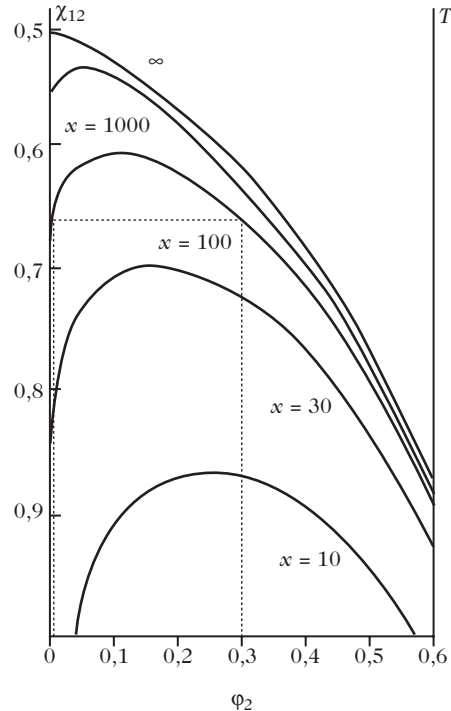


Figure 6.6. Diagrammes de phases tracés sous la forme de la variation de χ_{12} en fonction de φ_2 pour des solutions de polymères isomoléculaires correspondant aux valeurs de x indiquées.

polymère (formule (6.29)) et sa valeur limite de 0,5 (formule (6.31)) pour les macromolécules de masse infinie. À titre d'exemple, supposons que le couple polymère-solvant soit caractérisé par un coefficient χ_{12} de 0,65. Le polymère correspondant à $x = 30$ est entièrement miscible dans le solvant. En revanche, le polymère avec $x = 100$ se sépare en deux phases dont l'une est constituée de solvant pratiquement pur.

6.1.2.4. Utilisation des paramètres de solubilité

Pour introduire dans les raisonnements précédents la notion de paramètre de solubilité, il suffit d'identifier le terme enthalpique de l'équation (6.14) avec la contribution enthalpique du ΔG_{mel} de la solution réelle de polymère (équations (6.21) et (6.22)) :

$$v\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 = RTn_1\phi_2\chi_H \quad (6.37)$$

On en déduit l'expression de χ_H :

$$\chi_H = v(\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (6.38)$$

Et celle de χ_{12} :

$$\chi_{12} = \frac{v_1^0}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \frac{1}{2} - \psi_{12} \quad (6.39)$$

La séparation de phases et la qualité du solvant peuvent alors être décrites en termes de différence critique des paramètres de solubilité en remplaçant dans l'équation (6.39) χ_{12} par sa valeur critique donnée par l'équation (6.29) :

$$(\delta_1 - \delta_2)_{\text{critique}}^2 = \frac{RT_c}{v_1^0} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} + \psi_{12} \right) \quad (6.40)$$

Entre autres résultats, cette équation montre que plus l'écart entre les paramètres de solubilité du solvant et du polymère est élevé, plus la température critique T_c est élevée. En revanche, un bon solvant présente un paramètre de solubilité très voisin de celui du polymère.

En pratique, les paramètres de solubilité offrent l'intérêt d'être disponibles dans les tables de constantes, pour de très nombreux solvants et certains polymères, ou de pouvoir être évalués par les méthodes d'additivité de contributions de groupes atomiques.

Nous avons vu (équation (6.15)) que le paramètre de solubilité δ est directement relié à la densité d'énergie cohésive, e_{coh} , qui représente l'énergie à fournir pour détruire toutes les interactions intermoléculaires dans l'unité de volume de l'échantillon, autrement dit l'enthalpie de vaporisation dans le cas d'un liquide :

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{v}} \quad (6.41)$$

La notion d'additivité de contributions de groupes pour le calcul de δ est aisée à expliciter dans le cas des alcanes linéaires $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, pour lesquels il a été montré que l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et le volume molaire v_{mol} varient linéairement en fonction du nombre de CH_2 , et peuvent être écrits comme la

somme des contributions des groupes CH₃ et CH₂ sous la forme :

$$\Delta H_{vap} = 2\Delta H_{vap}(\text{CH}_3) + n\Delta H_{vap}(\text{CH}_2) \quad (6.42)$$

$$v_{mol} = 2v_{mol}(\text{CH}_3) + nv_{mol}(\text{CH}_2) \quad (6.43)$$

Dans ces conditions, le paramètre de solubilité est calculé par la relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap}}{v_{mol}}} = \frac{\sqrt{2\Delta H_{vap}(\text{CH}_3) + n\Delta H_{vap}(\text{CH}_2)}}{\sqrt{2v_{mol}(\text{CH}_3) + nv_{mol}(\text{CH}_2)}} \quad (6.44)$$

Ainsi, sachant que les valeurs tabulées sont $\Delta H_{vap}(\text{CH}_3) = 4,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{vap}(\text{CH}_2) = 4,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $v_{mol}(\text{CH}_3) = 33,5 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et $v_{mol}(\text{CH}_2) = 16,1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, l'application de l'équation (6.44) au *n*-pentane conduit à $\delta = 14,5 \text{ MPa}^{1/2}$.

L'extension de la notion d'additivité des contributions de groupe à des molécules n'appartenant pas à une même série homologue, mais portant des groupes fonctionnels variés a fait l'objet de nombreuses tables, dont les plus connues sont celles de Small (1953), Van Krevelen (1965), Fedors (1974) et Hoy (1985). Ainsi, en utilisant les constantes d'attraction molaires de groupe $G(i)$, le paramètre de solubilité d'une molécule de masse molaire M et de masse volumique ρ peut être calculé en utilisant la relation :

$$\delta = \frac{\rho}{M} \sum_i G(i) \quad (6.45)$$

Par exemple, dans le cas de la butanone CH₃-CH₂-CO-CH₃, de masse volumique $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$ et de masse molaire 72 g.mol^{-1} , les valeurs de $G(i)$ à prendre en compte selon les tables de Small sont : $G(\text{CH}_3) = 437,5 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$, $G(\text{CH}_2) = 272 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$ et $G(\text{CO}) = 562 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$. Il en résulte : $\delta = 19,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

L'équation (6.45) peut également être appliquée aux polymères en prenant en compte leur unité de répétition, aussi bien pour $\sum_i G(i)$ que pour $M = M_0$. Par exemple, dans le cas du polystyrène : $\rho = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$, $M_0 = 104 \text{ g.mol}^{-1}$, $G(\text{CH}_2) = 272 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$, $G(\text{CH}) = 57 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$ et $G(\text{phényl}) = 1\,503 \text{ J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$, et le calcul conduit à $\delta = 18,5 \text{ MPa}^{1/2}$.

L'application de l'équation (6.17) aux valeurs de paramètres de solubilité calculés ci-dessus permet de prédire que la butanone est un bon solvant du polystyrène et le *n*-pentane un non-solvant, en accord avec les observations expérimentales.

Il est cependant évident que le traitement fondé sur les constantes d'attraction molaires de groupe présente un caractère fortement empirique, en particulier dans le cas des espèces polaires, et qu'il ignore totalement l'influence d'éventuelles liaisons hydrogène entre les composants. Pour donner un sens physique plus marqué aux calculs de paramètres de solubilité, Hansen (1967) a proposé de décomposer l'énergie cohésive, E_{coh} , en une somme de trois contributions :

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (6.46)$$

E_d représente les forces de dispersion qui proviennent des oscillations de charges dans l'état fondamental de la molécule et se traduisent par l'apparition de dipôles temporaires capables d'interagir avec les dipôles des molécules voisines.

E_p est l'énergie d'interaction entre dipôles permanents portés par des molécules différentes.

E_h est l'énergie due aux liaisons hydrogène intermoléculaires.

Dans ces conditions, le paramètre de solubilité peut être lui aussi décomposé en trois termes (dispersion, interactions polaires et liaisons hydrogène) :

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (6.47)$$

où δ_d , δ_p et δ_h sont les paramètres de solubilité associés respectivement à chacune des contributions E_d , E_p et E_h .

Le tableau 6.1 donne, à titre d'exemple, les valeurs de δ_d , δ_p et δ_h trouvées dans les tables pour le *n*-pentane, la butanone et le polystyrène. Logiquement, le pentane présente des composantes polaires et de liaison hydrogène égales à zéro. Le polystyrène présente des valeurs très faibles de δ_h et surtout de δ_p . En revanche, en raison de la présence de la fonction cétone C=O, la butanone a une polarité et une aptitude à former des liaisons hydrogène très marquées. Les valeurs résultantes de δ sont, sur les exemples choisis, en bon accord avec celles déterminées précédemment.

Composé	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ (MPa ^{1/2})
<i>n</i> -pentane	14,5	0	0	14,5
butanone	16,0	9,0	5,1	19,1
polystyrène	18,4	1,0	3,3	18,7

Tableau 6.1. Paramètres de solubilité de Hansen pour le *n*-pentane, la butanone et le polystyrène.

En fait, les trois composantes de δ n'ont été déterminées de façon précise, jusqu'à présent, que pour un nombre limité de polymères. La détermination de δ_p et δ_h est, en effet, particulièrement délicate. En revanche, il existe un nombre de données suffisantes pour estimer le paramètre δ_d à partir soit des contributions à l'énergie de cohésion de chacun des groupements figurant dans la formule chimique du polymère, soit des indices de connectivité définis par Bicerano (1993). Ces dernières approches, plus complètes et applicables en principe à un grand nombre de polymères, comportent malgré tout de larges imprécisions.

Dans le cadre de l'approche de Hansen, la solubilité d'un polymère dans différents solvants est déterminée sous la forme d'un volume de solubilité qui est un ellipsoïde (FIG. 6.7). Le polymère est prédit miscible avec les solvants qui se positionnent à l'intérieur de ce volume et immiscible avec ceux se trouvant à l'extérieur. Il a été montré que

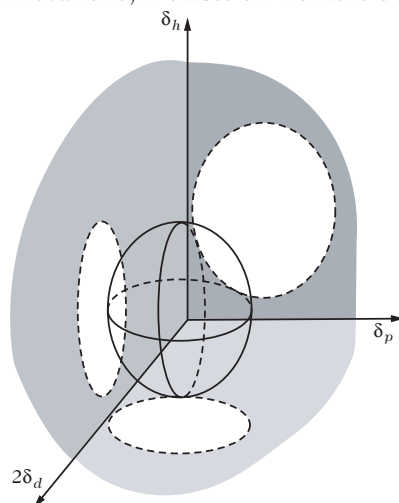


Figure 6.7. Représentation schématique du volume de solubilité de Hansen.

la forme de ce volume peut se rapprocher de celle d'une sphère, à condition de reporter sur l'axe des abscisses, non plus δ_d , mais $2\delta_d$ pour tenir compte du fait que la gamme de variation de δ_d d'un composé à l'autre est approximativement deux fois plus faible que celle de δ_p ou δ_h .

La prédiction peut être étendue au cas de mélanges de solvants par une combinaison des valeurs des composantes de chaque solvant en tenant compte de leurs fractions volumiques. Ainsi, pour un mélange de *n*-pentane et de butanone, de fraction volumique en butanone 0,7, on aurait :

$\delta_d^{mel} = 0,7 \times 16 + 0,2 \times 14,5 = 15,55$, $\delta_p^{mel} = 0,7 \times 9 = 6,3$ et $\delta_h^{mel} = 0,7 \times 5,1 = 3,6$, soit $\delta^{mel} = 17,2$. Ce mélange constituerait donc un solvant du polystyrène, ce qui a été vérifié dans le cas d'une solution de fraction massique en polymère égale à 0,1.

6.2. Mesures de pression osmotique

Nous avons vu dans le paragraphe 6.1.2 que les potentiels chimiques du solvant et du polymère influencent directement les équilibres de phases. Une autre application du potentiel chimique est la détermination par osmométrie de la masse molaire et du second coefficient du viriel d'un polymère en solution diluée.

6.2.1. Principe des mesures osmotiques

Considérons la cuve d'osmométrie (FIG. 6.8) constituée de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, dont la taille des pores permet le passage des molécules de solvant d'un compartiment à l'autre et interdit celui des macromolécules.

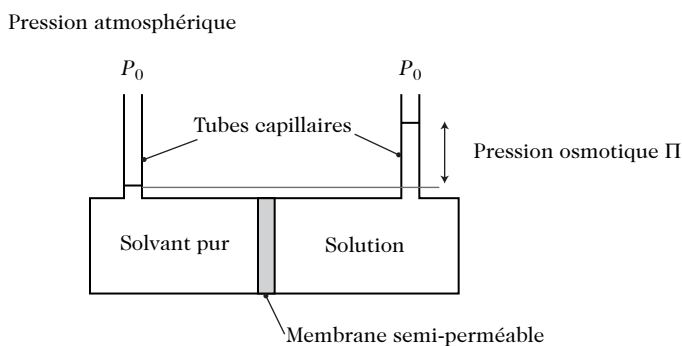


Figure 6.8. Schéma d'une cuve d'osmométrie.

Le premier compartiment contient le solvant pur, le deuxième la solution de polymère dans le solvant. Comme la concentration en polymère ne pourra jamais être la même dans les deux compartiments du fait de la présence de la membrane semi-perméable, les potentiels chimiques du solvant de part et d'autre de la membrane

ne peuvent être égaux. Cette différence de potentiel chimique est à l'origine de l'établissement, au-dessus du compartiment contenant la solution de polymère, d'une pression osmotique Π qui permet de rétablir l'équilibre en termes d'activité du solvant, a_1 , dans les deux compartiments :

$$\Pi v_1^0 = -RT \ln a_1 = -\Delta\mu_1 \quad (6.48)$$

6.2.2. Application aux polymères

Dans le cas des polymères en solution diluée, l'expression de $\Delta\mu_1$ est donnée par l'équation (6.23). À concentration très faible en polymère, c'est-à-dire pour φ_2 très petit, $\ln(1 - \varphi_2)$ peut être développé en série :

$$\ln(1 - \varphi_2) = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2^3}{3} - \dots \quad (6.49)$$

Le potentiel chimique du solvant devient alors, avec une bonne approximation :

$$\Delta\mu_1 \approx -RT \left[\frac{\varphi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \varphi_2^2 + \dots \right] \quad (6.50)$$

et l'expression (6.48) permet d'écrire pour la pression osmotique :

$$\Pi = \frac{RT}{v_1^0} \left[\frac{\varphi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \varphi_2^2 + \dots \right] \quad (6.51)$$

Introduisons la concentration c_2 du polymère, reliée à φ_2 en solution diluée par la relation :

$$\varphi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \approx \frac{x n_2}{n_1} = x v_1^0 \frac{c_2}{M_2} \quad (6.52)$$

L'expression (6.51) devient :

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \frac{\frac{1}{2} - \chi_{12}}{\rho_2^2 v_1^0} c_2 \right] = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 c_2 \right) \quad (6.53)$$

où A_2 le second coefficient du viriel et ρ est la masse volumique du polymère :

$$\rho = M_2 / v_2^0 \quad (6.54)$$

La variation de la pression osmotique réduite ($\Pi/c_2 RT$) en fonction de la concentration c_2 du polymère est donc représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine est l'inverse de la masse molaire du polymère, M_2 , et la pente est le second coefficient du viriel A_2 , proportionnel à $\frac{1}{2} - \chi_{12}$. Pour un solvant pris dans les conditions Θ , la pente est nulle.

Remarquons également que la variation de la pression osmotique réduite est une fonction de $1/M_2$. Ainsi, si l'échantillon n'est pas isomoléculaire, l'application de la formule (3.6), dans laquelle a est ici égal à -1 , montre que les mesures de pression osmotique conduisent à la détermination de la masse molaire moyenne en nombre, \overline{M}_n .

La FIG. 6.9 montre les résultats de mesures d'osmométrie réalisées sur différentes fractions de polyisobutène en solution à 25 °C dans le toluène ou le cyclohexane.

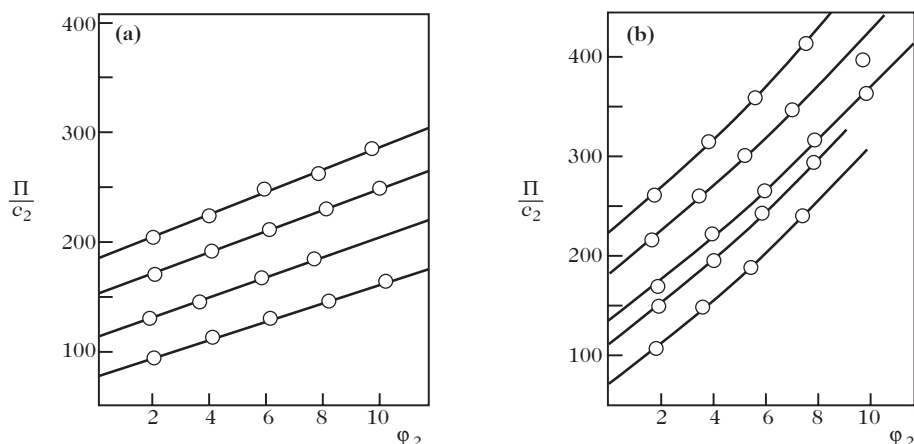


Figure 6.9. Variation de Π/c_2 en fonction de ϕ_2 pour différents échantillons de polyisobutène en solution à 25 °C dans le toluène (a) et le cyclohexane (b). Les échantillons diffèrent les uns des autres par la valeur de \overline{M}_n , mais présentent le même indice de polymolécularité $IP \approx 1,20$.

À faible concentration en polymère, la variation de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration c_2 (ou de la fraction volumique ϕ_2 puisque, conformément à l'équation (6.52), ces deux quantités sont proportionnelles) du polymère est linéaire. Les pentes des droites sont plus élevées dans le cyclohexane que dans le toluène, ce qui montre (formule (6.53)) que χ_{12} est plus petit dans le cyclohexane que dans le toluène, et donc que le cyclohexane est un meilleur solvant pour le polyisobutène que le toluène. La légère courbure observée à plus forte concentration traduit le rôle des termes d'ordre supérieur dans le développement du viriel. De plus, les pentes des différentes droites ne sont pas strictement égales, ce qui montre une certaine dépendance de χ_{12} avec la masse molaire du polymère.

6.3. Apport des techniques d'interaction rayonnement-matière

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique (lumière, rayons X, rayons γ) ou particulaire (électrons, neutrons, rayons α) atteint un atome, les radiations incidentes peuvent être en partie absorbées et provoquer soit une transition électronique, soit une ionisation : ces phénomènes physiques sont à la base de méthodes spectroscopiques d'analyse. L'autre éventualité est celle où le rayonnement incident est simplement « dévié » par l'atome et diffuse suivant un angle θ . Si ce phénomène intervient sans perte d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou de diffusion Rayleigh⁴). C'est cette dernière situation qui nous intéresse et que nous considérerons dans le cas de la diffusion de la lumière, des neutrons et des rayons X. Nous

⁴ John William Strutt, baron Rayleigh (1842-1919), prix Nobel de physique en 1904. Ce physicien anglais réalisa tout d'abord de nombreux travaux en optique et sur les systèmes vibratoires. En 1871, il fournit une explication de la couleur du ciel en la reliant à la diffusion de la lumière par les molécules d'air. Il étendit ensuite ses études à tous les domaines de la physique et de la chimie-physique connus à l'époque. Il découvrit l'argon en 1894, en collaboration avec le chimiste William Ramsey (1852-1916).

verrons comment les deux premières de ces techniques permettent de déterminer la masse molaire et le rayon de giration des chaînes, ainsi que la valeur du second coefficient du viriel, déjà mesuré par osmométrie dans le paragraphe précédent.

6.3.1. Généralités sur les phénomènes de diffusion Rayleigh

Le schéma de principe de la mesure de diffusion d'un rayonnement est représenté sur la FIG. 6.10. Le faisceau incident, de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 , est diffusé par l'échantillon. L'intensité recueillie dans la direction θ , à la distance r de l'échantillon, est i_θ .

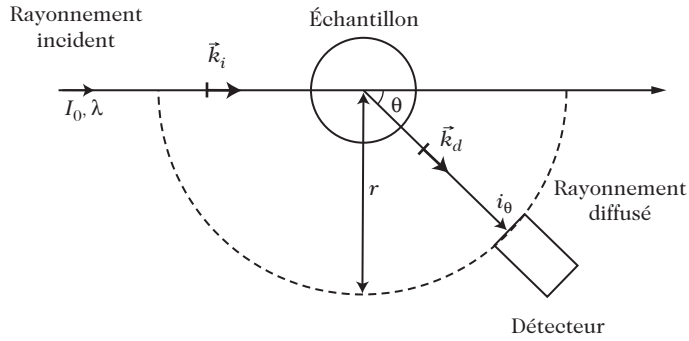


Figure 6.10. Schéma de principe d'une mesure de diffusion élastique.

On définit le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ dont la norme vaut :

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (6.55)$$

et le rapport de Rayleigh, R_θ , relatif à l'angle de diffusion θ par :

$$R_\theta = \frac{i_\theta r^2}{I_0} \quad (6.56)$$

L'addition dans un solvant d'une molécule isotrope, petite devant la longueur d'onde λ , de concentration c_2 et de masse molaire M_2 , s'accompagne d'une variation ΔR_θ du rapport de Rayleigh par rapport au solvant seul :

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} B \frac{c_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2} \quad (6.57)$$

Dans cette équation, N_A est le nombre d'Avogadro et B est un facteur de contraste dont l'expression dépend de la nature du rayonnement.

Dans le cas de la diffusion de la lumière (λ de 400 à 800 nm), le contraste est dû à la différence d'indices de réfraction du solvant et de la solution, et B vaut :

$$B = n_1^2 \left(\frac{dn}{dc_2} \right)^2 \quad (6.58)$$

En diffusion des rayons X (λ de 0,1 à 0,3 nm), les densités électroniques du solvant et du soluté, respectivement ρ_1^e et ρ_2^e , constituent le facteur de contraste, et B est de la forme :

$$B = C^{ste} (\rho_1^e - \rho_2^e)^2 \quad (6.59)$$

Enfin, en diffusion des neutrons (λ de 0,1 à 1 nm), B dépend des longueurs de diffusion cohérente, b_1 et b_2 , relatives au solvant et au soluté, et B est de la forme :

$$B = C^{ste} \left[b_1 \left(\frac{v_2}{v_1} \right) - b_2 \right]^2 \quad (6.60)$$

6.3.2. Diffusion par une solution de polymère

Si nous considérons non plus une molécule de petite taille par rapport à la longueur d'onde du rayonnement, mais un polymère de dimension comparable à λ , des phénomènes d'interférence se produisent et diminuent l'intensité diffusée. On observe alors une variation du rapport de Rayleigh, $\Delta R_{\theta, obs}$, différente de celle que l'on aurait en l'absence d'interférences, $\Delta R_{\theta, sans\ interf}$. On définit alors le rapport :

$$P(\theta) = \frac{\Delta R_{\theta, obs}}{\Delta R_{\theta, sans\ interf}} \quad (6.61)$$

La valeur de ce rapport dépend de θ , de la taille et de la forme de la macromolécule. En remplaçant $\Delta R_{\theta, sans\ interf}$ par son expression donnée par l'équation (6.57), il vient :

$$\Delta R_{\theta, obs} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} B \frac{c_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2} P(\theta) \quad (6.62)$$

Dans le cas particulier de pelotes statistiques, Debye⁵ a établi la relation :

$$P(\theta) = \frac{2}{(q^2 \langle S^2 \rangle)^2} \left(q^2 \langle S^2 \rangle - 1 + e^{-q^2 \langle S^2 \rangle} \right) \quad (6.63)$$

q et S étant respectivement l'intensité du vecteur de diffusion défini par l'équation (6.55) et le rayon de giration de la pelote.

Pour $q \langle S^2 \rangle^{1/2} < 1$, Guinier⁶ a montré que $P(\theta)$ ne dépend pas de la forme des macromolécules, mais seulement de leur taille selon la relation approchée :

$$P(\theta) = 1 - \frac{q^2 \langle S^2 \rangle}{3} \quad (6.64)$$

⁵ Peter J.W. Debye (1884-1966), physicien et chimiste d'origine néerlandaise, reçut en 1936 le prix Nobel de chimie pour l'utilisation de la diffraction des rayons X pour la détermination des moments dipolaires moléculaires dans les gaz. Installé à Cornell University (États-Unis) à partir de 1938, il utilisa les techniques de diffusion de la lumière (dérivées de ses travaux sur la diffraction des rayons X) pour déterminer la taille et la masse molaire des polymères.

⁶ André Guinier (1911-2000), physicien français, fut le pionnier de la diffraction des rayons X aux très faibles angles.

Sous la condition de Guinier, on peut remarquer (en considérant le développement en série au premier ordre) que :

$$1 - \frac{q^2 \langle S^2 \rangle}{3} \approx \frac{1}{1 + \frac{q^2 \langle S^2 \rangle}{3}} \quad (6.65)$$

Donc :

$$P^{-1}(\theta) = \frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{q^2 \langle S^2 \rangle}{3} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \langle S^2 \rangle \quad (6.66)$$

En reprenant la formule (6.62) et en ne prenant en compte que le second coefficient du viriel, il vient :

$$\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{\theta, obs}} = \left(\frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 \right) \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \langle S^2 \rangle \right) \quad (6.67)$$

Ainsi, la quantité $\Delta R_{\theta, obs}$, accessible expérimentalement à différents angles θ et différentes concentrations c_2 de la solution, est reliée à trois inconnues utiles à déterminer : la masse molaire du polymère M_2 , le rayon de giration de la pelote macromoléculaire $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ et le second coefficient du viriel A_2 .

6.3.3. Vérification expérimentale de la condition de Guinier

Comme nous venons de le voir, l'équation (6.67) n'est valide que si la condition de Guinier $q \langle S^2 \rangle^{1/2} < 1$ est satisfaite. Avant d'aller plus loin, il importe donc de tester cette condition pour les valeurs usuelles des paramètres expérimentaux liés aux différentes techniques de diffusion. Le tableau 6.2 résume les résultats du calcul dans le cas d'un polymère de rayon de giration $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 20$ nm. Il apparaît que les mesures de diffusion de la lumière, en raison de la valeur élevée de λ , interviennent en régime de Guinier, même à grand angle de diffusion θ . Les mesures de diffusion des neutrons se placent aussi en régime de Guinier, à condition qu'elles soient réalisées aux tout petits angles (inférieurs à $0,2^\circ$). Il découle seulement de cette particularité que la distance r entre l'échantillon et le détecteur doit être très grande (typiquement quelques dizaines de mètres) pour qu'une valeur significative de $\Delta R_{\theta, obs}$ soit obtenue. Nous verrons dans le chapitre suivant l'intérêt de la diffusion des neutrons aux petits angles (que les Anglo-Saxons appellent

Technique de diffusion	λ (nm)	θ (°)	$q \langle S^2 \rangle^{1/2}$
Diffusion de la lumière	500	30	0,13
Diffusion de la lumière	500	150	0,49
Diffusion des neutrons (SANS)	1	0,5	1,10
Diffusion des neutrons (SANS)	1	0,2	0,44
Diffusion des rayons X (SAXS)	0,3	0,5	3,66
Diffusion des rayons X (SAXS)	0,3	0,2	1,46

Tableau 6.2. Test de la condition de Guinier dans le cas d'une pelote macromoléculaire d'un rayon de giration de 20 nm.

SANS, *Small Angle Neutron Scattering*) pour la caractérisation des polymères en masse. En revanche, le domaine de Guinier n'est pas accessible par diffusion des rayons X, même aux petits angles (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering*), si bien qu'une modélisation plus raffinée que celle conduisant à l'équation (6.67) est alors indispensable pour exploiter les données expérimentales.

6.3.4. Diagramme de Zimm

L'équation (6.67) prend deux formes particulièrement simples lorsque la concentration en soluté c_2 ou lorsque l'angle de diffusion tendent vers zéro :

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left[\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{\theta, obs}} \right] = \frac{1}{M_2} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \langle S^2 \rangle \right) \quad (6.68)$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left[\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{\theta, obs}} \right] = \frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 \quad (6.69)$$

Ces expressions permettent respectivement la détermination de M_2 et $\langle S^2 \rangle$, et celle de M_2 et A_2 .

D'un point de vue pratique, Zimm⁷ a proposé d'exploiter l'ensemble des données expérimentales à partir d'un diagramme unique, sur lequel $\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2 (1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{\theta, obs}}$ est reporté en fonction de $\sin^2(\theta/2) + 100 c_2$ (le facteur 100 sert à donner des ordres de grandeur comparables au terme angulaire et au terme de concentration lorsque c_2 est exprimée en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, et donc à répartir harmonieusement tous les points expérimentaux sur le diagramme). La détermination de M_2 , $\langle S^2 \rangle$ et A_2 résulte alors d'une double extrapolation à concentration nulle et à angle nul.

La FIG. 6.11 montre le diagramme de Zimm construit, à partir de mesures de diffusion de la lumière, pour un polyéthylène de masse $299 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ en solution dans l' α -chloronaphtalène à 135°C . Sur cet exemple, $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ et A_2 valent respectivement 32 nm et environ $10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-2} \cdot \text{mol}$.

6.3.5. Relation entre la qualité du solvant et le rayon de giration de la pelote

La détermination du rayon de giration des pelotes, $\langle S^2 \rangle^{1/2}$, par diffusion de la lumière ou des neutrons permet de préciser l'influence qu'ont les interactions polymère-solvant sur la taille des chaînes et de comparer le comportement d'une chaîne en solution diluée dans un solvant à celui d'une chaîne isolée dans le vide. Les comparaisons peuvent être faites indifféremment en termes de $\langle S^2 \rangle$ ou de $\langle R^2 \rangle$, puisque ces deux grandeurs sont liées entre elles par un coefficient 1/6 (équation (5.5)). Les deux résultats importants sont les suivants.

1) Lorsqu'une macromolécule est placée en solution diluée dans les conditions Θ , la pelote de polymère présente des dimensions non perturbées : le carré de sa

⁷ Bruno H. Zimm (1920-2005), physico-chimiste américain, proposa en 1948 la construction appelée depuis diagramme de Zimm (*Zimm plot*) pour traiter les données expérimentales de diffusion de la lumière par les solutions de polymère. Ses travaux ultérieurs le conduisirent à proposer une théorie de la viscoélasticité des polymères en solution et à s'intéresser, au sein de l'Université de Californie à San Diego, aux propriétés physiques et chimiques fondamentales de l'ADN.

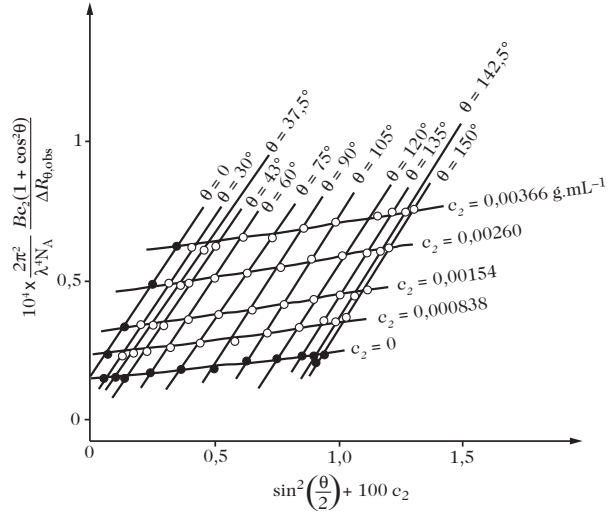


Figure 6.11. Diagramme de Zimm pour un polyéthylène de masse 299 kg.mol^{-1} en solution dans l' α -chloronaphtalène à 135°C . D'après [1].

longueur quadratique moyenne bout à bout, $\langle R^2 \rangle$, est égal à $\langle R_0^2 \rangle$ (formule (5.10)), et la répartition des longueurs bout à bout autour de leur valeur moyenne est gaussienne.

2) Dans un bon solvant, les interactions polymère-solvant sont favorables, le solvant pénètre dans la pelote et la gonfle. Dans ces conditions, le rayon de la pelote R_{sol} est multiplié par un coefficient d'expansion α , supérieur à 1, qui dépend de la masse molaire M_2 du polymère :

$$\langle R_{sol}^2 \rangle = \alpha^2 \langle R_0^2 \rangle = \alpha^2 C_N N b^2 \quad (6.70)$$

D'après Flory, $\alpha^5 - \alpha^3$ varie comme $M_2^{1/2}$. En première approximation et en supposant α nettement supérieur à 1, α^2 varie comme $M_2^{0,2}$ et $\langle R_{sol}^2 \rangle$ comme $M_2^{1,2}$. En conséquence, la distribution des valeurs de R_{sol} n'est plus gaussienne.

À titre d'exemple, la FIG. 6.12 montre une belle vérification expérimentale de ces conclusions théoriques dans le cas du polystyrène.

Une approche plus rigoureuse a été développée par de Gennes sur la base de lois d'échelle. Elle conduit à une dépendance de $\langle R_{sol}^2 \rangle$ en $N^{6/5}$, autrement dit elle confirme parfaitement les résultats ci-dessus.

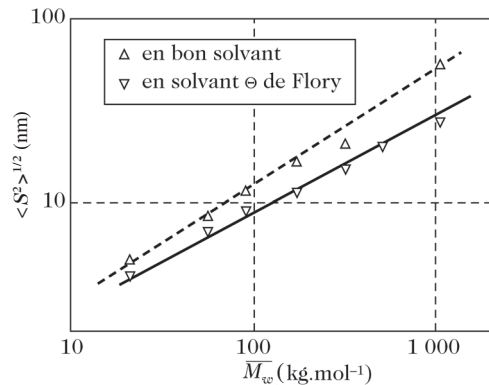


Figure 6.12. Évolution du rayon de giration des pelotes de polystyrène en fonction de la masse molaire d'échantillons isomoléculaires en bon solvant et en solvant Θ . Comme prévu par la théorie, les pentes sont respectivement de 0,6 et 0,5. D'après [1].

6.3.6. Cas des systèmes polymoléculaires

Dans les paragraphes précédents, le polymère a été considéré implicitement comme isomoléculaire. Pour un système polymoléculaire de chaînes gaussiennes de longueurs moyennes comprises entre 80 et 300 nm, la limite, lorsque c_2 tend vers 0, de la quantité $\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_{\theta,obs}}$ est :

– quand θ tend vers 0° :

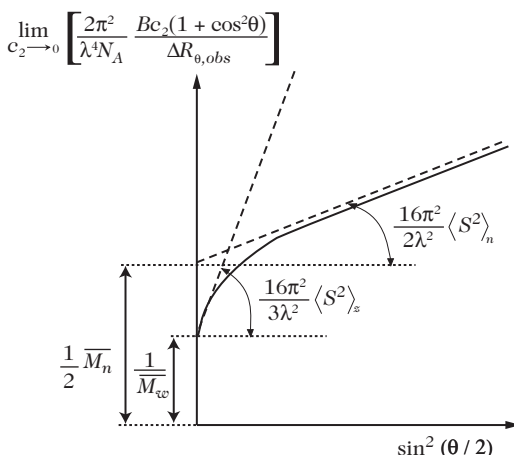
$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left[\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_{\theta,obs}} \right]_{c_2 \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) \right) \quad (6.71)$$

– quand θ tend vers 180° :

$$\lim_{\theta \rightarrow 180} \left[\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{Bc_2(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_{\theta,obs}} \right]_{c_2 \rightarrow 0} = \frac{1}{M_n} \left(\frac{1}{2} + \frac{16\pi^2}{2\lambda^2} \langle S^2 \rangle_n \sin^2(\theta/2) \right) \quad (6.72)$$

$\langle S^2 \rangle_n$ et $\langle S^2 \rangle_z$ sont les carrés moyens du rayon de giration d'une macromolécule de masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de masse molaire moyenne⁸ en z \overline{M}_z . La masse molaire moyenne \overline{M}_z se déduisant immédiatement de $\langle S^2 \rangle_z$, ces équations montrent que, pour des chaînes gaussiennes de masse molaire assez élevée, la détermination précise de la distribution angulaire de la lumière diffusée permet de déterminer \overline{M}_n et \overline{M}_z . La FIG. 6.13 résume l'ensemble de ces résultats.

Figure 6.13. Schématisation des caractéristiques de chaînes pouvant être déterminées par diffusion de la lumière. Les pointillés représentent l'extrapolation à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 180^\circ$ des données expérimentales (formules (6.71) et (6.72)).



6.4. Propriétés dynamiques d'une macromolécule dans un solvant

Dans les paragraphes qui suivent, nous nous intéresserons d'abord aux propriétés dynamiques locales d'une macromolécule à l'échelle d'un nombre limité de

⁸ Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les grandeurs ordinairement utilisées pour caractériser la masse molaire moyenne d'un polymère polymoléculaire sont les masses molaires moyennes en nombre et en masse, respectivement $\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$ et $\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$. La masse molaire moyenne en z , qui peut être déduite de mesures d'ultracentrifugation, correspond à la définition d'un ordre immédiatement supérieur : $\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$.

liaisons, telles que l'on peut les appréhender par la modélisation moléculaire et la RMN. Nous étudierons ensuite le comportement global de la pelote macromoléculaire au travers des mesures de viscosité.

6.4.1. La modélisation moléculaire des chaînes en solution

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la méthode de la dynamique moléculaire consiste à résoudre numériquement et pas à pas l'équation fondamentale de la dynamique pour chaque atome i de l'ensemble considéré, qu'il s'agisse d'un atome du polymère ou d'un atome du solvant.

Cette approche, qui prend en compte individuellement tous les atomes du système, consomme beaucoup de temps de calcul. Elle est particulièrement intéressante dans le cas du calcul de la cellule amorphe que nous décrirons en détail dans le prochain chapitre. Dans le cas d'un polymère en solution, il est possible de diminuer le temps de calcul en utilisant la technique de dynamique brownienne. Celle-ci suppose que les molécules de solvant ne sont plus représentées individuellement, mais sous la forme d'un continuum caractérisé par son frottement visqueux, $-\zeta_i \frac{\partial r_i}{\partial t}$, et des forces aléatoires, $N_i(t)$, sans corrélation spatiale ni temporelle entre elles, qui représentent les chocs aléatoires des molécules de solvant sur les atomes de la chaîne polymère :

$$\langle N_i(t) N_j(t') \rangle = 2\zeta_i m_i kT \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (6.73)$$

ζ_i est le coefficient de frottement de l'atome i , δ_{ij} et $\delta(t - t')$ sont des symboles de Kronecker. Ils sont égaux à 0 sauf, respectivement, pour $i = j$ et $t = t'$ où ils prennent la valeur 1.

Dans ces conditions, l'équation (6.73) devient :

$$\langle N_i(t)^2 \rangle = 2\zeta_i m_i kT \quad (6.74)$$

L'équation fondamentale de la dynamique s'écrit alors :

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \zeta_i \frac{\partial r_i}{\partial t} + N_i(t) \quad (6.75)$$

où V est l'énergie conformationnelle de la molécule considérée, calculée suivant les méthodes décrites dans le chapitre 5.

L'expression (6.75) devient, dans l'hypothèse d'un frottement fort qui rend négligeable le terme inertiel :

$$\zeta_i \frac{\partial r_i}{\partial t} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} + N_i(t) \quad (6.76)$$

La résolution du système d'équations (6.76) écrites pour chaque atome i de la molécule considérée se fait à l'aide de l'algorithme de Runge-Kutta qui, de même que l'algorithme de Verlet, décrit dans le chapitre précédent, repose sur un développement au premier ordre des positions et des vitesses des atomes i . Comme la dynamique moléculaire, la dynamique brownienne permet de déterminer la position $r_i(t)$, ainsi que les angles de valence et de rotation interne de chaque atome i en fonction du temps t .

Pour du polyisoprène cis-1,4 en solution, les simulations numériques montrent que les sauts conformationnels se produisent de façon identique et à des fréquences très comparables dans le vide et dans un bon solvant. Dans le vide, un changement conformationnel ne provoque qu'une déformation très localisée à l'intérieur d'un ensemble de quatre liaisons consécutives. En revanche, dans un solvant, un saut conformationnel s'accompagne de la variation de huit à dix angles de rotation internes voisins (FIG. 6.14) ; de la sorte, la déformation de la chaîne due au mouvement reste, d'une part, localisée et, d'autre part, limite le déplacement moyen des atomes de la chaîne (voir chapitre 5, FIG. 5.18).

Des résultats similaires sont observés pour le polyéthylène : comme le montre la FIG. 6.15, une variation des différents paramètres n'a lieu que pour les carbones situés au plus à ± 6 liaisons de la liaison effectuant un saut conformationnel. Pour le polyéthylène, il y a donc six unités monomères affectées par un tel mouvement. En outre, la variation de l'angle de rotation interne le long de la séquence chimique fait apparaître des variations simultanées de plusieurs angles dièdres lors d'un changement conformationnel. Ces variations correspondent à des contre-rotations qui permettent, comme dans le polyisoprène cis-1,4, de limiter le déplacement des différents atomes dans l'espace.

La FIG. 6.16 montre l'évolution, en fonction du temps après une transition conformationnelle, de la distribution des angles de rotation interne avec, à temps courts, uniquement l'effet des librations qui élargissent progressivement la distribution autour de 0° et, à 250 ps, l'intervention d'un saut conformationnel qui change de 120° l'angle dièdre. Signalons que l'effet du solvant se manifeste par des librations de beaucoup plus faible amplitude que dans le vide.

La technique de cinématique coopérative a déjà été décrite dans le cas de la chaîne isolée (paragraphe 5.4.3). Plus simple que les méthodes de dynamique moléculaire et de dynamique brownienne, et demandant des temps de calcul moins importants, elle peut également être utilisée dans le cas des macromolécules en solution. Le solvant, représenté par son coefficient de frottement, contribue à augmenter les forces de frottement dont on tient compte dans l'expression de l'énergie totale du système.

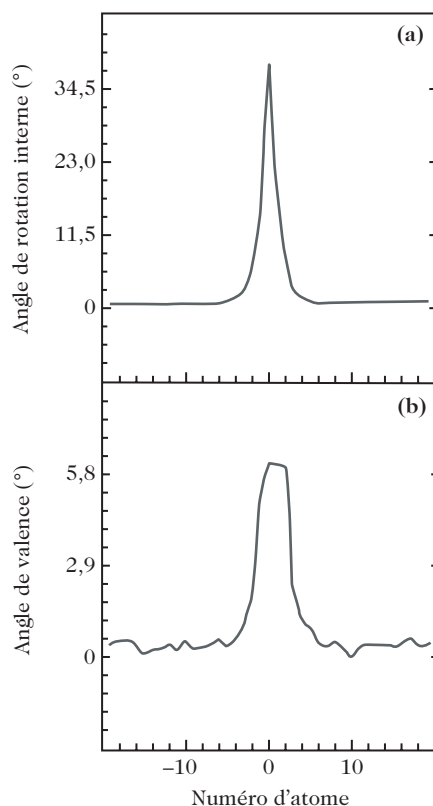


Figure 6.14. Distorsion des angles de rotation interne (a) et des angles de valence (b) lors d'un changement de conformation affectant la liaison 0 dans le polyisoprène cis-1,4 en solution. D'après [3].

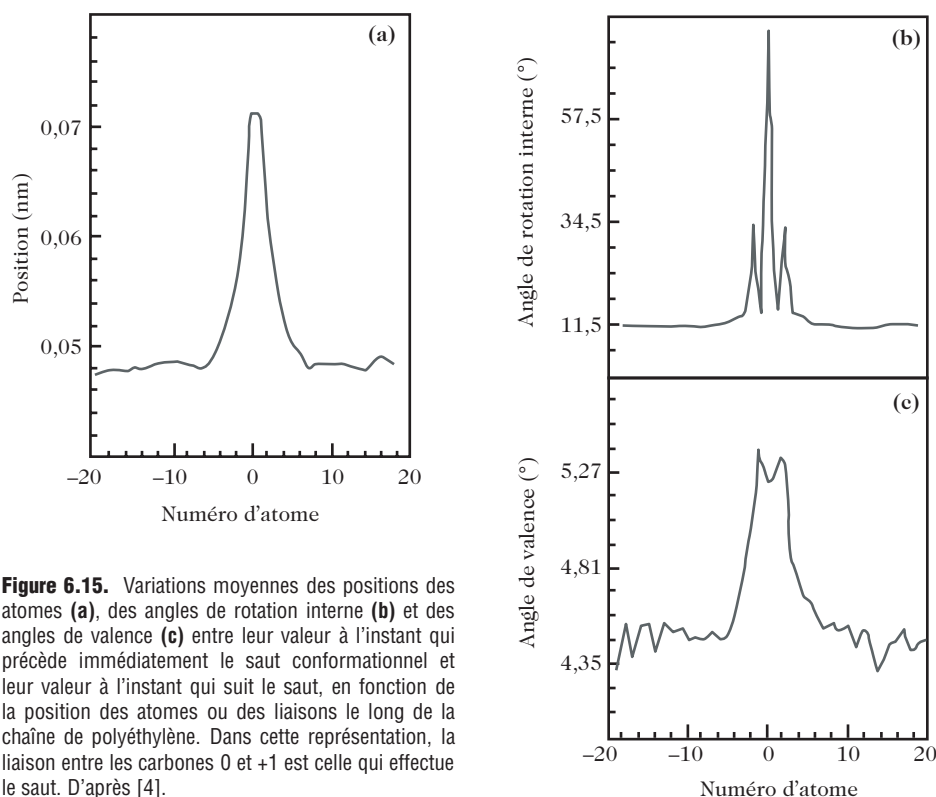


Figure 6.15. Variations moyennes des positions des atomes **(a)**, des angles de rotation interne **(b)** et des angles de valence **(c)** entre leur valeur à l'instant qui précède immédiatement le saut conformationnel et leur valeur à l'instant qui suit le saut, en fonction de la position des atomes ou des liaisons le long de la chaîne de polyéthylène. Dans cette représentation, la liaison entre les carbones 0 et +1 est celle qui effectue le saut. D'après [4].

6.4.2. Étude expérimentale par relaxation du carbone 13 en RMN

De façon générale, les mesures en solution des temps de relaxation spin-réseau T_1 des carbones 13 mettent en évidence deux grandes catégories de mouvements :

- des librations, dont l'amplitude est une fonction décroissante de l'encombrement stérique au niveau du carbone étudié et dont la fréquence est au moins égale à 10^{-12} s à température ambiante ;
- des mouvements dits segmentaires qui concernent un nombre limité de liaisons et dont la fréquence est de l'ordre de 10^{-10} s.

Pour mieux cerner le caractère localisé de ces mouvements segmentaires, des mesures ont été réalisées sur une série de polybutadiènes contenant des unités cis-1,4 et trans-1,4 dans un rapport constant, et des unités 1,2 en quantité variable. La FIG. 6.17 montre les spectres de RMN du carbone 13 de ces copolymères. Il est intéressant de remarquer que la résolution des spectres est telle qu'elle permet de discerner les carbones à l'intérieur d'une séquence de trois unités monomères.

La variation du T_1 associé à une séquence donnée de trois unités monomères en fonction du pourcentage d'unités 1,4 (cis ou trans) dans le polybutadiène (FIG. 6.18) montre que, pour les polybutadiènes riches en unités 1,2, le T_1 est relativement petit et donc la mobilité est relativement réduite. Lorsque le polybutadiène s'enrichit en unités 1,4, le T_1 et, par suite, la mobilité, augmentent jusqu'à

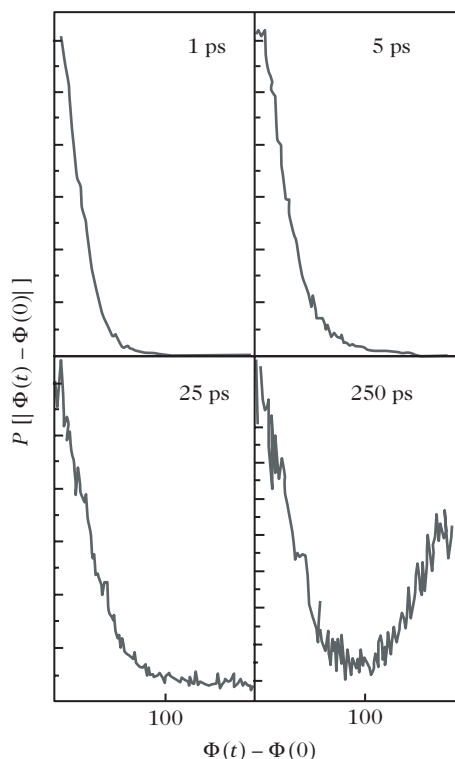


Figure 6.16. Évolution, en fonction du temps suivant une transition conformationnelle, de la distribution des angles de rotation interne dans le polyisoprène cis-1,4 en solution. D'après [3].

une composition d'environ 2 unités 1,4 pour une unité 1,2, à partir de laquelle le T_1 n'évolue plus. L'existence de ce plateau dans les temps de relaxation montre que le mouvement de la séquence considérée dépend de la nature chimique des deux unités voisines et qu'il est insensible à la présence des unités plus lointaines. Un mouvement élémentaire, tel qu'il est perçu *via* le temps de relaxation T_1 , met donc en jeu trois unités monomères dans le polybutadiène, en accord avec les résultats des simulations dynamiques.

6.4.3. Viscosité et comportement global d'une macromolécule en solution

6.4.3.1. Définition des différentes viscosités

Pour définir la viscosité newtonienne, il est intéressant de considérer l'écoulement laminaire schématisé sur la FIG. 6.19 qui représente, dans un repère orthogonal $Oxyz$, un écoulement de fluide visqueux dans la direction Ox . Les composantes du vecteur vitesse d'un élément de volume de coordonnées $(x_1; y_1; z_1)$ ont pour valeur :

$$v_x = u = u(z_1) \quad (6.77)$$

$$v_y = v_z = 0 \quad (6.78)$$

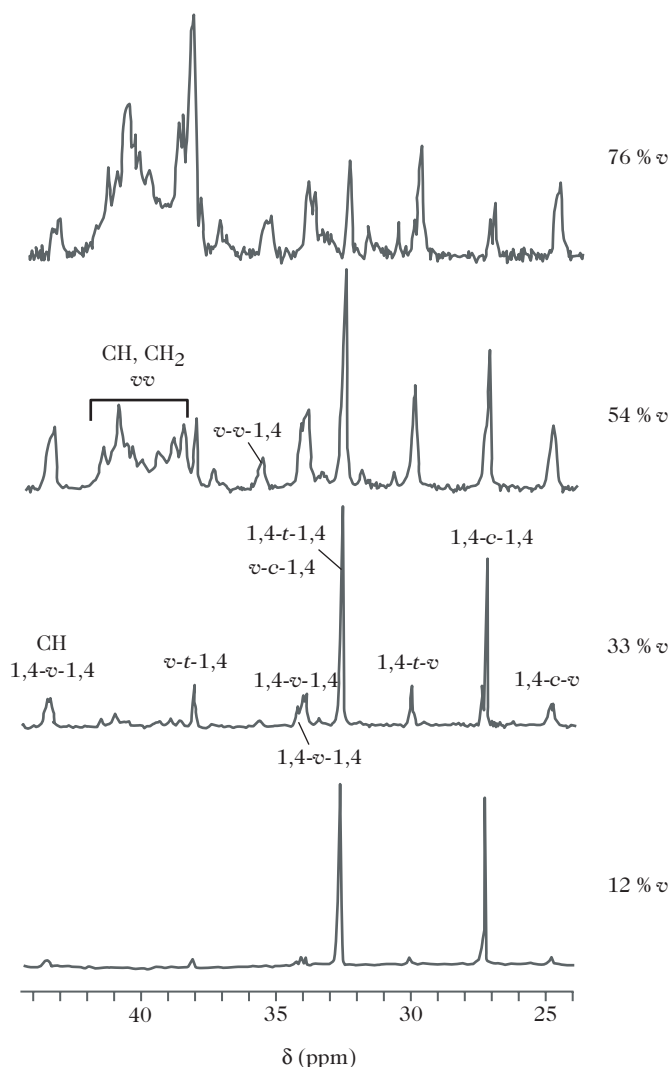


Figure 6.17. Spectres de RMN du carbone 13 en solution de copolymères statistiques de polybutadiènes cis-1,4 (noté *c* sur les spectres), trans-1,4 (noté *t*) et 1,2 (noté *v*). Les unités notées 1,4 regroupent à la fois les unités cis-1,4 et trans-1,4. Le rapport du nombre d'unités cis-1,4 au nombre d'unités trans-1,4 est constant. Le pourcentage d'unités 1,2 dans chaque copolymère est indiqué à côté du spectre. D'après [5].

La vitesse ne dépend que de la coordonnée z . Tous les points d'une couche parallèle au plan xOy ont donc la même vitesse. En revanche, les différentes couches ont, les unes par rapport aux autres, des vitesses relatives. Un tel écoulement correspond à un glissement de couches infiniment minces parallèles au plan xOy (d'où le qualificatif « laminaire ») et il est caractérisé soit par la fonction $u(z)$, soit par le gradient de vitesse dans la direction z :

$$\Gamma_{z_1} = \left(\frac{du}{dz} \right)_{z=z_1} \quad (6.79)$$

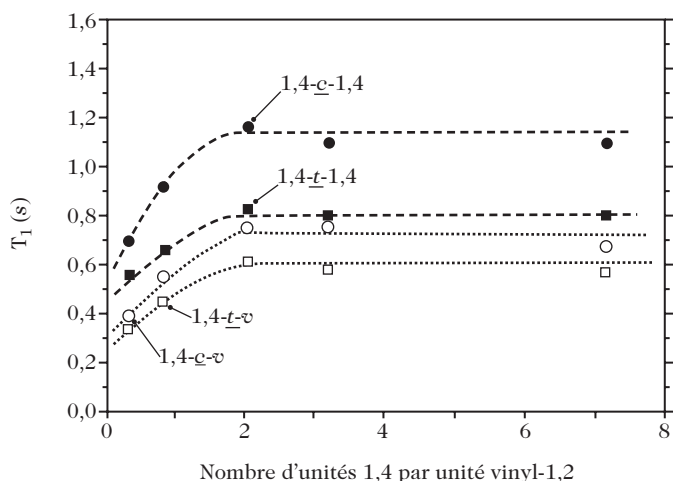


Figure 6.18. Variation, en fonction de la composition, des temps de relaxation spin-réseau T_1 des carbones 13 de polybutadiènes contenant des unités cis-1,4 (c), trans-1,4 (t) et 1,2 (v). 1,4 désigne indifféremment un motif cis-1,4 ou un motif trans-1,4. D'après [5].

La valeur de Γ dépend de l'écoulement considéré. Elle est approximativement constante pour un fluide placé entre deux cylindres coaxiaux tournant autour de leur axe à des vitesses différentes, à condition que la distance entre les cylindres soit petite par rapport à leurs rayons.

Si nous considérons, dans l'écoulement laminaire de la FIG. 6.19, une couche d'ordonnée z_1 , elle exerce sur ses voisines un ensemble de forces locales dont la résultante, appelée force de frottement, est dirigée, par raison de symétrie, suivant Ox . Selon l'hypothèse de Newton, cette force est indépendante de la vitesse de l'écoulement et son intensité par unité de surface de contact est donnée par la formule :

$$F_{z_1} = \eta_0 \left(\frac{du}{dz} \right)_{z=z_1} \quad (6.80)$$

Le facteur de proportionnalité η_0 ainsi défini est le coefficient de viscosité absolue du fluide. Il intervient également dans l'expression de l'énergie dissipée par frottement, par unité de volume et par unité de temps dans l'écoulement laminaire :

$$E = \eta_0 \left(\frac{du}{dz} \right)^2 \quad (6.81)$$

Si un polymère est dissous dans un solvant pur de viscosité η_1 , la présence des molécules de polymère perturbe l'écoulement du solvant. Cette modification se

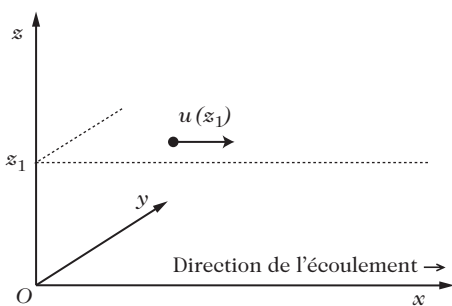


Figure 6.19. Représentation schématique d'un écoulement laminaire dans la direction Ox .

traduit par une viscosité de la solution, η , supérieure à celle du solvant pur η_1 . On définit, pour la solution de concentration c_2 en polymère :

– la viscosité relative : $\eta_{rel} = \eta / \eta_1$ (6.82)

– la viscosité spécifique : $\eta_{sp} = (\eta - \eta_1) / \eta_1$ (6.83)

– la viscosité réduite : $\eta_{red} = \eta_{sp} / c_2 = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c_2}$ (6.84)

– la viscosité intrinsèque : $[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c_2} \right)$ (6.85)

Il convient de noter que seules η et η_1 ont les dimensions d'une viscosité, exprimée en Pa.s. η_{rel} et η_{sp} sont des grandeurs sans dimension. Enfin, η_{red} et $[\eta]$ sont homogènes à l'inverse d'une concentration. La quantité discutée par la suite est la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

La présence du polymère dans la solution s'accompagne également d'un accroissement de l'énergie dissipée par frottement. Cet accroissement est d'autant plus important que la macromolécule considérée a une taille, et donc une masse molaire, élevées. Les différentes viscosités définies ci-dessus, reliées directement à l'énergie dissipée, croissent donc elles aussi avec la masse molaire du polymère étudié.

6.4.3.2. La loi de Mark-Houwink

De façon empirique, la viscosité intrinsèque d'une solution de polymère de masse M_2 obéit à la loi de Mark-Houwink⁹ :

$$[\eta] = K M_2^a \quad (6.86)$$

K et a sont des coefficients qui dépendent du polymère, du solvant et de la température. a est compris entre 0,5 et 1. Dans un échantillon présentant une distribution des masses molaires M_i , la masse moyenne obtenue à partir de la formule (6.86) est la masse viscosimétrique donnée par la formule (3.6) :

$$\overline{M}_{exp} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (6.87)$$

⁹ Herman Francis Mark (1895-1992), né à Vienne, débuta sa carrière en Allemagne. Il dut se réfugier en Autriche, puis fuir au Canada avant de s'installer aux États-Unis à partir de 1940. Il fut l'un des fondateurs de la science des polymères, sur laquelle il eut une profonde influence pendant plus de soixante ans. Il fut le premier à publier la structure cristalline de la cellulose et celle du caoutchouc, et à formuler la loi donnée sous la forme (6.86). Roelof Houwink, ingénieur néerlandais né en 1897, montra la validité de cette expression par des mesures sur plusieurs polymères, dans différents solvants. Une tendance récente dans la littérature est d'associer à cette loi le japonais Ichiro Sakurada (1904-1986), par ailleurs inventeur de la fibre vinylon. Ainsi parle-t-on de la loi MHS ou Mark-Houwink-Sakurada.

La FIG. 6.20 montre les résultats obtenus pour des fractions bien définies en masse molaire de polyéthylène en solution :

– dans la décaline à 135 °C :

$$[\eta] = 6,2 \cdot 10^{-4} M_2^{0,70} \quad (6.88)$$

– dans le diphénylétér à 161 °C :

$$[\eta] = 2,95 \cdot 10^{-3} M_2^{0,50} \quad (6.89)$$

Ainsi, pour un polymère donné, les variations de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire dépendent de la qualité du solvant par l'intermédiaire du coefficient de la loi de puissance, d'une façon analogue aux observations faites sur les valeurs de rayon de giration (paragraphe 6.3.5).

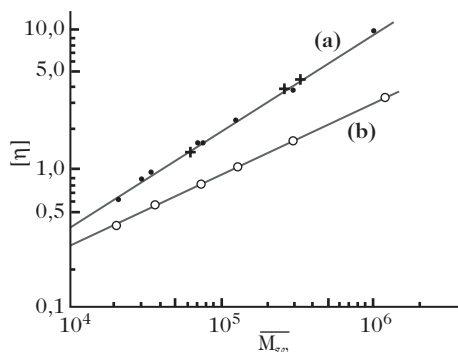


Figure 6.20. Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire pour un polyéthylène en solution : (a) dans la décaline à 135 °C et (b) dans le diphénylétér à 161 °C. D'après [1].

6.4.3.3. La théorie de Flory et Fox

Les valeurs de la viscosité intrinsèque pour les polymères de masse M_2 supérieure à 10 kg.mol⁻¹ sont bien décrites par la théorie de Flory et Fox¹⁰.

Pour une particule de rayon R_s , impénétrable au solvant, la viscosité intrinsèque de la solution s'écrit :

$$[\eta] = C^{ste} R_s^3 / M_2 \quad (6.90)$$

Le modèle de Flory et Fox consiste à considérer les pelotes macromoléculaires comme des sphères impénétrables au solvant, dont la viscosité en solution peut être calculée par la formule précédente. Le rayon de la pelote est proportionnel à $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ où $\langle R^2 \rangle$ est la distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaîne polymère. Dans les conditions non perturbées, $\langle R^2 \rangle$ est égal à $\langle R_0^2 \rangle$. En revanche, dans un bon solvant, le rayon de la pelote est multiplié par le coefficient d'expansion α qui dépend de la masse molaire M_2 du polymère. Avec ces hypothèses, la viscosité intrinsèque de la solution de polymère devient :

$$[\eta] = \frac{C^{ste} \langle R_0^2 \rangle^{3/2} \alpha^3}{M_2} = \Phi_{FF} \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M_2} \right)^{3/2} M_2^{1/2} \alpha^3 \quad (6.91)$$

Le paramètre Φ_{FF} est une constante universelle indépendante du solvant, de la température et des caractéristiques de la chaîne étudiée à condition, toutefois, que sa forme spatiale corresponde à celle d'une macromolécule en pelote statistique. Sa valeur est voisine de $2,5 \cdot 10^{23}$ pour une viscosité intrinsèque exprimée en mL.g⁻¹.

¹⁰ Thomas G. Fox (1921-1977) fut le collaborateur et l'ami de Paul Flory pendant de très nombreuses années. Leur théorie de la viscosité intrinsèque fut publiée en 1952 (*J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, p. 1904-1908).

L'expression (6.91) est équivalente à :

$$[\eta] = K M_2^{1/2} \alpha^3 \quad (6.92)$$

avec :

$$K = \Phi_{FF} \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M_2} \right)^{3/2} \quad (6.93)$$

Dans un solvant pris dans les conditions Θ , $\alpha = 1$ et la relation se simplifie :

$$[\eta] = K M_2^{1/2} \quad (6.94)$$

La FIG. 6.20 montre que le diphényléther à 161 °C est un solvant Θ du polyéthylène.

Il est donc possible, par des mesures de viscosité intrinsèque, de déterminer les dimensions non perturbées d'un polymère de masse M_2 donnée dans un solvant à la température Θ et d'en déduire le coefficient d'expansion α dans un bon solvant à cette même température. Par exemple, dans le cas du polyéthylène dans le diphényléther à 161 °C, la détermination de $\langle R_0^2 \rangle / M_2$ à partir des données de la FIG. 6.20 et l'utilisation de la formule (6.91) conduisent à un rapport caractéristique $\langle R_0^2 \rangle / Nb^2$ de 6,7. Le coefficient d'expansion est calculé à partir de la relation :

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta_\Theta]} \right)^{1/3} \quad (6.95)$$

où $[\eta]$ et $[\eta_\Theta]$ sont les viscosités intrinsèques dans le solvant considéré et dans un solvant Θ à la même température. Dans la décaline à 135 °C, le coefficient d'expansion est de l'ordre de 1,6. Il varie peu avec la masse molaire du polymère.

6.4.4. La détection viscosimétrique en chromatographie d'exclusion stérique

6.4.4.1. Généralités sur les méthodes de détection

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la chromatographie par exclusion stérique consiste à éluer la solution macromoléculaire au travers d'un gel. Pour un polymère de structure chimique donnée, le temps de rétention et le volume de rétention dépendent de la masse molaire de chaque macromolécule dans la solution. Ces grandeurs de rétention dépendent également de la structure chimique du polymère. Pour déduire des chromatogrammes les valeurs de \overline{M}_n , \overline{M}_w et l'indice de polymolécularité IP d'un polymère donné, il est nécessaire d'étalonner ces courbes avec des fractions bien définies de ce même polymère, avec des masses déterminées par d'autres techniques telles que la diffusion de la lumière ou la viscosimétrie que nous venons de décrire. Un autre mode de détection, également très utilisé, repose sur la mesure de l'indice de réfraction d'une solution diluée de polymère. Un exemple d'étalonnage est donné sur la FIG. 6.21.

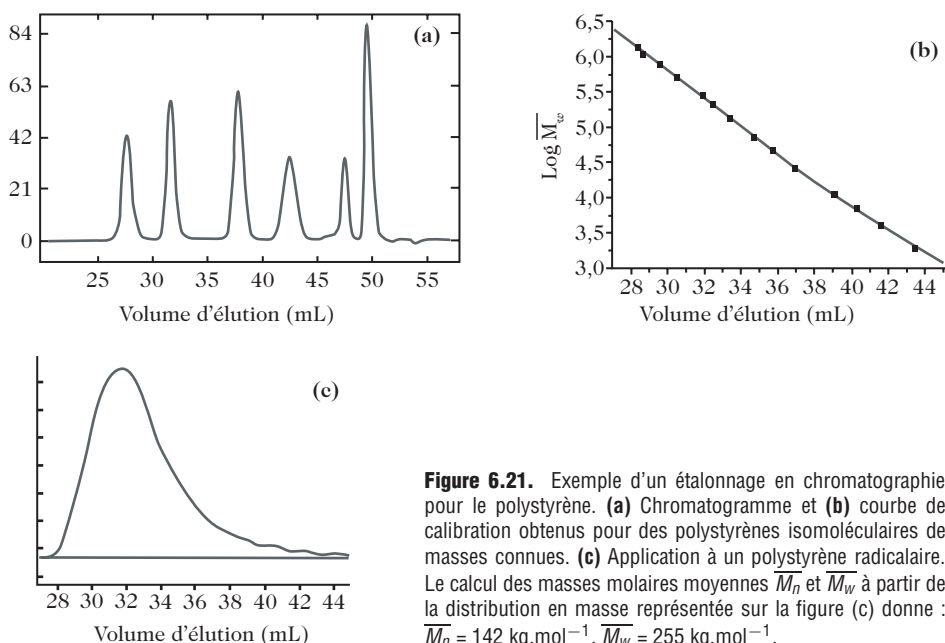


Figure 6.21. Exemple d'un étalonnage en chromatographie pour le polystyrène. (a) Chromatogramme et (b) courbe de calibration obtenus pour des polystyrènes isomoléculaires de masses connues. (c) Application à un polystyrène radicalaire. Le calcul des masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w à partir de la distribution en masse représentée sur la figure (c) donne : $\overline{M}_n = 142 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 255 \text{ kg.mol}^{-1}$.

6.4.4.2. L'étalonnage « universel »

Comme le montre la FIG. 6.22, il existe une courbe de calibration universelle qui relie le produit $[\eta]M_2$ au volume de rétention déterminé en chromatographie d'exclusion stérique. Le produit s'écrit :

$$\begin{aligned}
 [\eta]M_2 &= KM_2^{1/2}\alpha^3 \\
 &= \Phi_{FF} \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M_2} \right)^{3/2} M_2^{3/2} \alpha^3 \\
 &= \Phi_{FF} \langle R_0^2 \rangle^{3/2} \alpha^3 \quad (6.96)
 \end{aligned}$$

$[\eta]M_2$ est proportionnel au volume de la molécule. La séparation des molécules par chromatographie d'exclusion stérique repose donc entièrement sur un effet de taille.

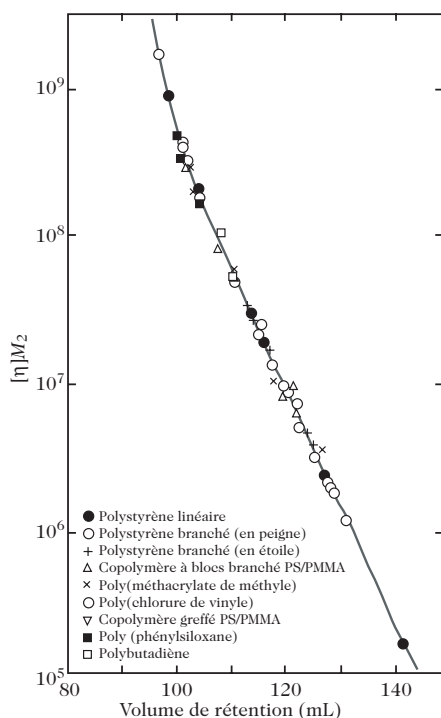


Figure 6.22. Relation universelle entre le produit $[\eta]M_2$ et le volume de rétention en chromatographie par exclusion stérique. D'après [6].

6.5. Conclusions

À l'issue de ce chapitre, le lecteur doit :

- avoir compris la signification physique des termes qui interviennent dans l'expression de ΔG_{mel} ;
- maîtriser les notions de bon et de mauvais solvant, et de solvant Θ , de paramètre de solubilité et de coefficient d'interaction polymère-solvant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. CHIANG, *J. Phys. Chem.*, vol. 69, p. 1645 (1965).
- [2] J.P. COTTON, D. DECKER, H. BENOIT, B. FARNOUX, J. HIGGINS, G. JANNINK, R. OBER, C. PICOT et J. DES CLOIZEAUX, *Macromolecules*, vol. 7, p. 863 (1974).
- [3] D.B. ADOLF et M.D. EDIGER, *Macromolecules*, vol. 24, p. 5834 (1991).
- [4] D.B. ADOLF et M.D. EDIGER, *Macromolecules*, vol. 25, p. 1074 (1992).
- [5] M.A. KRAJEWSKI-BERTRAND, F. LAUPRÊTRE et L. MONNERIE, *Dynamics of solutions and fluid mixtures by NMR*, J.-J. Delpuech ed., John Wiley & Sons (1995).
- [6] Z. GRUBISIC, P. REMPP et H. BENOIT, *J. Polym. Sci., part B*, vol. 5, p. 753 (1967).

Ouvrages généraux

- G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson (1969).
- P.G. DE GENNES, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press (1979).
- Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires*, vol. 2, *Physico-chimie des polymères*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), Strasbourg (1983).
- Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires*, vol. 2, *Physique et mise en œuvre des polymères*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), Strasbourg (1983).
- Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires*, vol. 8, *Structure des polymères et méthodes d'étude*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), Strasbourg (1990).
- D.W. VAN KREVELEN, *Properties of Polymers*, 3^e édition, Elsevier (1990).
- A.F.M. BARTON, *Handbook of Solubility Parameters*, 2^e édition, CRC Press Ed. (1991).
- J. BICERANO, *Prediction of polymer properties, revised and expanded*, Marcel Dekker (2002).

CHAPITRE

7

LA MACROMOLÉCULE DANS LA MASSE DU POLYMÈRE AMORPHE

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié la macromolécule isolée, puis en présence d'un solvant. Nous nous intéressons ici à la chaîne polymère dans la masse du polymère amorphe, un état de la matière ne suivant, à l'inverse de l'état cristallin, aucune règle d'arrangement ou d'organisation. Ainsi, dans un polymère amorphe, les chaînes sont dans un état désordonné.

Après avoir caractérisé les conformations de la chaîne, nous considérerons les mouvements segmentaires de la macromolécule en masse à l'état liquide visqueux, souvent appelé « état fondu » par abus de langage. Nous étudierons ensuite, de façon approfondie, le phénomène de transition vitreuse des homopolymères. Enfin, nous examinerons le cas des systèmes polymère-plastifiant et polymère-polymère, et celui des copolymères statistiques et des copolymères à blocs.

7.1. Introduction : les différents états du polymère en masse

Le diagramme représenté sur la FIG. 7.1 montre les différents états d'un polymère en masse en fonction de sa masse molaire et de la température.

Le polymère en masse non réticulé (FIG. 7.1.a) est dans l'état vitreux à basse température. Il se présente sous la forme d'un verre, c'est-à-dire d'un solide dur, rigide et cassant. Une bonne image est celle des plaques transparentes de Plexiglas®, qui est un poly(méthacrylate de méthyle). Lorsque la température augmente et atteint

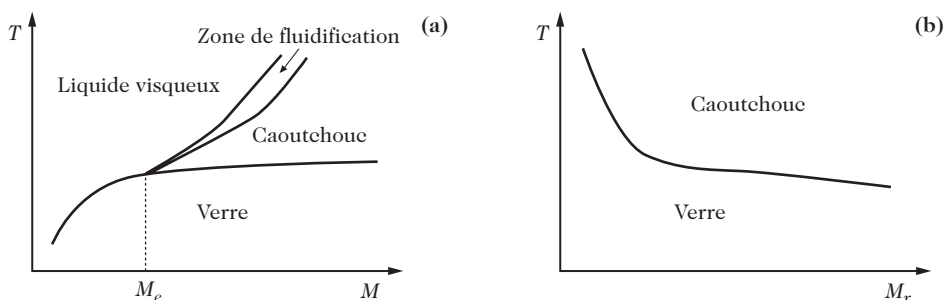


Figure 7.1. Les différents états des polymères en masse : (a) polymères non réticulés ; (b) réseaux tridimensionnels.

une certaine température, appelée température de transition vitreuse, T_g , les polymères de faible masse deviennent des liquides visqueux. À la température de transition vitreuse T_g , les polymères de masse supérieure à une masse de quelques M_e (M_e est la « masse entre enchevêtrements », voir chapitre 10), passent de l'état vitreux à un état mou et caoutchoutique. Si l'on augmente encore la température, ces polymères de forte masse passent par une zone de fluidification avant de devenir à leur tour des liquides visqueux. Remarquons que la FIG. 7.1.a montre une variation de la température de transition vitreuse avec la masse molaire, M , du polymère : T_g croît avec M pour les faibles masses molaires pour tendre ensuite vers une valeur limite pour les polymères de plus forte masse.

Le diagramme d'états des réseaux polymères (FIG. 7.1.b) est construit en considérant en abscisse non plus la masse molaire (qui est infinie), mais la masse molaire moyenne entre points de réticulation, M_r . Le phénomène de transition vitreuse existe également pour les réseaux polymères, lorsqu'ils ne sont pas trop réticulés. Mais seulement deux états leur sont accessibles : un état verre, dur et cassant, et un état caoutchoutique, très déformable. Il suffit de plonger un tuyau souple en caoutchouc ou un simple bracelet élastique dans de l'azote liquide pour observer ces deux états. Le passage à l'état liquide est impossible en l'absence de décomposition chimique, puisque toutes les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes.

7.2. Conformations de la chaîne polymère dans la masse du polymère amorphe

Nous sommes désormais familiers avec la notion de pelote statistique et avec l'estimation des dimensions d'une chaîne dans le vide, dans un solvant Θ ou dans un bon solvant. Les techniques de diffusion des neutrons et de modélisation moléculaire vont maintenant nous permettre de dégager une image de la conformation d'une chaîne polymère au sein d'autres chaînes.

7.2.1. Observation des dimensions non perturbées par diffusion des neutrons

La technique de diffusion des neutrons aux petits angles a déjà été décrite, parallèlement à la diffusion de la lumière, dans le paragraphe 6.3 pour caractériser les solutions macromoléculaires. Elle offre une opportunité unique de déterminer la taille des pelotes au sein du polymère en masse. Pour distinguer le comportement d'une chaîne au milieu de ses semblables et disposer d'un contraste suffisant, on réalise des « solutions » diluées de polymère deutéré dans son homologue hydrogéné.

Compte tenu de la forte différence des longueurs de diffusion cohérente de ^1H et ^2H (respectivement $b_1 = -0,37 \cdot 10^{-5}$ nm et $b_2 = 0,67 \cdot 10^{-5}$ nm), il est possible de construire le diagramme de Zimm et d'accéder à la valeur du rayon de giration $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ des chaînes deutérées. L'étude d'échantillons de polystyrène de faible indice de polymolécularité, sur une large gamme de masses molaires a montré (FIG. 7.2) que $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ varie comme $M^{1/2}$, aussi bien dans le polymère en masse que dans un solvant dans les conditions Θ [1]. Il ressort donc des expériences de diffusion de neutrons que les chaînes macromoléculaires conservent leurs dimensions non perturbées au sein du polymère en masse.

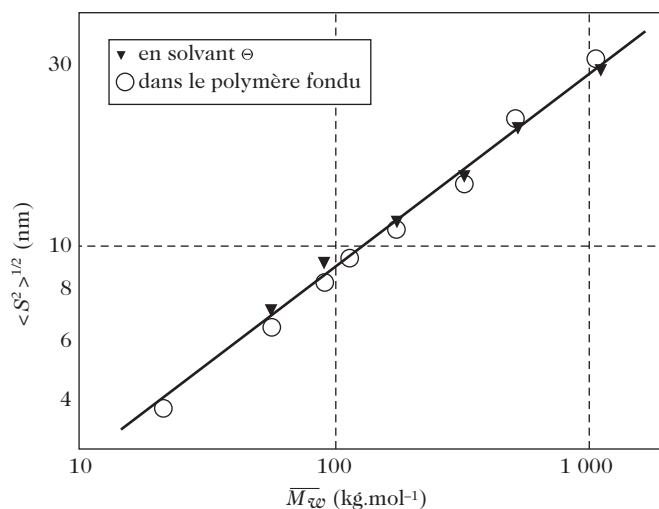


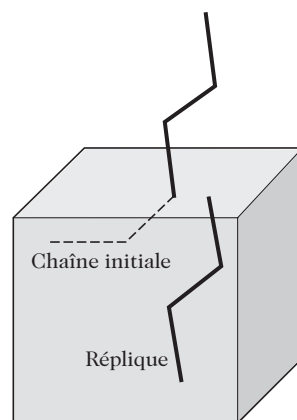
Figure 7.2. Diagramme log-log donnant l'évolution, en fonction de la masse molaire, du rayon de giration des pelotes de polystyrène deutéré en solvant Θ et dans un fondu de polystyrène hydrogéné de même longueur de chaîne. D'après [1].

7.2.2. Modélisation moléculaire par la méthode de la cellule amorphe

Dans la méthode de la cellule amorphe, on considère un cube de quelques dixièmes de nanomètre de côté que l'on remplit à l'aide d'une chaîne unique. Le nombre d'unités monomères de la chaîne est déterminé par la densité du polymère à l'état considéré. La première étape du calcul consiste à construire une chaîne isolée à l'aide de la méthode de Monte-Carlo pour les configurations et les conformations (voir paragraphe 5.3.2).

Plaçons maintenant l'une des extrémités de cette chaîne au centre de la cellule. Il est bien évident que la chaîne ne s'inscrit pas spontanément à l'intérieur des contours de la cellule. On utilise alors le principe des répliques, qui consiste, lorsque la chaîne sort par l'une des faces du cube, à la faire rentrer dans le cube par la face opposée. Il est ainsi possible d'introduire dans la cellule la chaîne et ses « répliques », comme l'illustre la FIG. 7.3.

Figure 7.3. Illustration de la construction d'une cellule amorphe. Lorsque certaines liaisons de la chaîne initiale sortent de la cellule, comme le font les liaisons tracées en gras, la portion de chaîne correspondante est remplacée par sa « réplique », traduite de façon à ce qu'elle rentre par la face opposée de la cellule. Cette opération est systématiquement répétée chaque fois que des liaisons traversent les faces de la cellule. Nous n'avons plus alors une chaîne unique, mais une chaîne et ses répliques.



Comme nous l'avons vu précédemment, l'ensemble chaîne et répliques est stable sur le plan intramoléculaire à l'échelle de quelques unités monomères. Il ne l'est pas sur le plan de son énergie intermoléculaire. L'étape suivante consiste donc à minimiser l'énergie de la cellule amorphe. Pour une chaîne vinylique de N liaisons, le nombre d'angles de rotation interne est $2N - 2$ (voir chapitre 5). Ces $2N - 2$ angles de rotation interne constituent un grand nombre de paramètres par rapport auxquels il faut minimiser l'énergie totale de la cellule. Pour ne pas accroître ce nombre de paramètres, on suppose constants les longueurs de liaison et les angles de valence. La FIG. 7.4 montre l'exemple d'une cellule amorphe de polypropylène atactique après minimisation de l'énergie totale.

Quel que soit l'algorithme de minimisation utilisé, dans un problème où interviennent un grand nombre de paramètres, les minima obtenus sont toujours des minima relatifs et la solution ne peut être unique. Pour obtenir des résultats significatifs, il faut donc effectuer plusieurs calculs sur des cellules différentes et traiter les résultats de façon statistique.

La méthode de la cellule amorphe permet de déterminer l'énergie cohésive, qui est la variation de l'énergie due aux

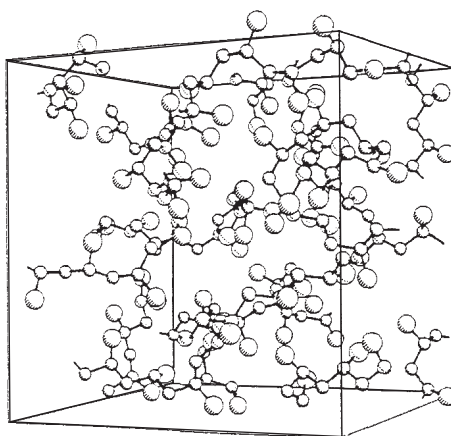


Figure 7.4. Exemple d'une cellule amorphe de polypropylène atactique après minimisation de l'énergie totale (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, les CH , CH_2 et CH_3 sont traités comme des atomes unifiés). D'après [2].

interactions intermoléculaires, c'est-à-dire lorsque l'on passe de la chaîne unique isolée (dont l'énergie est $E_{\text{chaîne isolée}}$) à la chaîne et ses répliques dans la cellule dont l'énergie est E :

$$E_{coh} = E_{\text{chaîne isolée}} - E \quad (7.1)$$

À partir de l'énergie cohésive, on calcule ensuite le paramètre de solubilité d'Hildebrand (voir paragraphe 6.1.1.3) :

$$\delta = (E_{coh}/v)^{1/2} \quad (7.2)$$

où v est le volume de la cellule.

Dans le cas du polypropylène atactique, la distribution des angles de rotation interne le long de la chaîne après minimisation est donnée sur la FIG. 7.5. Elle est comparée avec les données de départ sur les isomères de rotation qui reflètent le comportement de la chaîne isolée. Cette figure ne montre pas de changements significatifs dans les conformations moyennes les plus stables. Elle montre, en revanche, un élargissement important de la distribution de ces conformations autour de ces valeurs moyennes. La distance quadratique moyenne bout à bout et le rapport caractéristique sont sensiblement identiques à ceux déterminés pour la molécule isolée, en accord avec les résultats des expériences de diffusion des neutrons.

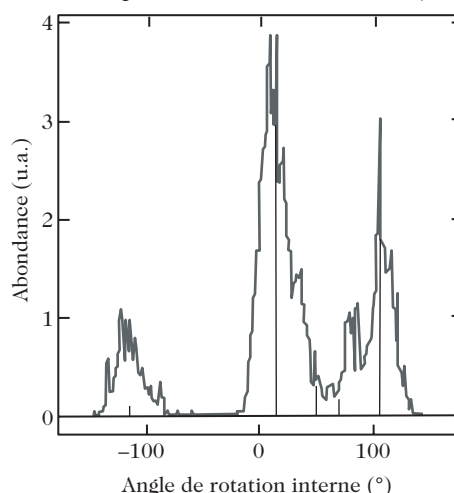


Figure 7.5. Distribution des angles de rotation interne pour les liaisons de la chaîne principale du polypropylène atactique. Les traits verticaux représentent la contribution des isomères de rotation. D'après [2].

Le calcul permet également de déterminer, à $T < T_g$, les fonctions de corrélation de position des atomes deux à deux. À faible distance, des corrélations apparaissent ; elles correspondent aux distances entre atomes dans les conformations t , tt et ttt très probables. Il n'y a aucune corrélation à longue distance, en accord avec le désordre attendu de l'état amorphe.

Une autre caractéristique de l'état amorphe à $T < T_g$ est l'hétérogénéité de la compacité, avec des variations de la densité locale à une échelle de quelques millièmes de nm^3 .

7.3. Dynamique moléculaire des chaînes amorphes à $T > T_g$

Nous avons étudié, dans les chapitres 5 et 6, les mouvements locaux d'une chaîne isolée, puis ceux d'une chaîne en solution. Dans les paragraphes suivants, la modélisation moléculaire et la relaxation magnétique nucléaire en milieu fondu vont

permettre de montrer comment la présence d'autres chaînes dans son voisinage immédiat modifie le comportement dynamique d'une chaîne donnée.

7.3.1. Modélisation dynamique

Nous avons vu qu'il est possible, à l'aide de la méthode de la dynamique moléculaire (paragraphe 5.4.2), de suivre les mouvements des liaisons en fonction du temps. Appliquée à une structure minimisée, comme celles, par exemple, que nous avons obtenues par le calcul de la cellule amorphe, cette méthode elle permet de calculer les positions et les vitesses de chaque atome à chaque instant.

La FIG. 7.6 montre la variation de l'angle de rotation interne Φ_i , associé à la liaison i d'une chaîne de polyéthylène fondu en fonction du temps.

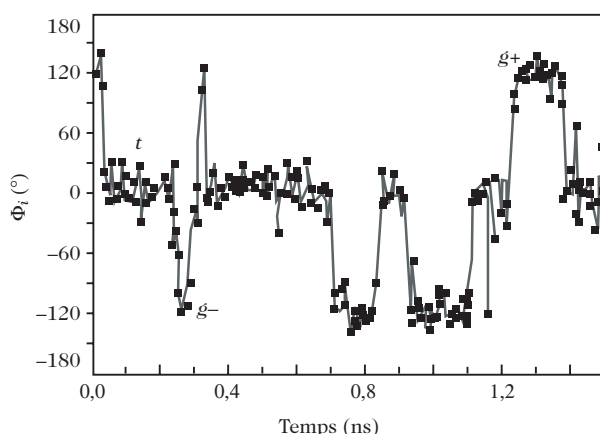


Figure 7.6. Variation d'un angle de rotation interne donné d'une chaîne de polyéthylène fondu. D'après [3].

Suivant l'instant considéré, Φ_i adopte des valeurs proches de 0° , $+120^\circ$ ou -120° , correspondant respectivement à des conformations t , g^+ et g^- de la liaison i . La variation brutale de Φ_i entre ces valeurs est la signature d'un changement conformationnel. Remarquons que, dans les conditions du calcul, il se passe quelques changements conformationnels en 1 ns. De plus, Φ_i n'est pas strictement égal à 0° , $+120^\circ$ ou -120° . Il effectue des librations d'une amplitude de $\pm 30^\circ$ autour de chacune de ces positions. Ces librations ont été observées par des mesures de temps de relaxation spin-réseau en résonance magnétique nucléaire du carbone 13, ainsi que par des expériences de diffusion des neutrons.

Dans le cas du polyisoprène cis-1,4 dont nous avons déjà décrit la dynamique locale de la chaîne dans le vide et en solution (voir chapitres 5 et 6), les calculs montrent que les sauts conformationnels s'effectuent de la même façon dans les trois états, mais que les librations ne sont plus « couplées », c'est-à-dire à la fois de grande amplitude et corrélées à l'échelle de quelques liaisons. Leur amplitude est considérablement réduite, comparable à celle des librations observées pour le polyéthylène fondu sur la FIG. 7.6. Enfin, les mouvements conservent leur caractère localisé. Rappelons (voir FIG. 5.18) qu'à l'état fondu, le déplacement moyen d'un atome en fonction du temps est considérablement plus petit qu'en solution et *a fortiori* que dans le vide.

7.3.2. Étude de la dynamique locale par relaxation magnétique nucléaire

De la même façon qu'en solution, les mesures des temps de relaxation spin-réseau T_1 en RMN permettent d'étudier la dynamique locale des polymères à l'état fondu. Ces expériences mettent en évidence une décroissance de la mobilité lorsque la température diminue. Cet effet est d'autant plus fort que l'on approche de la température de transition vitreuse. Ces mesures montrent également une dépendance de la mobilité avec la nature chimique de l'unité de répétition, à une température donnée. En revanche, il est très intéressant de constater que lorsque les comparaisons sont effectuées pour un même écart de température à la température de transition vitreuse ($T - T_g$), les polymères présentent, au niveau local, des mobilités très comparables, quelle que soit leur structure chimique. La température de transition vitreuse joue donc un rôle déterminant dans la mobilité des polymères en masse.

7.4. La transition vitreuse

La transition vitreuse est une propriété caractéristique des régions amorphes : elle existe dans les polymères linéaires, bien entendu, mais également dans les réseaux (à condition que les sous-chaînes amorphes entre points de réticulation aient une longueur suffisante) et, comme nous le verrons dans le chapitre 9, dans les zones amorphes des polymères semi-cristallins.

Ainsi que cela a été souligné au début de ce chapitre, la transition vitreuse caractérise le passage d'un état solide du polymère en masse à un état soit liquide, soit caoutchoutique. Un tel changement d'état s'accompagne de la variation de nombreuses propriétés physiques, comme la capacité calorifique, le volume massique, le coefficient de dilatation et, bien sûr, les propriétés mécaniques. Grâce au suivi de ces différentes propriétés en fonction de la température, le phénomène de transition vitreuse peut être mis en évidence et caractérisé.

7.4.1. Mise en évidence à partir de la variation du volume massique en fonction de la température

La FIG. 7.7 représente la variation du volume massique du poly(acétate de vinyle) en fonction de la température de l'échantillon, pour différentes vitesses de refroidissement.

Lorsque l'échantillon est refroidi à partir de l'état liquide ou caoutchoutique, son volume massique diminue : la pente dans le diagramme de la FIG. 7.7 est le coefficient de dilatation β . La

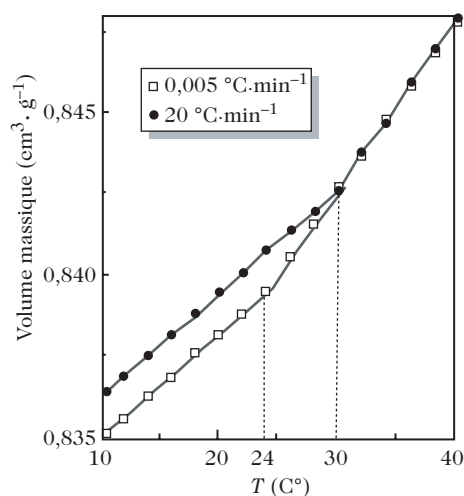


Figure 7.7. Variation du volume massique du poly(acétate de vinyle) en fonction de la température de l'échantillon, à différentes vitesses de refroidissement à partir de l'état liquide. D'après [4].

transition vitreuse se manifeste par un changement du coefficient de dilatation qui passe d'une valeur β_l relativement grande correspondant à un liquide ou à un solide mou, à une valeur plus faible β_g , caractéristique de l'état solide vitreux. Les données reportées sur la FIG. 7.7 montrent que la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la température de transition vitreuse est faible. Ce résultat montre que la transition vitreuse n'est pas un phénomène thermodynamique, comme la fusion, par exemple, dont la température est indépendante des conditions de la mesure, mais un phénomène cinétique.

7.4.2. Mise en évidence par analyse enthalpique différentielle

Pour déterminer la température de transition vitreuse, on utilise plus fréquemment la variation de la capacité calorifique observée par analyse enthalpique différentielle (DSC). Cette technique consiste à faire varier, à vitesse constante, la température d'un échantillon et à mesurer la quantité de chaleur, ΔH , nécessaire pour élever la température d'un incrément ΔT pendant le temps Δt . Cette quantité s'écrit :

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (7.3)$$

où C_p est la capacité calorifique de l'échantillon à pression constante.

En dessous de la température de transition vitreuse, la capacité calorifique du polymère est celle d'un solide. Au-dessus de T_g , elle s'apparente à celle d'un liquide. La transition vitreuse se manifeste donc, comme le montre la FIG. 7.8, par une variation très nette du flux de chaleur fourni par l'appareil¹. On vérifie également par cette technique que la température de transition vitreuse varie avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon, en accord avec le caractère cinétique de cette transition.

7.5. Expression mécanique de la transition vitreuse

Avant d'illustrer l'incidence de la transition vitreuse sur les propriétés mécaniques, ce que nous ferons dans le paragraphe 7.5.2, il convient de préciser quelques notions de mécanique des matériaux.

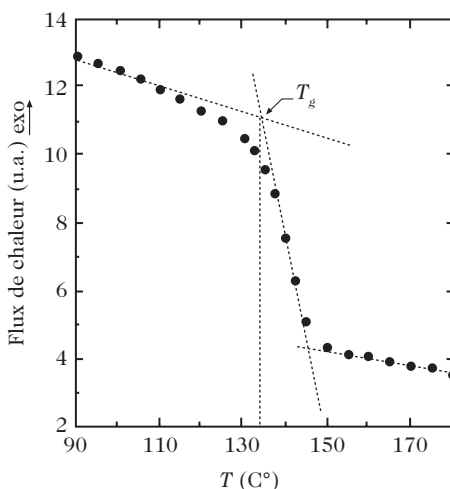


Figure 7.8. Thermogramme d'une résine époxyde. Mise en évidence de la température de transition vitreuse (température au point d'inflexion de la courbe).

¹ La convention de représentation adoptée tout au long de cet ouvrage est qu'un phénomène exothermique s'accompagne d'un flux de chaleur dirigé vers le haut, noté sens exo.

7.5.1. Introduction aux essais mécaniques

7.5.1.1. États de contrainte et de déformation

Pour rendre compte de la déformation d'un matériau sous l'effet de forces extérieures, nous nous limiterons au cas le plus simple de petites déformations appliquées à un milieu isotrope en équilibre.

Considérons un cube dont les faces ont une surface s et dont les arêtes sont parallèles aux trois axes x , y et z d'un référentiel (FIG. 7.9.a). Les forces s'exerçant sur les trois faces visibles du cube sont \vec{F}_1 dans le plan yz , \vec{F}_2 dans le plan xz et \vec{F}_3 dans le plan xy ; des forces similaires (de sens contraire) sont appliquées également sur les faces cachées du cube pour satisfaire l'hypothèse d'équilibre.

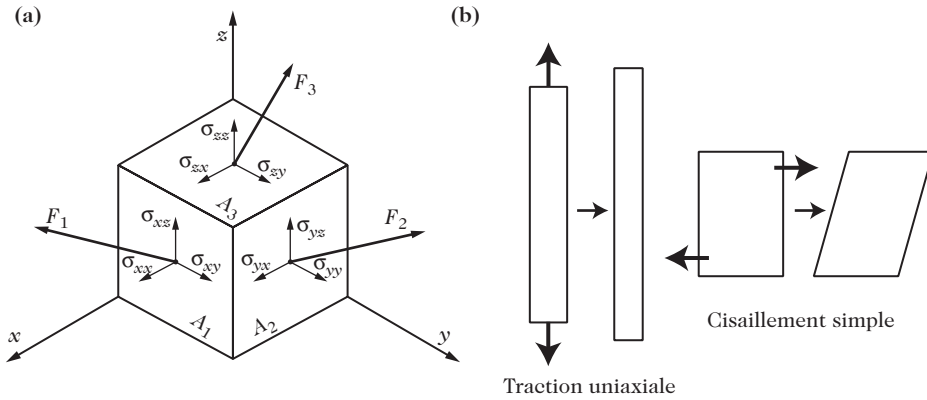


Figure 7.9. États de contrainte d'un matériau : (a) cas général ; (b) cas particuliers de la traction uniaxiale et du cisaillement simple.

En considérant les projections de chacune de ces forces sur les trois axes et en rapportant leur norme à l'unité de surface, on définit ainsi neuf contraintes :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{|\vec{F}_{1x}|}{s}, & \sigma_{xy} &= \frac{|\vec{F}_{1y}|}{s}, & \sigma_{xz} &= \frac{|\vec{F}_{1z}|}{s}, & \sigma_{yx} &= \frac{|\vec{F}_{2x}|}{s}, & \sigma_{yy} &= \frac{|\vec{F}_{2y}|}{s}, \\ & & \sigma_{yz} &= \frac{|\vec{F}_{2z}|}{s}, & \sigma_{zx} &= \frac{|\vec{F}_{3x}|}{s}, & \sigma_{zy} &= \frac{|\vec{F}_{3y}|}{s} & \text{et} & \sigma_{zz} &= \frac{|\vec{F}_{3z}|}{s} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Ces contraintes ont les dimensions d'une pression et sont souvent exprimées en MPa = 10^6 Pa.

La description se simplifie en remarquant que, puisque le cube est en équilibre, le moment des forces appliquées est nul, ce qui implique au premier ordre les égalités suivantes entre les contraintes dites de cisaillement :

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx}, \quad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} \quad \text{et} \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zy} \quad (7.5)$$

À partir des équations (7.4) et (7.5), on décrit l'état de contrainte du matériau par le tenseur des contraintes σ_{ij} , composé des contraintes de cisaillement et des

contraintes dites principales σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

Le tenseur des contraintes prend des formes très simples pour deux géométries d'essais mécaniques qui nous intéressent directement ici (FIG. 7.9.b) :

– la traction uniaxiale :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.7a)$$

– le cisaillement simple :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.7b)$$

Il importe, dans un second temps, de définir l'état de déformation du matériau.

Il est facile d'établir l'expression des déformations selon les axes principaux. Considérons à cette fin (FIG. 7.10.a) un petit élément de volume $dx.dy.dz$ qui subit une déformation caractérisée par des déplacements u , v et w respectivement suivant les axes x , y et z . Les variations dimensionnelles sont de la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial x}dx, \quad \frac{\partial v}{\partial y}dy \quad \text{et} \quad \frac{\partial w}{\partial z}dz \quad (7.8)$$

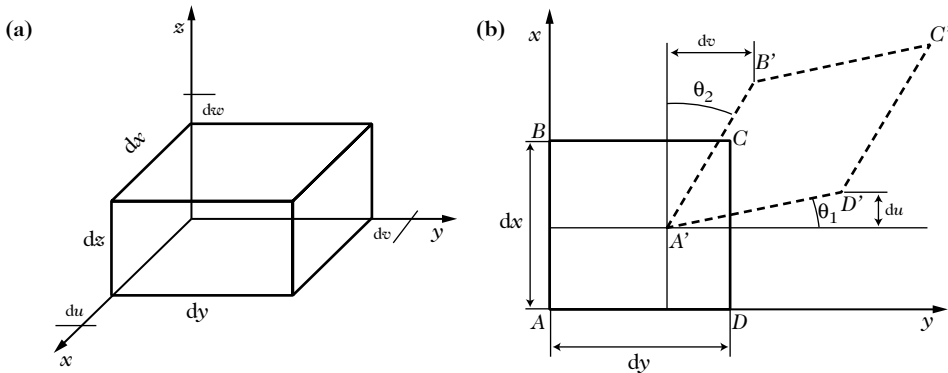


Figure 7.10. Schémas de principe de description des déformations : (a) déformations selon les axes principaux ; (b) déformations de cisaillement.

Les déformations correspondantes sont définies comme des allongements (ou des contractions) par unité de longueur, ce sont donc des grandeurs sans dimension. Elles ont pour expression :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (7.9)$$

L'expression des déformations accompagnées d'un déplacement angulaire (déformations de cisaillement, FIG. 7.10.b) est plus compliquée à établir, car certains déplacements correspondent simplement à des rotations sans déformation de l'élément de matière. Considérons la situation à deux dimensions dans le plan xy (FIG. 7.10.b) : le carré ABCD se transforme en losange A'B'C'D'. On note θ_1 et θ_2 les angles (petits par hypothèse, puisqu'on considère de faibles déformations) que les segments A'B' et A'D' font avec les axes. On voit que :

$$\tan \theta_1 \approx \theta_1 = \frac{du}{dy} \left(\text{assimilé à } \frac{\partial u}{\partial y} \right) \text{ et, de même, } \theta_2 = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (7.10)$$

Le déplacement angulaire global est donc de la forme :

$$\theta_1 + \theta_2 = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad (7.11)$$

La FIG. 7.10.b montre également que la différence angulaire $\theta_1 - \theta_2$ est le double de l'angle de rotation du segment AC sans déformation du carré ABCD ; donc :

$$2(\theta_1 - \theta_2) = \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \quad (7.12)$$

Des relations homologues de (7.11) et (7.12) peuvent être établies en se plaçant dans les plans $y\mathcal{Z}$ et $x\mathcal{Z}$. Après séparation entre les déplacements angulaires qui provoquent des déformations et ceux qui n'en provoquent pas, selon un calcul tensoriel (dont le détail ne nous importe pas ici), on aboutit à l'expression suivante du tenseur des déformations ε_{kl} :

$$\varepsilon_{kl} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} & \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} & \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (7.13)$$

7.5.1.2. Notions de module et de complaisance

Les contraintes et les déformations étant définies, il s'agit, dans une dernière étape, d'établir les relations (linéaires ici, puisque les déformations sont, par hypothèse, très petites) qui lient ces grandeurs entre elles.

L'approche mécanicienne en rend compte, en notation tensorielle, par la loi de Hooke généralisée (ou loi de l'élasticité linéaire) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (7.14a)$$

ou

$$\varepsilon_{kl} = S_{ijkl} \sigma_{ij} \quad (7.14b)$$

C_{ijkl} et S_{ijkl} sont des tenseurs d'ordre 4 dont les composantes sont respectivement les constantes élastiques (homogènes à des modules, exprimés en pascals comme les contraintes) et les complaisances (exprimées en Pa^{-1}). Dans le cadre de ce chapitre, nous n'aurons pas besoin de recourir à ces outils : en l'absence de couplage entre la contrainte élongationnelle σ_{xx} et la contrainte de cisaillement

σ_{xy} , les équations (7.14) se réduisent à :

$$\sigma_{xx} = a\varepsilon_{xx} + b\varepsilon_{yy} + c\varepsilon_{zz} \quad (7.15a)$$

$$\sigma_{xy} = d\varepsilon_{xy} \quad (7.15b)$$

$$\varepsilon_{xx} = a'\sigma_{xx} + b'\sigma_{yy} + c'\sigma_{zz} \quad (7.15c)$$

$$\varepsilon_{xy} = d'\sigma_{xy} \quad (7.15d)$$

où a, b, c, d, a', b', c' et d' sont des constantes dont nous allons préciser la signification dans les cas de la traction uniaxiale, puis du cisaillement simple.

Commençons par définir le module d'Young E , la complaisance élongationnelle J et le coefficient de Poisson ν .

L'application d'une contrainte σ_{xx} produit dans les directions x, y et z des déformations de la forme :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} = J \sigma_{xx} \quad (7.16a)$$

$$\varepsilon_{yy} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{xx} \quad (7.16b)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{xx} \quad (7.16c)$$

On peut également s'intéresser au module de cisaillement G qui relie la déformation ε_{xy} à la contrainte de cisaillement σ_{xy} :

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{G} \sigma_{xy} \quad (7.17)$$

G est relié à E par l'intermédiaire du coefficient de Poisson :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (7.18)$$

Pour les polymères, la valeur de ν varie entre 1/3 à très basse température et 1/2 à $T \geq T_g$. Ainsi, la valeur du module d'Young E est environ trois fois plus grande que celle du module de cisaillement G .

Les équations (7.16a) et (7.18) montrent par ailleurs que les modules E et G , et la complaisance J sont des quantités liées entre elles par des relations très simples. Elles portent la même signification physique, à savoir qu'elles caractérisent la rigidité du matériau. De ce fait, la considération de n'importe laquelle de ces quantités apportera la même information.

7.5.1.3. Analyse mécanique dynamique

De façon plus élaborée que la simple mesure du module d'Young, l'analyse mécanique dynamique consiste à imposer à un matériau une déformation sinusoïdale de pulsation ω (en rad.s^{-1}), et donc de fréquence $f = \omega/2\pi$ (en Hz) :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (7.19)$$

La contrainte associée est alors de la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7.20)$$

où δ désigne l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte.

Pour une déformation imposée suffisamment faible ($\varepsilon_0 < 10^{-2}$ ou 10^{-3}), le module complexe E^* , défini comme le rapport de la contrainte σ à la déformation maximale ε_0 , comporte une partie réelle, le module de conservation E' , en phase avec la déformation, et une partie imaginaire, le module de perte E'' , en quadrature avec la déformation :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (7.21)$$

Pour un solide parfaitement élastique, δ et E'' sont nuls ; pour un liquide visqueux idéal, $\delta = \pi/2$ et E' est nul.

Compte tenu de l'équation (7.21), la tangente de l'angle de perte, $\tan \delta$, est reliée à E' et E'' par :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7.22)$$

Il suffit de substituer G à E dans les équations (7.21) et (7.22) pour caractériser les essais dynamiques en cisaillement.

On définit également la complaisance complexe, J^* , par :

$$J^* = \frac{1}{E^*} = J' - i J'' \quad (7.23)$$

Les complaisances de conservation et de perte s'expriment par les relations :

$$J' = \frac{E'}{E'^2 + E''^2} \quad \text{et} \quad J'' = \frac{E''}{E'^2 + E''^2} \quad (7.24)$$

7.5.2. Sensibilité des grandeurs mécaniques à la transition vitreuse

7.5.2.1. Cas du module d'Young

La FIG. 7.11 montre la variation du module d'Young en fonction de la température pour différents polymères amorphes, linéaires ou réticulés. Ces courbes d'évolution du module traduisent les changements d'état observés en se déplaçant suivant une verticale de la FIG. 7.1.

Pour un polymère non réticulé de masse molaire donnée (FIG. 7.11.a), le module d'Young est élevé à basse température : il faut exercer une grande force pour produire un faible allongement du verre polymère. À la température de transition vitreuse, l'échantillon de faible masse devient un liquide visqueux : son module d'Young chute de façon spectaculaire pour tendre vers zéro. Pour les échantillons de masse molaire supérieure à la masse entre enchevêtrements M_e , l'échantillon devient mou et caoutchoutique à la température de transition vitreuse, il est facilement déformable et son module d'Young décroît de plusieurs décades pour atteindre un plateau, appelé « plateau caoutchoutique », dont l'étendue croît avec la masse molaire. Enfin, lorsque la température est telle que le polymère se trouve dans sa zone de fluidification, le module d'Young tend vers zéro.

De la même façon, l'évolution du module d'Young des réseaux en fonction de la température (FIG. 7.11.b) est en bon accord avec le diagramme d'état de la FIG. 7.1.b. Dans ce cas, on peut noter que le module au plateau caoutchoutique (à $T > T_g$) croît lorsque la masse molaire entre points de réticulation M_r diminue.

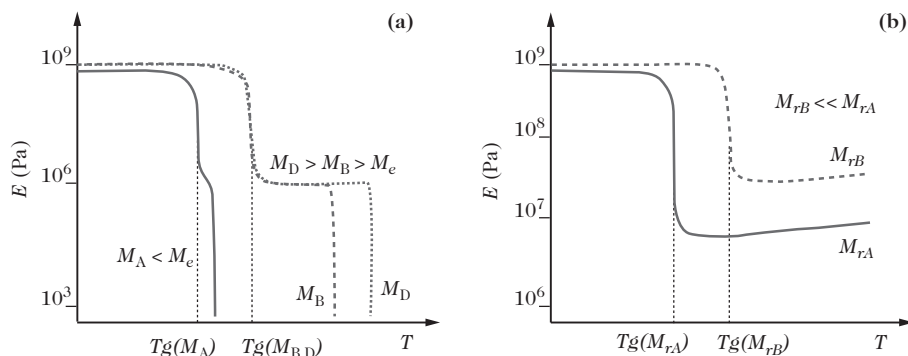


Figure 7.11. Variation schématique du module d'Young en fonction de la température pour des polymères amorphes de formule chimique donnée : (a) polymères non réticulés de masse molaire variable (M_A , M_B , et M_D) ; (b) réseaux tridimensionnels de M_r variable (M_{rA} , et M_{rB}).

7.5.2.2. Cas des données de l'analyse mécanique dynamique

Considérons maintenant les résultats des essais mécaniques dynamiques, dont les conditions ont été données au paragraphe 7.5.1.3. Systématiquement, la transition vitreuse se manifeste par une brusque diminution de E' et un maximum du pic de perte E'' . La FIG. 7.12.a illustre, sur l'exemple d'une résine époxy, l'allure des comportements observés. Les positions en température du maximum de E'' et du point d'inflexion de E' dépendent de la fréquence de la sollicitation mécanique (FIG. 7.13). Signalons que, suivant les polymères, la variation de température de transition vitreuse est de l'ordre de 3 °C à 6 °C par décade de fréquence (autour de 1 Hz).

Il est également possible de déterminer, à une température donnée, la variation des modules E' et E'' en fonction du logarithme de la fréquence de sollicitation. Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur la FIG. 7.12.b. Il est intéressant de constater, et nous le justifierons au paragraphe 7.6.2, que les variations des modules E' et E'' en fonction de la température ou du logarithme de l'inverse de la fréquence sont similaires.

Notons également que les dépendances en fonction de la température (et de la fréquence) de $\tan \delta$ (équation (7.22)) et de la complaisance de perte J'' (équation (7.24)) sont comparables à celle du module de perte E'' . La FIG. 7.14 illustre ce résultat sur l'exemple des données de la FIG. 7.12.a. Le décalage des maxima de $\tan \delta$ et de J'' par rapport à celui de E'' , respectivement d'environ 4 °C et 8 °C vers les hautes températures, est un phénomène observé quel que soit le polymère considéré².

² Ces décalages systématiques n'ont pas de signification physique particulière. $\tan \delta$ et J'' sont, par définition, des fonction $f_3(T)$ définies l'une et l'autre comme le rapport d'une fonction d'allure gaussienne $f_2(T)$, passant par un maximum à la température $T_{2 \max}$, sur une fonction décroissante de forme complexe $f_1(T)$. Dans ces conditions, les maxima des fonctions $f_3(T)$ interviennent à des températures $T_{3 \max}$ supérieures à $T_{2 \max}$. Les écarts $T_{3 \max} - T_{2 \max}$ dépendent de la forme des courbes $f_2(T)$ et $f_1(T)$ considérées. Comme tous les polymères présentent le même type d'évolution de E' et de E'' dans la région de la transition vitreuse, les valeurs de $T_{3 \max} - T_{2 \max}$, respectivement 4 °C et 8 °C pour $\tan \delta$ et J'' , sont indépendantes de la nature chimique du polymère.

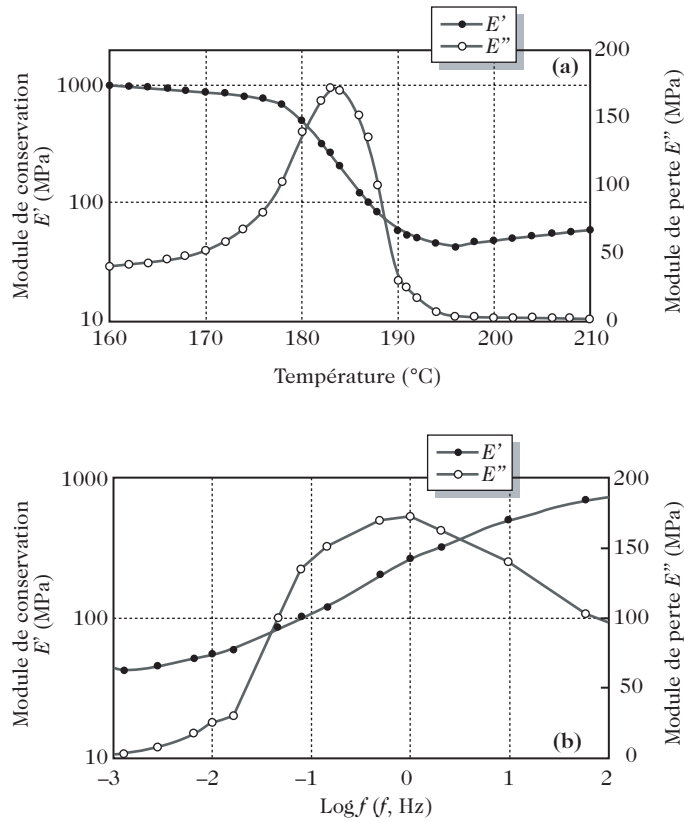


Figure 7.12. Variation des modules E' et E'' mesurés pour un réseau époxy-amine : (a) en fonction de la température, à une fréquence de 1 Hz ; (b) en fonction de la fréquence de sollicitation, à 184 °C. D'après [5].

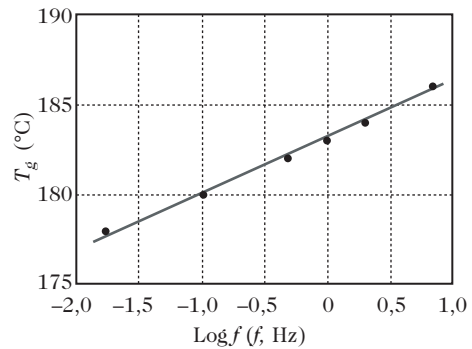


Figure 7.13. Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fréquence de sollicitation en analyse mécanique dynamique (cas du réseau époxy-amine considéré FIG. 7.12).

7.6. Origine moléculaire de la transition vitreuse

Pour mieux comprendre le caractère cinétique de la transition vitreuse et son origine moléculaire, il est utile de considérer plus en détail l'expression mécanique du phénomène et, en particulier, les données d'analyse mécanique dynamique.

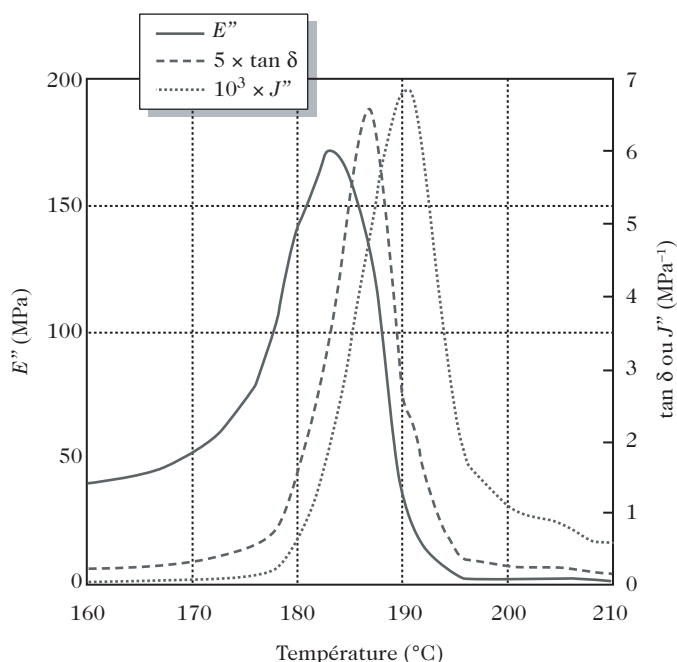


Figure 7.14. Comparaison des dépendances en température de E'' , $\tan \delta$ et J'' . Les courbes sont construites à partir des données de la FIG. 7.12.a, en utilisant les équations (7.22) et (7.24).

7.6.1. Les mouvements coopératifs des liaisons de la chaîne principale

Au niveau moléculaire, la transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements coopératifs de relativement grande amplitude de la chaîne principale dans le matériau polymère. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 7.3, ces mouvements sont essentiellement constitués de changements conformationnels.

Essayons d'interpréter l'expérience précédente d'analyse mécanique en termes de mouvements de la chaîne principale : lorsqu'il n'y a pas ou peu de mouvements à des fréquences supérieures ou égales à la fréquence de sollicitation mécanique f , le matériau a peu de possibilités d'accommoder la déformation qui lui est imposée. Sans la capacité de faire varier les angles de rotation interne Φ_i de l'ensemble de la chaîne principale, il lui reste la possibilité de processus très locaux et non propagatifs :

- mouvement à trois liaisons ou mouvement de type « vilebrequin » (FIG. 5.16), localisés dans des régions de plus faible cohésion ou de plus grande flexibilité (enchaînements aliphatiques) ;
- variations infimes des angles de valence θ_i ou des longueurs de liaison b_i , qui demandent une énergie relativement grande.

Le polymère apparaît donc dur, rigide et cassant. Son module est élevé.

Au contraire, lorsque des mouvements coopératifs de relativement grande amplitude de la chaîne principale se produisent à des fréquences égales ou supérieures

à la fréquence de sollicitation f , ces mouvements permettent au matériau de répondre à la déformation qui lui est imposée et son module est relativement faible. La transition vitreuse se produit lorsque la fréquence des mouvements coopératifs (de relativement grande amplitude, qui mettent en jeu 10 à 20 liaisons de la chaîne principale) est précisément de l'ordre de la fréquence de sollicitation. La variation de la température de transition vitreuse en fonction de f reflète donc la variation de la fréquence des mouvements moléculaires, ν_c , en fonction de la température.

Pour observer les mêmes mouvements, caractéristiques de la transition vitreuse, à des fréquences de plus en plus élevées, il faut chauffer de plus en plus l'échantillon pour activer ces mouvements; la température de transition vitreuse, qui correspond à l'apparition de ces mouvements, est donc une fonction croissante de la fréquence de sollicitation. Nous retrouvons ici l'allure qualitative des données de la FIG. 7.13.

Ce résultat est traduit quantitativement par la loi de Williams, Landel et Ferry³, ou loi WLF, qui donne la variation du temps caractéristique des mouvements, $\tau_c(T)$, à une température T en fonction de l'écart à la température de transition vitreuse ($T - T_g$) :

$$\log \frac{\tau_c(T)}{\tau_c(T_g)} = -\log \frac{\nu_c(T)}{\nu_c(T_g)} = -\frac{C_1^g(T - T_g)}{C_2^g + T - T_g} \quad (7.25)$$

où $\nu_c(T)$ et $\nu_c(T_g)$ représentent les fréquences des mouvements moléculaires respectivement aux températures T et T_g .

Les coefficients C_1^g et C_2^g sont des caractéristiques du polymère considéré. Leurs valeurs moyennes, prises sur un ensemble de polymères différents, sont de l'ordre de 17,5 (grandeur sans dimension) pour C_1^g et 52 °C pour C_2^g , lorsque la température de transition vitreuse considérée est exprimée en °C et mesurée à une fréquence de sollicitation de 1 Hz. En fait, d'un polymère à l'autre, C_1^g peut varier de 8 à 25, et C_2^g de 25 à 80 °C.

7.6.2. Équivalence temps-température

Considérons, sur un exemple particulier, l'allure très générale des courbes de variation du module de conservation E' en fonction de l'inverse de la fréquence de sollicitation, à différentes températures. La FIG. 7.15 concerne un échantillon de polystyrène.

Pour des sollicitations de fréquence très grande, il n'existe pas, dans le polymère, de mouvements susceptibles d'accommoder la déformation et le module de conservation est donc élevé. Lorsque la fréquence de la sollicitation diminue ($1/f$ augmente), il arrive un moment où la fréquence de la sollicitation devient de l'ordre de la fréquence des mouvements coopératifs de la chaîne principale. On observe alors une chute de module, caractéristique de la transition vitreuse. Pour

³ John Douglas FERRY (1912-2003) est considéré comme « le » spécialiste des propriétés viscoélastiques des polymères. Son ouvrage, *Viscoelastic Properties of Polymers*, publié en 1961 et réédité en 1970 et 1980, fait référence dans le domaine. En 1955, il co-signa avec ses collaborateurs Malcolm L. WILLIAMS et Robert F. LANDEL l'article [6] dans lequel apparaît pour la première fois l'équation WLF.

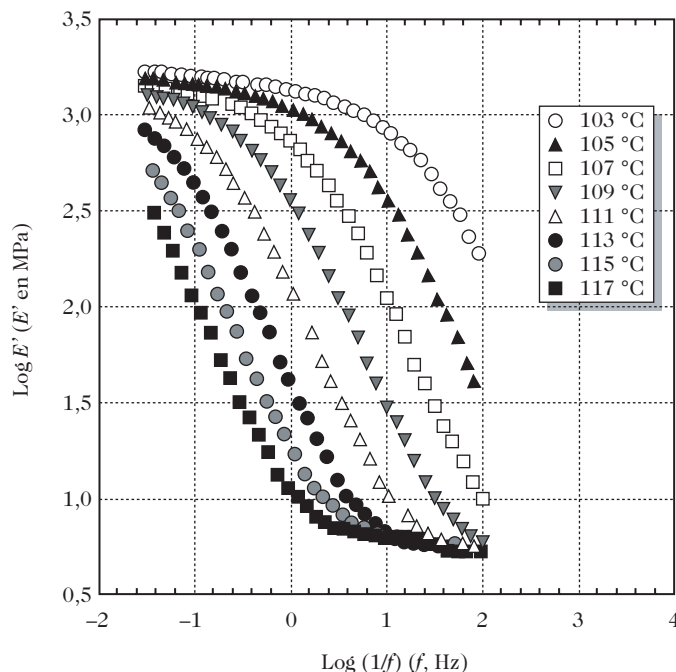


Figure 7.15. Variation du module de conservation E' en fonction de l'inverse de la fréquence de sollicitation pour un échantillon de polystyrene à différentes températures. D'après [3].

des fréquences encore plus faibles, le polymère se trouve au-dessus de la transition vitreuse associée à ces fréquences. Les courbes représentées sur la FIG. 7.15 ont donc une allure très semblable à la variation du module observée en fonction de la température. Il existe donc une équivalence temps-température, où le temps ici est proportionnel à $1/f$. De la même façon, cette équivalence temps-température explique la similitude des variations observées en fonction de la température et de $\log f$ sur les FIGS. 7.12.a et 7.12.b.

Qualitativement, ce phénomène est bien illustré par le comportement du Silly Putty[®], un dérivé de type polysiloxane : si l'on donne un coup de marteau à une balle de ce matériau, ce qui est l'équivalent d'une sollicitation très brève (donc une fréquence élevée), la balle se casse : elle est rigide et a un module de conservation élevé pour les sollicitations de forte fréquence. Si la balle est lancée doucement contre un mur, elle rebondit : son comportement est caractéristique d'une réponse élastique. Enfin, si cette balle est posée sur une table, ce qui revient à exercer une sollicitation très lente, le polymère finit par s'écouler, la balle perd sa forme initiale : à temps long, son module de conservation est très faible.

D'un point de vue quantitatif, l'équivalence entre les effets du temps (ou de la fréquence) et de la température permet de construire des courbes maîtresses. À une température T_0 arbitrairement choisie comme référence, ces courbes donnent l'évolution du module de conservation du matériau sur une gamme étendue de fréquences. En négligeant la variation de masse volumique sur la plage étroite de

températures considérée, on peut écrire :

$$E(T, f) = E(T_0, f_0 a_{T/T_0}) \quad (7.26)$$

où a_{T/T_0} est le facteur de glissement horizontal appliqué à la courbe à la température T pour la superposer à celle relative à la température T_0 .

À titre d'exemple, la FIG. 7.16 montre, dans le cas du module de conservation E' , la courbe maîtresse obtenue pour le polystyrène à partir des données de la FIG. 7.15. De la même façon, une courbe maîtresse du module de perte E'' peut être obtenue (FIG. 7.16.b) à partir des données correspondantes (non montrées) en leur appliquant les mêmes facteurs de glissement a_{T/T_0} qu'à E' .

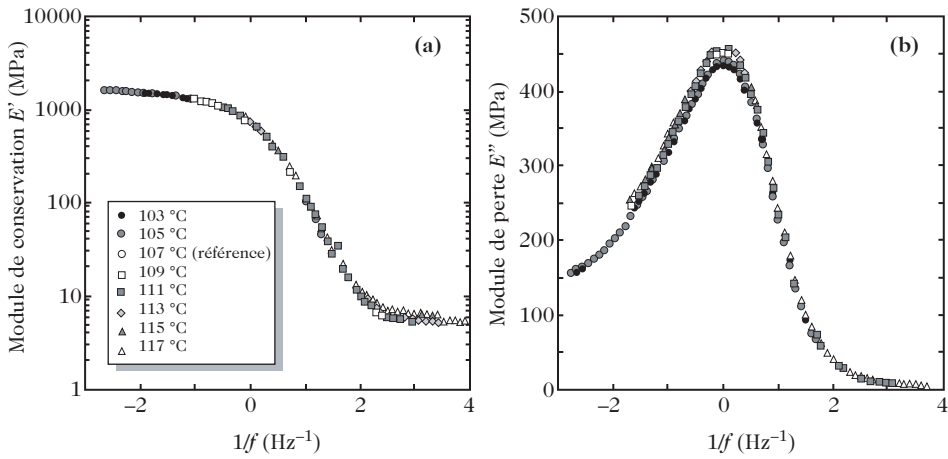


Figure 7.16. Courbes maîtresses d'un échantillon de polystyrène à la température de référence de 107 °C : **(a)** courbe maîtresse du module de conservation E' construite à partir des données de la FIG. 7.15 ; **(b)** courbe maîtresse du module de perte E'' construite avec les mêmes facteurs de glissement. D'après [3].

Une propriété importante des facteurs de glissement est d'être la traduction « macroscopique » des temps caractéristiques, $\tau_c(T)$, des mouvements impliqués dans la transition vitreuse :

$$\log \frac{\tau_c(T)}{\tau_c(T_0)} = \log (a_{T/T_0}) \quad (7.27)$$

De ce fait, les valeurs de a_{T/T_0} suivent la loi WLF (équation 7.25) et ainsi :

$$\log (a_{T/T_0}) = -\frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (7.28)$$

Le passage d'une température de référence à une autre (par exemple de T_0 à T_g) se fait par l'intermédiaire des relations satisfaites par les coefficients viscoélastiques :

$$T_0 - C_2^0 = T_g - C_2^g = T_{infini} \quad (7.29)$$

$$C_1^0 C_2^0 = C_1^g C_2^g = \text{constante} \quad (7.30)$$

Mathématiquement, T_{infini} représente la température à laquelle l'équation WLF diverge. Physiquement, c'est la température la plus basse à laquelle on observe

les mouvements de transition vitreuse à une fréquence infiniment faible (ou un temps infiniment long)⁴. Au-delà de sa signification théorique, cette quantité présente un intérêt pratique : elle offre un moyen d'évaluer la tenue à la chaleur d'un polymère donné et, par voie de conséquence, son aptitude à une utilisation comme polymère de structure. Supposons, par exemple, qu'un choix soit à faire entre le polystyrène et le poly(méthacrylate de méthyle) dont les $T_{infini} = T_g - C_2^g$ valent respectivement [3] $T_{infini}(\text{PS}) \approx 105^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C} = 55^\circ\text{C}$ et $T_{infini}(\text{PMMA}) \approx 125^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C} = 90^\circ\text{C}$. Contrairement au PS, le PMMA ne présente aucun risque de se déformer (en développant des mouvements de transition vitreuse) par exposition prolongée aux forts rayonnements d'un soleil d'été et peut donc être retenu pour l'application envisagée.

7.7. Aperçu des théories de la transition vitreuse

Sans entrer dans le détail des nombreux modèles théoriques concernant la transition vitreuse, souvent très complexes, qui ont été élaborés au fil du temps, nous limiterons ici à extraire les fondements de deux approches complémentaires qui permettent d'éclairer un certain nombre d'observations données dans les paragraphes précédents. La première approche est thermodynamique, elle est fondée sur l'influence de la température sur les équilibres conformationnels. La seconde est cinétique, elle repose sur la notion de volume libre dynamique.

7.7.1. Théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio

La théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio, initialement proposée en 1958 [9], a connu diverses évolutions.

Supposons, pour simplifier, que les liaisons du squelette de la chaîne polymère ne peuvent adopter que deux conformations, l'une de haute énergie notée h et l'autre de basse énergie notée b . Si n_h et n_b désignent respectivement le nombre de conformations de haute et de basse énergie, la fraction de conformations de haute énergie à la température T est définie par la relation :

$$x_h = \frac{n_h}{n_h + n_b} \quad (7.31)$$

x_h dépend de kT et de ΔE_{bh} , différence entre l'énergie des conformations b et h , selon une loi de Boltzmann :

$$x_h = \frac{\exp(-\Delta E_{bh}/kT)}{1 + \exp(-\Delta E_{bh}/kT)} \quad (7.32)$$

Selon cette équation, les deux états sont également peuplés à température infiniment élevée et x_h vaut alors 1/2. En revanche, à température très faible T_b telle que $kT_b \ll \Delta E_{bh}$, n_h et x_h tendent vers 0. Entre ces deux situations limites,

⁴ Une autre expression, proposée très antérieurement dans le domaine des céramiques et des métaux [8] et connue sous le nom d'équation Vogel-Fulcher-Tamman (ou équation VFT), est en fait équivalente à l'équation WLF. Elle s'écrit sous la forme : $\ln \tau_c(T) = C_{VFT} + \frac{H_{VFT}}{T - T_{infini}}$. C_{VFT} et H_{VFT} sont des constantes et T_{infini} a la même signification que dans l'équation WLF.

x_h diminue au fur et à mesure que T diminue : la FIG. 7.17 schématise l'état de peuplement des deux niveaux à une température $T_1 \gg T_g$ et à la température T_g .

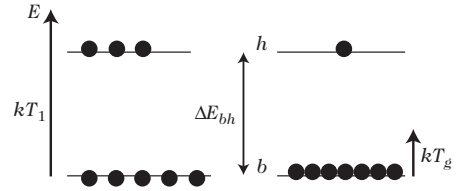


Figure 7.17. Influence de la température sur le peuplement d'un système à deux niveaux d'énergie.

Reprenons, sur ces bases, la courbe d'évolution du volume massique lors d'un abaissement de température (à vitesse constante) à partir de l'état liquide (ou caoutchoutique), reproduite sur la FIG. 7.18 à partir de la FIG. 7.7.

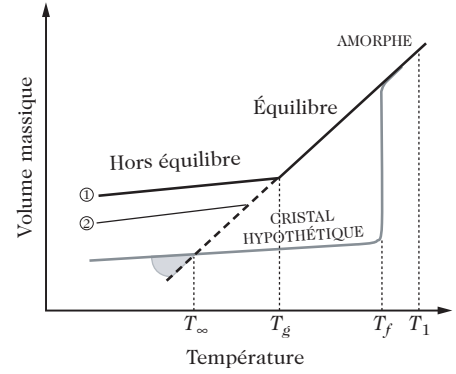


Figure 7.18. Évolution du volume massique d'un polymère lors d'un refroidissement à vitesse constante à partir de l'état fondu. ① Refroidissement rapide. ② Refroidissement lent.

Durant son refroidissement à partir de la température initiale T_1 , à laquelle la fraction de conformations de haute énergie est x_{h1} , le système reste en équilibre conformationnel aussi longtemps que n_b peut croître aux dépens de n_h comme cela est imposé par l'équation (7.32), autrement dit, aussi longtemps que les changements de conformation se font suffisamment rapidement pour le permettre. Cette condition est d'autant plus difficile à satisfaire que la température s'abaisse, puisque la fréquence des mouvements diminue lorsque la température diminue. La rupture de pente observée en dessous de la température T_g traduit le cas où le système « décroche » de la courbe d'équilibre car les mouvements sont trop lents comparativement à la vitesse de refroidissement. Logiquement, un refroidissement effectué à vitesse plus lente laisse le système évoluer plus longtemps sur la courbe d'équilibre conformationnel, si bien que T_g est alors plus basse, comme le montrent les FIG. 7.7 et FIG. 7.18. De même, un arrêt du refroidissement à une température T légèrement inférieure à T_g permet au système de rattraper la courbe d'équilibre conformationnel en laissant aux mouvements moléculaires tout le temps nécessaire pour atteindre la valeur de x_h prévue par l'équation (7.32). Ce dernier phénomène est appelé le vieillissement physique.

Ainsi, selon cette théorie, la transition vitreuse, passage de l'état liquide visqueux (ou caoutchoutique) à l'état vitreux, traduit la transition entre un état d'équilibre conformationnel, dans lequel x_h diminue quand la température s'abaisse, et un état hors équilibre conformationnel, dans lequel la valeur de x_h reste quasi-constante⁵ et très voisine de :

$$x_{hg} = \frac{\exp(-\Delta E_{bh}/kT_g)}{1 + \exp(-\Delta E_{bh}/kT_g)} \quad (7.33)$$

⁵ La diminution linéaire du volume massique observée en dessous de T_g n'est pas gouvernée, pour l'essentiel, par des effets conformationnels. Elle traduit simplement la densification de n'importe quel solide présentant un coefficient de dilatation non nul.

Une information supplémentaire peut être extraite de cette FIG. 7.18 en superposant à la réponse du polymère amorphe celle d'un polymère hypothétique de même structure chimique qui serait totalement cristallin (nous verrons au chapitre 9 qu'un tel polymère n'a aucune chance d'exister, mais cette réserve n'a aucune incidence sur le raisonnement). Il est aisé de se convaincre que la température de fusion, T_f , d'un polymère semi-cristallin est plus élevée que sa T_g puisque, pour cristalliser, les chaînes doivent disposer de suffisamment de mobilité pour adopter une conformation régulière de type hélice ou zigzag planaire et, donc, se trouver à une température supérieure à T_g . On remarque qu'une intersection existe entre la courbe relative au cristal et celle relative au polymère amorphe à une abscisse désignée par T_{infini} . Pour $T < T_{infini}$, le matériau amorphe présenterait une compacité plus élevée que le cristal (paradoxe de Kauzmann), ce qui est physiquement inacceptable. Ainsi, la courbe d'équilibre de l'amorphe à $T < T_{infini}$ n'a pas de sens. En d'autres termes, T_{infini} est la température limite d'observation des mouvements associés à la transition vitreuse à vitesse de refroidissement infiniment lente. Ce résultat est en parfait accord avec l'existence d'une température T_{infini} dans la relation WLF (équation 7.29).

7.7.2. Théorie du volume libre dynamique

La théorie du volume libre dynamique s'appuie sur l'idée que la transition vitreuse met en jeu des mouvements moléculaires coopératifs portant sur une dizaine ou une vingtaine de liaisons du squelette. Pour que de tels mouvements soient actifs, deux conditions doivent être satisfaites :

- la présence de sites de mobilité spontanée, rôle joué par les régions de faible cohésion et les extrémités de chaîne ;
- l'existence d'un volume libre suffisant pour que les mouvements puissent se propager le long de la chaîne.

Il est important de souligner que ce volume libre n'est pas le volume inoccupé par les atomes au sein de la matière (qui représenterait à peu près 35 % du volume total), mais une faible fraction du volume inoccupé, celle effectivement accessible aux mouvements segmentaires, que l'on désigne parfois par volume libre dynamique pour éviter toute confusion. À T_g , ce volume libre dynamique représente 2 à 3 % du volume total du matériau.

Un parallèle peut être fait avec les voyageurs « entassés » à l'intérieur d'une rame de métro à une heure de grande affluence. Comme le schématise la FIG. 7.19.a, la configuration des voyageurs peut être figée entre deux stations : même si le volume inoccupé est important (espace au-dessus des têtes et sous les sièges), le volume libre dynamique est, lui, trop réduit pour permettre des mouvements. L'apparition d'une mobilité locale (le mouvement du voyageur A qui se lève de son strapontin sur la FIG. 7.19.b) est insuffisante pour permettre des mouvements concertés et le voyageur B devra attendre une situation plus favorable pour se rapprocher de la porte du wagon. En revanche, l'arrêt de la rame à une station et la descente de voyageurs en nombre suffisant permettent une large redistribution des voyageurs qui restent au sein de l'espace disponible, et le voyageur B peut en profiter pour atteindre son objectif (FIG. 7.19c).

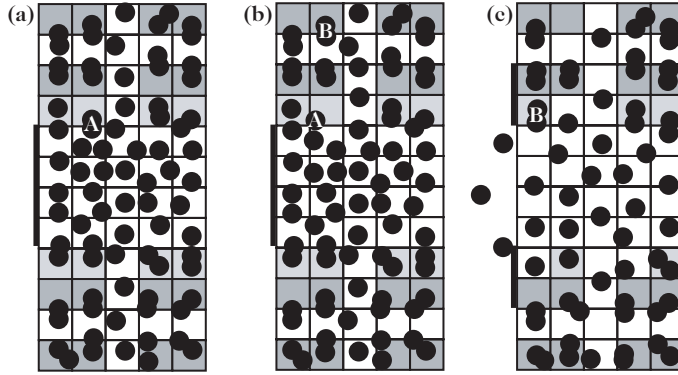


Figure 7.19. Illustration schématique du concept de volume libre dynamique : la répartition des voyageurs dans un wagon de métro. **(a)** wagon bondé : absence de volume libre ; **(b)** le voyageur A se lève de son strapontin et le volume libre est inférieur à sa valeur critique ; **(c)** des voyageurs descendent et le volume libre est supérieur à sa valeur critique.

Dans le cas des polymères, la théorie du volume libre attribue à l'accroissement du volume libre dynamique la différence de volume massique entre le solide vitreux et le liquide (ou le caoutchouc) observée au-dessus de T_g , comme schématisé sur la FIG. 7.20. Il en résulte l'équation d'accroissement de la fraction de volume libre dynamique (*free volume*, d'où l'indice *f*), $\varphi_f(T)$, en fonction de la température, valable pour $T > T_g$:

$$\varphi_f(T) = \varphi_f(T_g) + (\beta_\ell - \beta_g)(T - T_g) \quad (7.34)$$

où $\varphi_f(T_g)$ est la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse et $(\beta_\ell - \beta_g) = \alpha_f$ le coefficient d'expansion du volume libre pour $T > T_g$.

Les théories moléculaires de la viscoélasticité montrent comment l'équation (7.34) est utile pour retrouver l'équation WLF et donner une signification moléculaire aux coefficients viscoélastiques C_1^0 et C_2^0 . Le calcul correspondant est détaillé dans l'encadré ci-dessous.

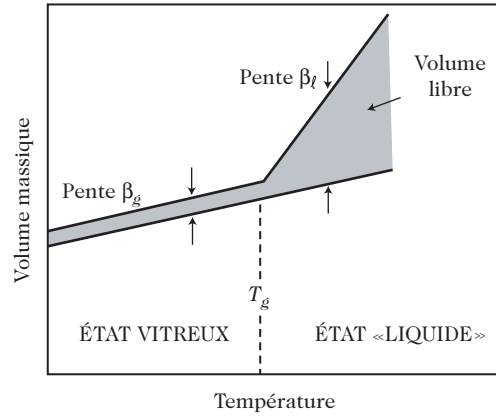


Figure 7.20. Variation du volume massique et du volume libre en fonction de la température.

L'équation WLF retrouvée

Les modèles moléculaires du comportement viscoélastique des polymères en masse montrent que les facteurs de glissement a_{T/T_0} , introduits dans les équations (7.26)

et (7.27), sont reliés à la viscosité η par la relation :

$$a_{T/T_0} = \frac{\eta(T)\rho(T_0)T_0}{\eta(T_0)\rho(T)T} \quad (7.35)$$

Cette expression se simplifie en :

$$a_{T/T_0} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (7.36)$$

avec l'approximation $\rho(T_0)T_0 = \rho(T)T$, ce qui revient à n'effectuer aucun glissement vertical au cours de la construction des courbes maîtresses.

La dépendance en température de la viscosité peut être décrite par la relation de Doolittle :

$$\ln [\eta(T)] = \ln A + B \frac{v - v_f}{v_f} \quad (7.37)$$

dans laquelle A et B sont des constantes, et v et v_f représentent respectivement le volume et le volume libre. Comme v_f est très inférieur à v , la relation précédente devient :

$$\ln [\eta(T)] = \ln A + B \frac{v}{v_f} = \ln A + \frac{B}{\varphi_f(T)} \quad (7.38)$$

où $\varphi_f(T)$ est la fraction de volume libre disponible à la température $T > T_g$.

De la même façon :

$$\ln [\eta(T_0)] = \ln A + \frac{B}{\varphi_f(T_0)} \quad (7.39)$$

si bien que :

$$\log(a_{T/T_0}) = \frac{B}{2,3} \left(\frac{1}{\varphi_f(T)} - \frac{1}{\varphi_f(T_0)} \right) \quad (7.40)$$

Compte tenu de l'équation (7.34), il vient :

$$\log(a_{T/T_0}) = \frac{B}{2,3} \left(\frac{1}{\varphi_f(T_0) + \alpha_f(T - T_0)} - \frac{1}{\varphi_f(T_0)} \right) \quad (7.41)$$

soit encore :

$$\log(a_{T/T_0}) = -\frac{B}{2,3} \left[\frac{\alpha_f(T - T_0)}{(\varphi_f(T_0))^2 + \alpha_f(T - T_0)\varphi_f(T_0)} \right] \quad (7.42)$$

et finalement :

$$\log(a_{T/T_0}) = -\frac{\frac{B(T-T_0)}{2,3\varphi_f(T_0)}}{\frac{\varphi_f(T_0)}{\alpha_f} + T - T_0} = -\frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (7.43)$$

On remarque que C_1^0 varie comme l'inverse de la fraction de volume libre disponible à la température de référence T_0 , et que le produit $C_1^0 C_2^0 = B\alpha_f$ est bien une constante indépendante de la température, comme annoncé dans l'équation (7.30).

L'équation (7.34) peut également être utilisée pour démontrer la loi de dépendance de la température de transition vitreuse d'un polymère donné en fonction de sa masse molaire. Considérons un polymère de structure chimique donnée et calculons l'écart entre la température de transition vitreuse du polymère de masse infinie, $T_g(M_\infty)$, et la température de transition vitreuse du polymère de masse M ,

$T_g(M)$. Supposons que la fraction de volume libre à T_g , $\varphi_f(T_g)$, est indépendante de la masse molaire du polymère et appliquons la formule (7.34) au polymère de masse infinie à la température T :

$$\varphi_f(T, M_\infty) = \varphi_f(T_g) + (\beta_\ell - \beta_g) [T - T_g(M_\infty)] \quad (7.44)$$

puis au polymère de masse M à la température T :

$$\varphi_f(T, M) = \varphi_f(T_g) + (\beta_\ell - \beta_g) [T - T_g(M)] \quad (7.45)$$

il vient :

$$\varphi_f(T, M) - \varphi_f(T, M_\infty) = (\beta_\ell - \beta_g) [T_g(M_\infty) - T_g(M)] \quad (7.46)$$

L'accroissement de la fraction de volume libre entre les deux échantillons de polymère, $\varphi_f(T, M) - \varphi_f(T, M_\infty)$, peut être attribué à l'existence d'extrémités de chaîne qui facilitent les changements conformationnels. Si l'on affecte un volume libre élémentaire θ_f à chaque extrémité de chaîne, le nombre d'extrémités de chaîne par unité de masse du polymère est $\frac{2\rho N_A}{M}$ et le volume libre additionnel dans le polymère de masse M s'écrit :

$$\varphi_f(T, M) - \varphi_f(T, M_\infty) = \frac{2\rho N_A \theta_f}{M} \quad (7.47)$$

et la différence des températures de transition vitreuse est :

$$T_g(M_\infty) - T_g(M) = \frac{2\rho N_A \theta_f}{M(\beta_\ell - \beta_g)} \quad (7.48)$$

La température de transition vitreuse dépend donc de $-1/M$. La formule est en accord avec l'allure qualitative de la variation de température de transition vitreuse reproduite sur la FIG. 7.1, avec un effet relativement important pour les faibles masses molaires et un effet quasiment négligeable pour les fortes masses molaires. Cette dépendance en $-1/M$ pour un échantillon isomoléculaire implique une variation en $-1/\overline{M}_n$ de la température de transition vitreuse pour un échantillon polymoléculaire. Ce résultat est illustré sur la FIG. 7.21, qui montre la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la masse molaire pour le polystyrène et le polybutadiène. Il est intéressant de constater que, pour le polybutadiène de faible température de transition vitreuse, l'effet de la masse est beaucoup moins marqué que sur le polystyrène de forte température de transition vitreuse.

À structure chimique et masse molaire fixées, l'architecture des chaînes influence la valeur de la température de transition vitreuse en relation avec le volume élémentaire θ_f disponible

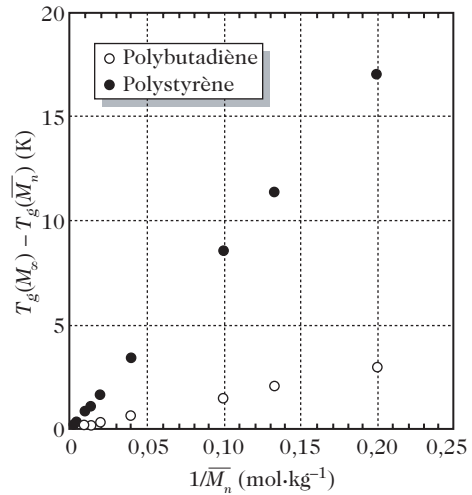


Figure 7.21. Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n pour le polystyrène et le polybutadiène.

à chaque extrémité de chaîne. Ainsi, un macrocycle présente une température de transition vitreuse plus élevée que son homologue linéaire. Inversement, un polymère ramifié a une température de transition vitreuse plus faible que son homologue linéaire.

De très jolis résultats ont été rapportés dans le cas de polystyrènes en forme d'étoiles à quatre et six branches. Comme les échantillons ont été préparés par voie anionique (voir chapitres 1 et 3), toutes les étoiles ont sensiblement la même masse molaire totale et leurs branches sont de longueur identique. Dans ces conditions, les températures de transition vitreuse évoluent en fonction de la masse molaire totale suivant une loi en $1/M$ (FIG. 7.22), comme le prédit l'équation (7.48). Comme attendu également, T_g diminue, à masse molaire fixée, en passant du polymère linéaire au polymère à quatre branches et, plus encore, au polymère à six branches.

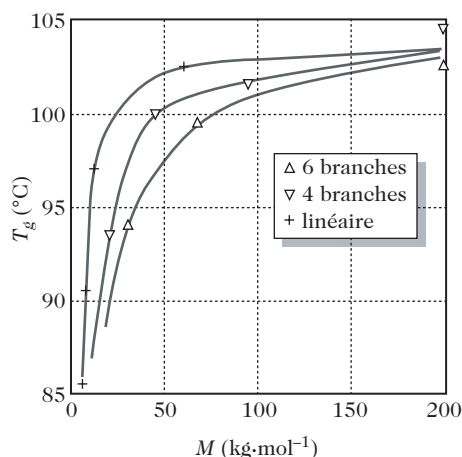


Figure 7.22. Influence de la masse molaire sur T_g de polystyrènes linéaires et en étoile. D'après [10].

La FIG. 7.23 montre que l'effet des extrémités de chaînes se fait sentir quantitativement : toutes les données de la FIG. 7.22 se placent sur une même droite en reportant T_g en fonction de g/M , où g est le nombre d'extrémités de chaîne de chaque objet, à savoir deux pour les chaînes linéaires, quatre pour les étoiles à quatre branches et six pour les étoiles à six branches.

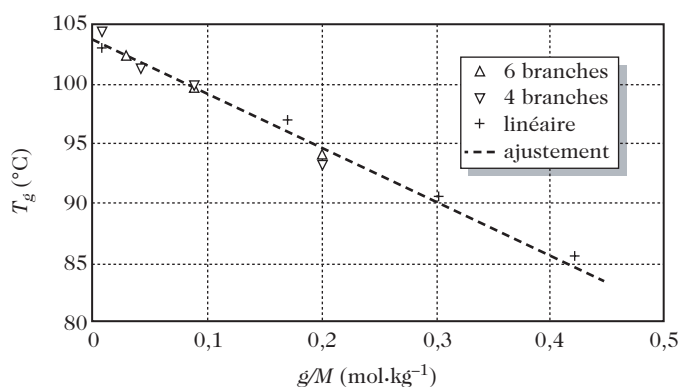


Figure 7.23. Courbe de dépendance de T_g en fonction de la masse molaire totale de polystyrènes linéaires et en étoile (données issues de la FIG. 7.22).

Ainsi, en accord avec l'équation (7.48), on a :

$$T_g(M_\infty) - T_g(M) = \frac{Kg}{M} \quad (7.49)$$

où K est une constante exprimée en K.kg.mol^{-1} .

7.8. Influence de la structure chimique du polymère sur la température de transition vitreuse

Considérons les quelques polymères de forte masse molaire dont la température de transition vitreuse à 1 Hz est reportée sur le tableau 7.1.

Remarquons d'abord que la température de transition vitreuse dépend fortement, non seulement de la structure chimique de l'unité de répétition, mais aussi, pour une unité de répétition donnée, de la microstructure du squelette carboné. Par exemple, le poly(méthacrylate de méthyle) a une température de transition vitreuse de 50 °C si le polymère est isotactique, et de 130 °C s'il est syndiotactique.

Les polymères dont le squelette est composé de motifs très flexibles, tels que $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ou $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_2)-\text{O}-$, ont une température de transition vitreuse faible. Le poly(diméthylsiloxane) a la plus faible température de transition vitreuse connue pour un polymère (−123 °C).

L'introduction, sur une chaîne aliphatique naturellement flexible, de substituants latéraux rigides, comme le cycle benzénique du polystyrène, gêne considérablement les sauts conformationnels de la chaîne principale et, par conséquent, augmente beaucoup la température de transition vitreuse.

Pour les mêmes raisons, la présence d'un groupement méthyle en α de la chaîne principale conduit à une augmentation marquée de la température de transition vitreuse. On peut le constater en comparant le polystyrène et le poly(α -méthylstyrène), ou bien le polybutadiène cis-1,4 et le polyisoprène cis-1,4, ou encore le polyacrylate et le polyméthacrylate porteurs du même groupement R.

Les interactions intra-chaînes et inter-chaînes ont également une influence sur la facilité avec laquelle la chaîne effectue des mouvements. L'existence de groupements polaires ou de liaisons hydrogène augmente ces interactions. Par exemple, le poly(oxyde d'éthylène), avec ses liaisons C–O polarisées, a une température de transition vitreuse de −80 °C, supérieure à celle du polyéthylène. De même, le polychloroprène a une T_g plus élevée que le polyisoprène.

À l'inverse, une façon de diminuer les interactions entre les chaînes principales consiste à écarter ces chaînes les unes des autres grâce à la présence de substituants latéraux flexibles. Le tableau 7.2 illustre ce résultat dans le cas de deux familles de structure chimique différente, celle des poly(4-alkyl styrènes) et celle des poly(méthacrylates d'alkyle).

Enfin, si le squelette est constitué de motifs très rigides, comme des noyaux phényle ou des motifs aromatiques fortement conjugués, T_g est très élevée et peut atteindre des valeurs proches de 400 °C dans le cas de certains polyimides aromatiques, volontiers utilisés pour des applications dans le domaine aérospatial.

Dans les polymères réticulés, la présence des points de réticulation gêne le mouvement du squelette à leur voisinage. Si le polymère est faiblement réticulé, cette perturbation reste limitée à un faible nombre d'unités de la chaîne et la température de transition vitreuse varie peu. Au contraire, si le polymère est fortement réticulé, l'effet des points de réticulation se fait sentir sur la majorité des unités monomères et la température de transition vitreuse augmente. Dans les

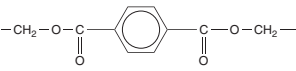

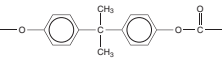
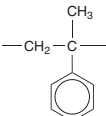
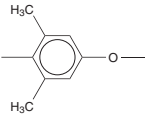
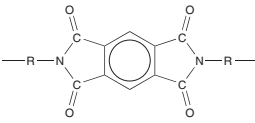
Polymère	T_g (°C)	Polymère	T_g (°C)
Poly(diméthylsiloxane) -O-Si(CH ₃) ₂ -	-123	Poly(méthacrylate de méthyle) [isotactique] -CH ₂ -C(CH ₃)(COO(CH ₃))-	50
Polyéthylène -CH ₂ -CH ₂ -	-100	Polyamide-6,6 -NH(CH ₂) ₆ -NH-CO(CH ₂) ₄ CO-	50
Polybutadiène cis-1,4 -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	-85	Poly(éthylène téréphtalate) 	69
Poly(oxyde d'éthylène) -CH ₂ -CH ₂ -O-	-80	Poly(chlorure de vinyle) -CH ₂ -CHCl-	87
Polyisoprène cis-1,4 -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CH ₂ -	-72	Polyacrylonitrile -CH ₂ -CH(CN)-	97
Poly(oxyde de propylène) -CH ₂ -CH(CH ₃)-O-	-60	Polystyrène -CH ₂ -CH- 	105
Polychloroprène -CH ₂ -C(CH ₂)=CH-CH ₂ - Cl	-50	Poly(méthacrylate de méthyle) [syndiotactique] -CH ₂ -C(CH ₃)(COO(CH ₃))-	130
Poly(acrylate de butyle) -CH ₂ -CH(COOBu)-	-45	Poly(carbonate de bisphénol-A) 	149
Poly(fluorure de vinylidène) -CH ₂ -CF ₂ -	-40	Poly(α-méthyl styrène) 	172
Poly(acrylate de méthyle) -CH ₂ -CH(COOCH ₃)-	10	Poly(oxyde de diméthylphénylène) 	216
Polypropylène [isotactique] -CH ₂ -CH(CH ₃)-	20	Polyimides aromatiques 	> 300
Poly(acétate de vinyle) -CH ₂ -CH(OCOCH ₃)-	30		

Tableau 7.1. Températures de transition vitreuse de quelques polymères usuels.

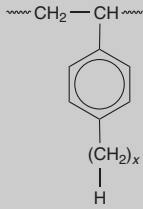
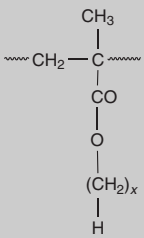
x	Poly(4-alkyl styrènes)	Poly(méthacrylates d'alkyle)
		
1	93 °C	115 °C
2	≈ 70 °C	66 °C
3	≈ 30 °C	35 °C
4	6 °C	17 °C
6	-27 °C	-5 °C
8	-45 °C	-45 °C
10	-65 °C	-70 °C

Tableau 7.2. Sensibilité de T_g à la présence d'enchaînements $-(CH_2)_x-$ en chaîne latérale⁶.

résines époxydes formées à partir d'un diglycidyléther, il a été montré (voir paragraphe 1.3) que l'emploi d'un mélange de monoamine et de diamine permet de contrôler le taux de réticulation : en effet, la monoamine génère des enchaînements époxy-amine linéaires, alors que la diamine est un point de réticulation. Dans ces systèmes, la température T_g est une fonction linéaire du taux de réticulation, comme le montre la FIG. 7.24. La température de transition vitreuse du polymère réticulé, $T_g(\text{réticulé})$, peut donc être exprimée en fonction de celle du polymère linéaire correspondant, $T_g(\text{linéaire})$, de la façon suivante :

$$T_g(\text{réticulé}) = T_g(\text{linéaire}) + K_r / \overline{M_r} \quad (7.50)$$

où $\overline{M_r}$ est la masse molaire moyenne entre points de réticulation et K_r un facteur de proportionnalité, d'autant plus grand que le réseau est rigide.

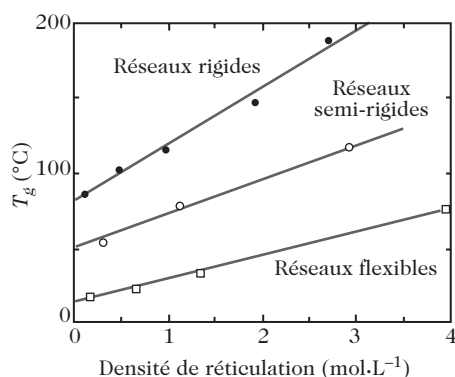


Figure 7.24. Variation de la température de transition vitreuse en fonction du degré de réticulation pour trois séries de résines époxydes. D'après [11].

⁶ On peut signaler qu'une remontée de T_g est observée pour $x \geq 12$. Par exemple, la T_g du poly(méthacrylate d'hexadécyle) ($x = 16$) est de +15 °C. Dans ce cas, les rôles joués par le squelette et la chaîne latérale s'inversent. En raison de leur forte fraction volumique liée à leur longueur, les chaînes latérales interagissent entre elles et engendrent de très petits domaines cristallins qui contraignent la chaîne principale.

7.9. Transition vitreuse des mélanges polymère-plastifiant

7.9.1. Les mélanges polymère-plastifiant

Dans le monde industriel, les polymères sont souvent formulés sous la forme de mélanges avec de petites molécules, appelées plastifiants, qui ont pour rôle premier d'abaisser la température de transition vitreuse. L'intérêt d'une telle pratique est double.

1) Elle permet d'adapter l'état du matériau à l'application envisagée. Ainsi, le poly(chlorure de vinyle) ($T_g \approx 80\text{ °C}$) est utilisé à la fois sous forme de « PVC rigide », en particulier dans le bâtiment, et de « PVC souple », par exemple pour confectionner des tuyaux d'arrosage ou des objets gonflables : la forme souple, caractérisée par une température de transition vitreuse inférieure à la température d'usage, est obtenue par addition de plastifiant.

2) Cette pratique peut aussi permettre de diminuer la température de mise en forme du polymère. On peut ainsi prévenir la dégradation chimique de polymères thermiquement fragiles et réduire le coût énergétique du procédé.

Plusieurs qualités sont requises d'un « bon » plastifiant.

– Avant tout, il doit présenter une miscibilité totale avec le polymère à la concentration souhaitée. Il faut donc que des interactions spécifiques existent entre le polymère et le plastifiant. D'un point de vue quantitatif, le coefficient d'interaction polymère-plastifiant, χ_{12} , (voir chapitre 6) doit être inférieur à 1/2.

– Il doit avoir une température d'ébullition élevée et un coefficient de diffusion faible, pour éviter la migration du plastifiant hors de la matrice polymère. Cette condition est satisfaite par des molécules de masse molaire assez élevée et de structure non linéaire.

– Enfin, un plastifiant doit présenter une température de transition vitreuse aussi basse que possible pour provoquer un fort abaissement de T_g du mélange polymère-plastifiant à une faible concentration molaire.

Le tableau 7.3 montre comment ces conditions sont satisfaites par quelques plastifiants usuels du poly(chlorure de vinyle).

Plastifiant	Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température d'ébullition (°C)	Température de transition vitreuse (°C)	χ_{12} plastifiant- PVC à 53 °C
diéthylphtalate	200	295	ND	0,42
butylbenzylphtalate	251	370	-70	ND
di- <i>n</i> -butylphtalate	274	340	-83	-0,04
di- <i>n</i> -hexylphtalate	335	210 (à 0,7 kPa)	ND	-0,13
di-2-éthylhexylphtalate	396	231 (à 0,7 kPa)	-85	0,01

Tableau 7.3. Caractéristiques de quelques plastifiants du poly(chlorure de vinyle) (ND : données non disponibles).

7.9.2. Influence de la teneur en plastifiant sur la valeur de T_g

L'expérience montre que la température de transition vitreuse des systèmes plastifiés, T_{gPPl} , ne varie pas linéairement avec la fraction massique, w_{Pl} , de plastifiant (voir FIG. 7.25).

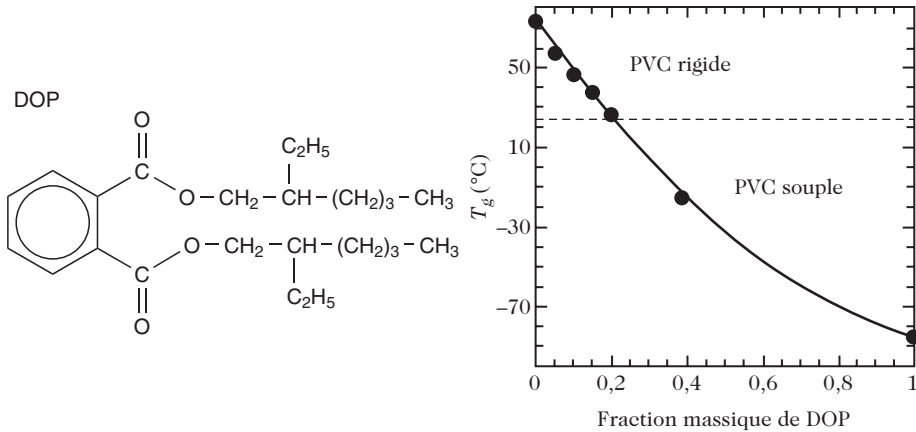


Figure 7.25. Variation de la température de transition vitreuse des mélanges de poly(chlorure de vinyle) et de dioctylphthalate (DOP). L'ajustement (trait continu) résulte de l'équation (7.51) avec $b_{JH} = 0,67$. D'après [12].

Pour rendre compte de ces variations, on fait appel à l'équation de Jenckel-Heusch [13] :

$$T_{gPPl} = w_{Pl}T_{gPl} + (1 - w_{Pl})T_{gP} + b_{JH}w_{Pl}(1 - w_{Pl})(T_{gP} - T_{gPl}) \quad (7.51)$$

dans laquelle T_{gPl} et T_{gP} désignent respectivement les températures de transition vitreuse du plastifiant et du polymère purs.

Le dernier terme de l'équation traduit l'écart à la linéarité, par l'intermédiaire de la constante b_{JH} et du produit $w_{Pl}(1 - w_{Pl})$ qui représente la probabilité d'interactions binaires entre le polymère et le plastifiant. La qualité de l'ajustement apparaît très clairement sur l'exemple de la FIG. 7.25.

Il est également possible d'utiliser l'équation empirique de Gordon-Taylor :

$$T_{gPPl} = \frac{w_{Pl}T_{gPl} + K_{GT}(1 - w_{Pl})T_{gP}}{w_{Pl} + K_{GT}(1 - w_{Pl})} \quad (7.52)$$

dans laquelle K_{GT} est une constante d'ajustement.

7.10. Transition vitreuse des mélanges de polymères

En cherchant à réaliser des mélanges d'homopolymères, les polyméristes ont caressé l'idée (qu'avaient eu les hommes préhistoriques en faisant des alliages métalliques) d'obtenir à peu de frais des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs.

7.10.1. Les mélanges de polymères

A priori, le mélange intime de deux polymères peut être réalisé soit par malaxage mécanique à l'état liquide, soit, de façon plus sophistiquée, par mise en solution des deux homopolymères dans un solvant commun, puis co-précipitation dans un non-solvant.

Quelle que soit la procédure retenue, la plupart des couples d'homopolymères se révèlent non miscibles ou, comme on le dit souvent, « incompatibles ». À l'échelle moléculaire, les chaînes se répartissent comme schématisé sur la FIG. 7.26.a. On comprend alors pourquoi ces mélanges présentent deux températures de transition vitreuse, très voisines de celles des homopolymères purs.

Dans des cas plus rares, les mélanges de polymères sont miscibles comme le montre le schéma de la FIG. 7.26.b. Ils présentent alors une température de transition vitreuse unique, T_{gAB} , intermédiaire entre celles des deux homopolymères correspondants et dépendante du pourcentage relatif des deux homopolymères.

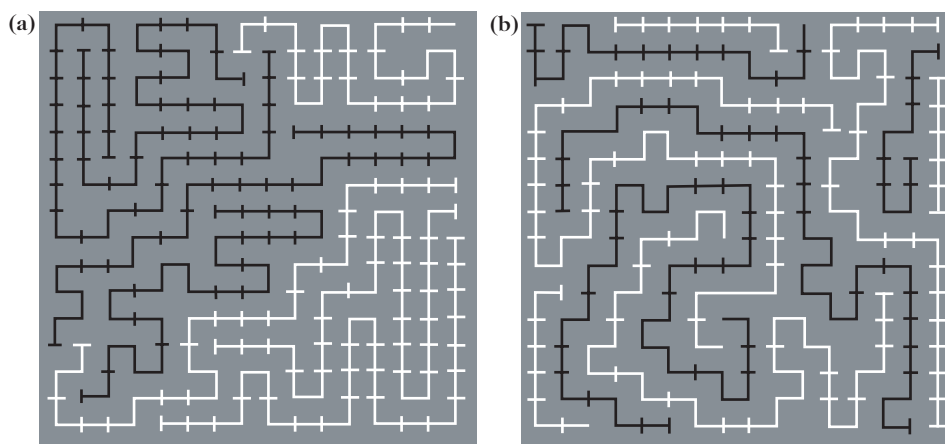


Figure 7.26. Schématisation de mélanges de polymères immiscible (a) et miscible (b).

Ces deux situations peuvent être expliquées par des considérations d'ordre thermodynamique, comme dans le cas des phénomènes de séparation de phases dans les solutions de polymères (chapitre 6). L'équilibre entre les effets enthalpique et entropique doit conduire, comme condition nécessaire, mais pas forcément suffisante, à :

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m + \Delta H_m < 0 \quad (7.53)$$

Pour un système constitué de deux polymères 1 et 2, supposés isomoléculaires pour simplifier et de « degré de polymérisation »⁷ respectif $x = v_1/v_1^0$ et $y = v_2/v_1^0$,

⁷ Le paramètre x , relatif au polymère 1, constitue bien le nombre réel d'unités de répétition d'une chaîne 1, au sens défini dans le chapitre 6. En revanche, y , relatif au polymère 2, diffère du nombre d'unités de répétition d'une chaîne 2 si v_2^0 , le volume occupé par l'unité de répétition du polymère 2, est différent de v_1^0 .

l'enthalpie libre de mélange est de la forme :

$$\frac{v_1^0}{v} \frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{x} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{y} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (7.54)$$

Dans cette équation, $v = v_1 + v_2$ est le volume du système, v_i^0 est le volume occupé par l'unité de répétition du polymère i , φ_i est la fraction volumique du polymère i (avec $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), et χ_{12} est le coefficient d'interaction polymère-polymère.

Les deux premiers termes du second membre de l'équation (7.54) s'identifient sans difficulté à une contribution entropique. Ce sont des quantités négatives (puisque φ_1 et φ_2 sont, par définition, inférieurs à 1), donc favorables au mélange. Mais en réalité, ces quantités sont très petites, car x et y sont grands et elles sont, en première approximation, négligeables devant le troisième terme qui représente la contribution enthalpique.

L'enthalpie de mélange est en général positive, donc défavorable à la miscibilité, sauf si les homopolymères A et B présentent :

a) des structures chimiques suffisamment voisines pour être quasi « indiscernables » entre eux ($\Delta H_m \rightarrow 0$) ;

b) des interactions spécifiques (acide-base, liaisons H, etc.) ($\Delta H_m < 0$). Mais dans ce cas, le terme entropique est encore amoindri par la présence des interactions qui réduisent la variété d'arrangement des chaînes (FIG. 7.26.b). Par un calcul comparable à celui présenté chapitre 6 (paragraphe 6.1.2.3) dans le cas des solutions, les conditions critiques de séparation de phases (signalées par un indice c) peuvent être déterminées en annulant les dérivées seconde et troisième de ΔG_m par rapport à la composition :

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial n_1^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial n_1^3} = 0 = \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^3} \quad (7.55)$$

Les relations correspondantes, issues de l'équation (7.54), sont :

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^2} = 0 = \frac{1}{x\varphi_{1c}} + \frac{1}{y\varphi_{2c}} - 2\chi_{12c} \quad (7.56)$$

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^3} = 0 = \frac{1}{x\varphi_{1c}^2} + \frac{1}{y\varphi_{2c}^2} \quad (7.57)$$

Couplées avec la relation supplémentaire :

$$\varphi_{1c} + \varphi_{2c} = 1 \quad (7.58)$$

les équations (7.56) et (7.57) constituent un système de trois équations à trois inconnues qui admet pour solution :

$$\varphi_{1c} = \frac{y^{1/2}}{x^{1/2} + y^{1/2}} \quad \text{et} \quad \varphi_{2c} = \frac{x^{1/2}}{x^{1/2} + y^{1/2}} \quad (7.59)$$

$$\chi_{12c} = \frac{1}{2} \frac{(x^{1/2} + y^{1/2})^2}{x y} \quad (7.60)$$

Comme la condition de miscibilité $\chi_{12} < \chi_{12c}$ se révèle très délicate à satisfaire, le calcul redonne bien le résultat selon lequel les polymères de forte masse moléculaire sont le plus souvent immiscibles entre eux (« incompatibles »).

D'un point de vue pratique, l'analyse enthalpique différentielle (voir paragraphe 7.4.2) est une méthode de choix pour déterminer rapidement la nature miscible ou immiscible d'un mélange de polymères, comme l'illustrent les FIGS. 7.27.a et 7.27.b relatives respectivement au mélange miscible polystyrène (PS)-poly(carbonate de tétraméthyl bisphénol-A) (TMPC), qui présente une seule T_g , et au mélange incompatible PS-poly(carbonate de bisphénol-A) (PC), qui en présente deux, localisées comme attendu au voisinage de 100 °C (PS) et de 150 °C (PC). Ces deux exemples illustrent bien les aspects très pointus (et difficilement prévisibles) de la compatibilité des mélanges de polymères, puisque le PC et le TMPC présentent des structures chimiques très voisines :

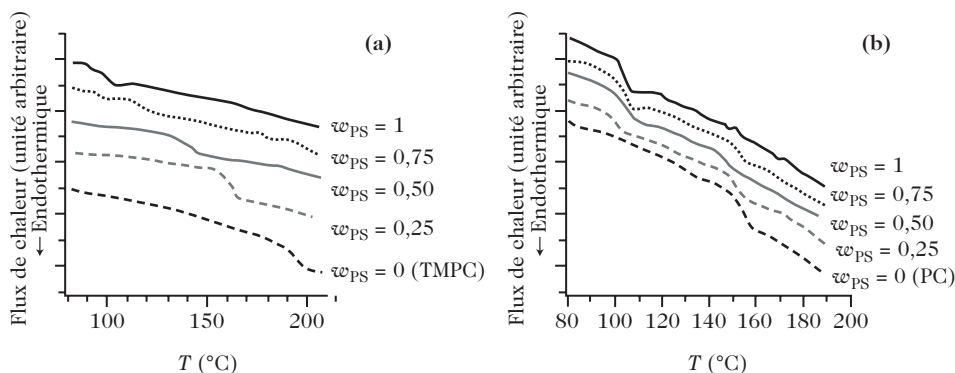
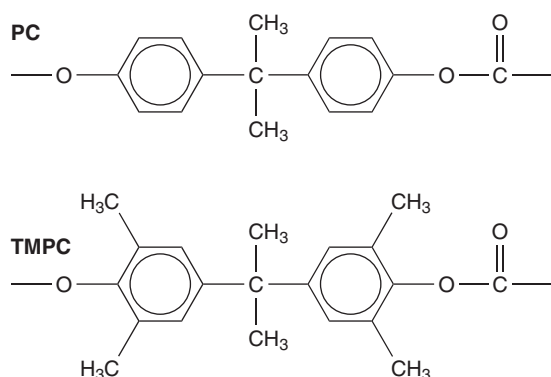


Figure 7.27. Thermogrammes des mélanges binaires (a) PS-TMPC et (b) PS-PC pour différentes fractions massiques en PS.

7.10.2. Influence de la composition sur les valeurs de T_{gAB} des mélanges miscibles

Il existe plusieurs lois empiriques qui rendent compte, suivant les paires considérées, des valeurs de T_{gAB} .

Dans certains cas, on peut utiliser une loi de mélange simple de la forme :

$$T_{gAB} = \zeta_A T_{gA} + \zeta_B T_{gB} \quad (7.61)$$

dans laquelle ζ_i peut désigner la fraction massique w_i , la fraction molaire x_i ou la fraction volumique φ_i de l'espèce i .

Cette situation est bien illustrée par le couple PC-TMPC (FIG. 7.28).

Si l'évolution de T_{gAB} en fonction de la composition ζ_i n'est pas linéaire, on peut utiliser soit l'équation de Gordon-Taylor (déjà présentée pour les systèmes plastifiés, équation (7.52)) :

$$T_{gAB} = \frac{w_A T_{gA} + K_{GT} w_B T_{gB}}{w_A + K_{GT} w_B} \quad (7.62)$$

dans laquelle K_{GT} est une constante d'ajustement, soit l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{\zeta_A}{T_{gA}} + \frac{\zeta_B}{T_{gB}} \quad (7.63)$$

dans laquelle les températures de transition vitreuse sont exprimées en kelvins. D'autres lois de mélange, plus complexes, ont été proposées. Parmi elles, indiquons l'équation de Karasz [14] :

$$T_{gAB} = \frac{w_A \Delta C_{pA} T_{gA} + w_B \Delta C_{pB} T_{gB}}{w_A \Delta C_{pA} + w_B \Delta C_{pB}} \quad (7.64)$$

Il s'agit d'une forme particulière de l'équation (7.62) dans laquelle K_{GT} n'est plus une constante d'ajustement, mais est égale au rapport $\frac{\Delta C_{pA}}{\Delta C_{pB}}$ des variations de capacité calorifique des homopolymères B et A au passage de T_g .

L'équation de Jenckel-Heusch, également employée dans le cas des systèmes plastifiés sous la forme (7.51), convient bien pour rendre compte de la valeur de T_{gAB} de systèmes dans lesquels existent des interactions spécifiques :

$$T_{gAB} = w_A T_{gA} + w_B T_{gB} + b_{JH} w_A w_B (T_{gB} - T_{gA}) \quad (7.65)$$

La FIG. 7.29 montre son application au cas de mélanges amorphes de poly(méthacrylate de méthyle) et de poly(fluorure de vinylidène).

Figure 7.29. Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition pour des mélanges amorphes de poly(méthacrylate de méthyle) et de poly(fluorure de vinylidène). L'ajustement (tracé continu) résulte de l'équation (7.65) avec $b_{JH} = 0,27$. D'après [15].

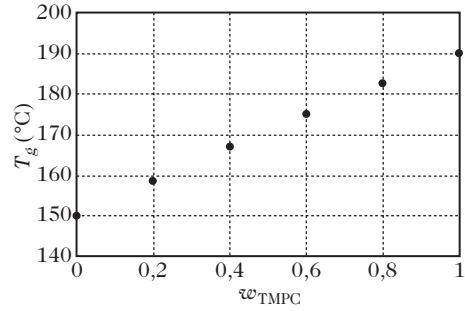
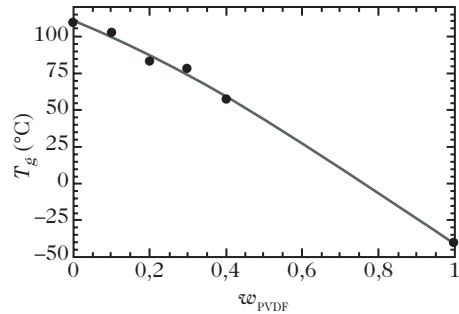


Figure 7.28. Évolution de T_g en fonction de la composition de mélanges TMPC-PC.



7.11. Transition vitreuse des copolymères

Le comportement des copolymères dépend beaucoup de leur caractère soit statistique, soit à blocs. Comme le montre ce paragraphe, leurs caractéristiques de transition vitreuse s'apparentent respectivement à celles des mélanges miscibles et à celles des mélanges incompatibles.

7.11.1. État morphologique des copolymères

Bien que constitués d'unités de répétition A et B, les copolymères statistiques constituent une nouvelle entité chimique pour laquelle aucun problème de séparation de phases ne peut se poser. La répartition des unités A et B au sein du volume y est aléatoire (FIG. 7.30.a). Au contraire, dans le cas d'un copolymère à blocs incompatible présentant de longues séquences de chaque comonomère, une séparation de phases peut se produire comme dans les mélanges incompatibles (FIG. 7.30.b).

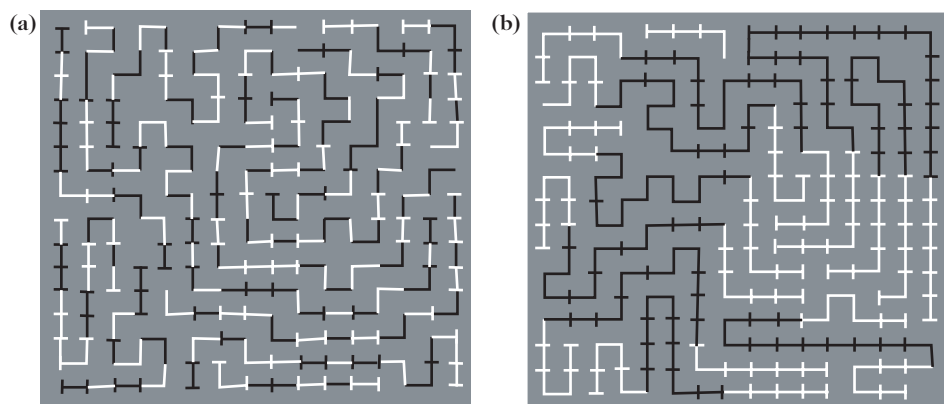


Figure 7.30. Schématisation de l'arrangement des chaînes : (a) dans un copolymère statistique ; (b) dans un copolymère à blocs.

À l'échelle nanométrique, la morphologie d'un copolymère à blocs incompatibles est fonction de la composition du copolymère, plus précisément de la fraction volumique de chaque constituant (FIG. 7.31).

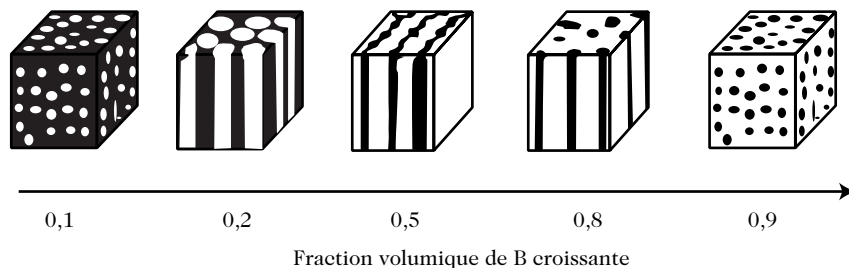


Figure 7.31. Schématisation de la morphologie des copolymères à blocs en fonction de la fraction volumique d'un des blocs (la phase A est représentée en noir, la phase B en blanc).

Partant de sphères de B dispersées dans une matrice continue de A ($\varphi_B \leq 0,1$), on évolue vers une distribution de cylindres ($\varphi_B \approx 0,2$), puis vers des structures lamellaires co-continues ($\varphi_B \approx 0,5$) avant de rencontrer d'abord des cylindres de A ($\varphi_B \approx 0,8$), puis des sphères de A ($\varphi_B \geq 0,9$) dispersées dans une matrice continue de B.

7.11.2. Nombre de températures de transition vitreuse

Comme les mélanges miscibles, les copolymères statistiques présentent une température de transition vitreuse unique, T_{gAB} , intermédiaire entre celles des deux homopolymères correspondants. Cette température dépend du pourcentage des deux unités monomère dans le copolymère. Suivant les systèmes considérés, l'une des équations (7.64) à (7.67) peut rendre compte quantitativement de la dépendance de T_{gAB} en fonction de la composition.

Au contraire, les copolymères à blocs incompatibles présentent deux températures de transition vitreuse, très voisines de celles des homopolymères correspondants. En cela, leur comportement est analogue à celui des mélanges d'homopolymères immiscibles. À titre d'illustration, la FIG. 7.32.a montrent les résultats de l'analyse mécanique dynamique de copolymères triblocs. La FIG. 7.32.a concerne un tribloc butadiène-bloc-styrène-bloc-butadiène, caractérisé par des masses molaires de 8 kg.mol^{-1} pour chaque séquence butadiène et de 145 kg.mol^{-1} pour la séquence centrale styrène. La FIG. 7.32.b se rapporte à un tribloc styrène-bloc-butadiène-bloc-styrène, caractérisé par des masses molaires de 5 kg.mol^{-1} pour chaque séquence styrène et de 90 kg.mol^{-1} pour la séquence centrale butadiène.

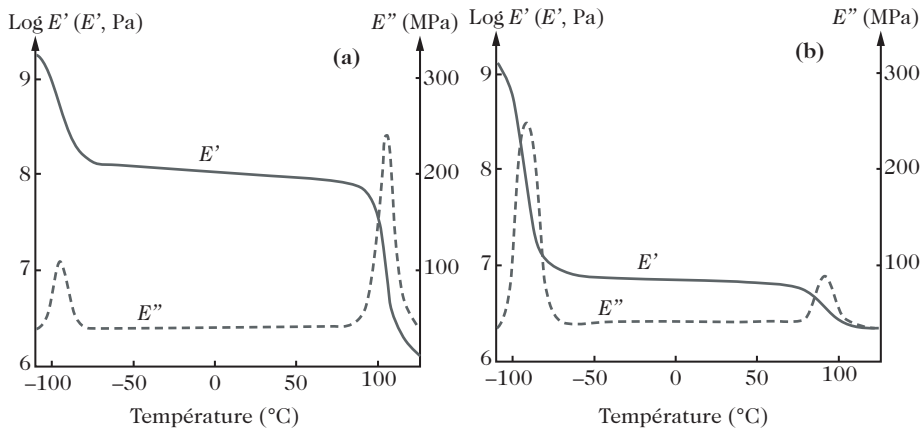


Figure 7.32. Analyse dynamique mécanique à 1 Hz de triblocs (a) butadiène (8 kg.mol^{-1})-styrène (145 kg.mol^{-1})-butadiène (8 kg.mol^{-1}); (b) styrène (5 kg.mol^{-1})-butadiène (90 kg.mol^{-1})-styrène (5 kg.mol^{-1}).

Il ressort de ces deux figures que :

1) les abscisses des maxima des pics de $E''(T_g)$ sont en bon accord avec les températures de transition vitreuse des homopolymères correspondants, à même masse molaire que celle de la séquence considérée (voir les données de la FIG. 7.21);

2) l'amplitude relative des pics de E'' relatifs aux séquences butadiène et styrène varie dans le même sens que leurs fractions massiques dans le matériau ($\varphi_{\text{styrène}} = 0,90$ sur la FIG. 7.32.a et $\varphi_{\text{styrène}} = 0,10$ sur la FIG. 7.32.b).

3) de part et d'autre des deux T_g , le module E' présente des valeurs d'environ 1 GPa et 1 MPa pour les deux types de copolymère tribloc. En revanche, l'ampleur des chutes de module accompagnant le passage de $T_{g,\text{butadiène}}$ et de $T_{g,\text{styrène}}$ est fonction des fractions massiques des deux constituants. En conséquence, le copolymère B-S-B présente un module d'environ 100 MPa à température ambiante, alors que le copolymère S-B-S présente un module de moins de 10 MPa. Concernant les applications, alors que le matériau B-S-B peut jouer le rôle de thermoplastique résistant au choc, le S-B-S est intéressant comme élastomère thermoplastique.

L'analyse enthalpique différentielle, qui met en évidence de façon simple les températures de transition vitreuse, est également appropriée pour déterminer rapidement le caractère statistique ou à blocs incompatibles d'un copolymère linéaire.

7.12. Conclusions

À l'issue de ce chapitre, le lecteur doit :

- connaître les manifestations de la transition vitreuse ;
- avoir une bonne image mentale des mouvements coopératifs de la chaîne principale qui en sont responsables ;
- avoir compris l'équivalence temps-température ;
- maîtriser la notion de volume libre et l'équation WLF, et donc savoir comment se décale la température de transition vitreuse T_g lorsque l'on change la fréquence de sollicitation de l'échantillon ;
- connaître les règles d'évolution avec la composition de la transition vitreuse unique, T_{gAB} , observée dans le cas des copolymères statistiques et des mélanges miscibles polymère-polymère et polymère-plastifiant ;
- savoir analyser les phénomènes de transition vitreuse dans les copolymères à blocs incompatibles et dans les mélanges de polymères non miscibles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P. COTTON, D. DECKER, H. BENOIT, B. FARNOUX, J. HIGGINS, G. JANNINK, R. OBER, C. PICOT et J. DES CLOIZEAUX, *Macromolecules*, vol. 7, p. 863 (1974).
- [2] D.N. THEODOROU et U.W. SUTER, *Macromolecules*, vol. 18, p. 1467 (1985).
- [3] T. HALILOGLU, I. BAHAR et B. ERMAN, *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 4428 (1992).

- [4] A.J. KOVACS, *J. Polym. Sci.*, vol. 30 (n° 121), p. 131 (1958).
- [5] J.F. GÉRARD, J. GALY, J.P. PASCAULT, S. CUKIERMAN ET J.L. HALARY, *Polym. Eng. Sci.*, VOL. 31, p. 615 (1991).
- [6] M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL et J.D. FERRY, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 3701 (1955).
- [7] J.L. HALARY, A.K. OULTACHE, J.F. LOUYOT, B. JASSE, T. SARRAF et R. MULLER, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. 29, p. 933 (1991).
- [8] G.A. FULCHER, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, p. 339 (1925).
- [9] J.H. GIBBS et E.A. DI MARZIO, *J. Chem. Phys.*, vol. 28, p. 373 (1958).
- [10] J.E.L. ROOVERS et P.M. TOPOROWSKI, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, p. 1685 (1974).
- [11] J.L. HALARY, D. BAUCHIÈRE, P.L. LEE et L. MONNERIE, *Polimery*, vol. 42, p. 86 (1997).
- [12] A. DUBAULT, L. BOKOBZA, E. GANDIN et J.L. HALARY, *Polym. Int.*, vol. 52, p. 1108 (2003).
- [13] E. JENCKEL et R. HEUSCH, *Kolloid Z.*, vol. 130, p. 89 (1953)
- [14] G. TEN BRINKE, F.E. KARASZ et T.S. ELLIS, *Macromolecules*, vol. 16, p. 244 (1983).
- [15] J. JARRAY, F. BEN CHEIKH LARBI, F. VANHULLE, A. DUBAULT et J.L. HALARY, *Macromol. Symp.*, vol. 198, p. 103, (2003).

Ouvrages généraux

- Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires, vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'étude*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) (1990).
- Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires, vol. 16 et 17*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) (sous presse).
- Introduction à la mécanique des polymères*, C. G'Sell et J.M. Haudin éditeurs, Apollor, Nancy (1995).

CHAPITRE

8

LES RELAXATIONS SECONDAIRES DES POLYMÈRES AMORPHES

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 7, les mouvements coopératifs de relativement grande amplitude mettant en jeu une dizaine ou une vingtaine de liaisons de la chaîne principale dans les parties amorphes sont responsables du phénomène de transition vitreuse dans les polymères en masse. À l'état solide, à des températures plus basses que la température de transition vitreuse, T_g , des mouvements plus faibles de groupements portés par la chaîne principale ou les substituants latéraux peuvent également se produire, avec une portée spatiale et une coopérativité plus limitées. Ces mouvements sont associés aux relaxations dites « secondaires » qui font l'objet de ce chapitre. Dans les polymères amorphes, ces relaxations secondaires sont dénommées β , γ , δ ... par ordre d'apparition lorsque l'on abaisse la température à partir de la température de transition vitreuse, dont la manifestation en analyse mécanique dynamique et en relaxation diélectrique est souvent appelée α . Nous décrirons d'abord les techniques permettant de mettre en évidence ces relaxations secondaires, puis nous verrons comment identifier les mouvements qui en sont responsables. Enfin, nous tenterons de caractériser la coopérativité de ces phénomènes et nous nous interrogerons sur le caractère intramoléculaire ou intermoléculaire de cette coopérativité.

8.1. Mise en évidence des relaxations secondaires

8.1.1. L'analyse mécanique dynamique

L'analyse enthalpique différentielle et l'analyse mécanique dynamique sont, nous l'avons vu (chapitre 7), des techniques précieuses pour caractériser expérimentalement le phénomène de transition vitreuse. Pour mettre en évidence

les relaxations secondaires, l'analyse enthalpique différentielle perd tout intérêt par manque de sensibilité; en revanche, l'analyse mécanique dynamique reste la méthode la plus simple pour y parvenir. Selon la géométrie de la sollicitation mécanique, les mesures concernent le module d'Young complexe E^* (essai de traction-compression) ou le module de cisaillement complexe G^* (essai de torsion). Les grandeurs les plus sensibles aux relaxations secondaires sont E'' (ou G''), $\tan \delta = E''/E'$ (ou G''/G') et $J'' = E''/(E'^2 + E''^2)$ (voir chapitre 7, équations (7.7) et (7.8)).

8.1.1.1. La relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle)

La FIG. 8.1 montre la variation, en fonction de la température, de la partie réelle G' du module de cisaillement, et de la tangente de perte, $\tan \delta = G''/G'$, mesurées à 1 Hz, pour le poly(méthacrylate de cyclohexyle). Elle fait apparaître, vers 110-130 °C, la forte chute de module et le maximum du pic de perte, associés à la transition vitreuse. À plus basse température, vers -75 °C, il se produit une diminution plus faible du module, de l'ordre de 1 à 2 GPa, et un maximum du pic de la tangente de perte est à nouveau observé. Ces deux phénomènes sont la manifestation d'une relaxation secondaire, la relaxation γ , du poly(méthacrylate de cyclohexyle).

Comme le montre la FIG. 8.2, lorsque la fréquence f de la sollicitation mécanique augmente, les températures auxquelles sont observés la chute du module et le maximum du pic de la tangente de perte associés à la relaxation γ croissent.

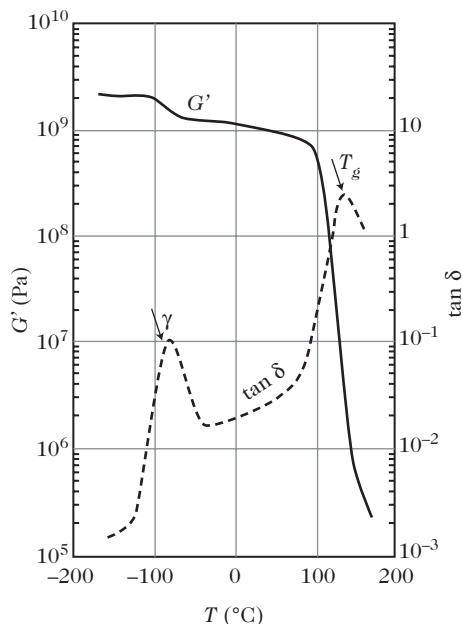


Figure 8.1. Variation, en fonction de la température, de la partie réelle du module de cisaillement, G' , et de la tangente de perte, $\tan \delta = G''/G'$, mesurées à 1 Hz, pour le poly(méthacrylate de cyclohexyle). D'après [1].

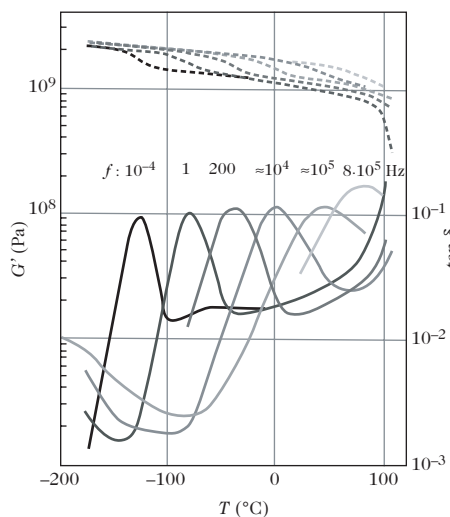


Figure 8.2. Variation, en fonction de la température, de la partie réelle du module (G'), en pointillés et de la tangente de perte ($\tan \delta = G''/G'$), en traits pleins, du poly(méthacrylate de cyclohexyle) à plusieurs fréquences f de sollicitation. D'après [1].

La FIG. 8.3 montre que la température T_{max} du maximum du pic de perte, exprimée en kelvins, est reliée à la fréquence f par une relation d'Arrhenius¹ :

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT_{max}) \quad (8.1)$$

où E_a est l'énergie d'activation du mouvement responsable de la relaxation γ , prise par définition comme une quantité positive.

Le facteur pré-exponentiel f_0 s'élimine de l'équation (8.1) en considérant des mesures effectuées à deux fréquences f_1 et f_2 auxquelles correspondent les valeurs T_1 et T_2 de T_{max} :

$$\log \frac{f_1}{f_2} = -\frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.2)$$

E_a peut alors s'écrire :

$$E_a = \frac{2,3R \log \frac{f_2}{f_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (8.3)$$

De cette relation et de l'ensemble de ces expériences, il ressort que la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle) est due à des mouvements du polymère et que ces mouvements ont une énergie d'activation E_a de 47 kJ.mol⁻¹, calculée à partir des données de la FIG. 8.3, et un temps de corrélation, $\tau_c = 1/2\pi f$, qui caractérise le temps moyen entre deux mouvements consécutifs, de l'ordre de 3.10⁻⁶ s à 25 °C.

Remarquons également que le pic de la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle) est situé à basse température, relativement étroit. Il correspond, comme nous le verrons plus tard (voir paragraphes 8.2.1.2 et 8.3.1), à un processus localisé, relativement bien défini.

8.1.1.2. La relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle)

Le pic de la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle) est très différent de celui observé, par analyse mécanique dynamique, pour la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle). La relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle) s'étale sur environ 140 °C et son maximum est situé vers 30 °C, comme

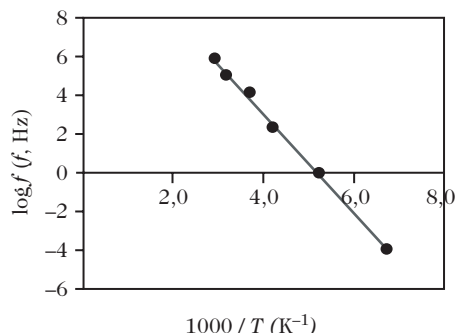


Figure 8.3. Diagramme d'Arrhenius pour la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle). D'après [1].

¹ Svante August Arrhenius (1859-1927), physicien et chimiste suédois, reçut le prix Nobel de chimie en 1903. Il est l'auteur de la théorie de la dissociation des électrolytes et donc l'inventeur du concept d'ions. Il s'intéressa également à la dépendance de la vitesse des réactions chimiques en fonction de la température, ce qui l'amena à proposer la relation (8.1) qui porte son nom. Cette relation, qui a été étendue aux mouvements moléculaires devant vaincre une barrière d'activation pour se produire, présente la particularité de contenir deux paramètres indépendants de la température, l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel f_0 .

le montrent les données de l'analyse mécanique dynamique à 1 Hz reportées sur la FIG. 8.4.

Remarquons que cette relaxation existe également dans le poly(méthacrylate de cyclohexyle). Mais, comme elle est très large et s'étale de façon continue entre la relaxation γ et la transition vitreuse, elle ne se manifeste pas sous la forme d'un pic bien défini sur la FIG. 8.1.

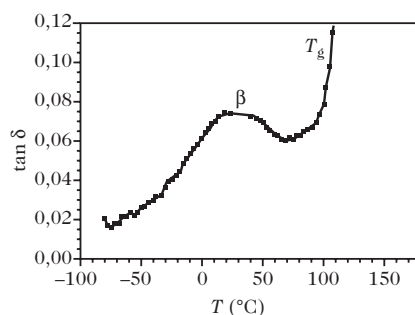


Figure 8.4. Variation, en fonction de la température, de la tangente de perte mesurée par analyse mécanique dynamique, à 1 Hz pour le poly(méthacrylate de méthyle). D'après [2].

8.1.2. Analyse diélectrique dynamique

L'analyse diélectrique dynamique, technique réservée aux molécules polaires, consiste à déterminer la capacité C_{pol}^* d'un condensateur rempli de polymère et la capacité C_0 du même condensateur à vide. La permittivité complexe du polymère, qui se décompose en une partie réelle et une partie imaginaire, est donnée par la formule :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = C_{pol}^*/C_0 \quad (8.4)$$

La tangente de l'angle de perte s'écrit :

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (8.5)$$

Pour montrer l'intérêt de l'analyse diélectrique dynamique, reprenons l'exemple de la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle), mise en évidence par analyse mécanique dynamique dans le paragraphe précédent, et utilisons le fait que le groupement COO du poly(méthacrylate de méthyle) est un groupement polaire, caractérisé par un moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$, représenté sur la FIG. 8.5, dont on peut étudier les mouvements par relaxation diélectrique.

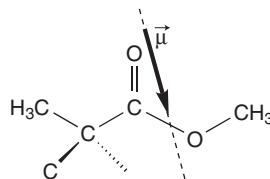


Figure 8.5. Orientation du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ du groupement COO du poly(méthacrylate de méthyle).

La variation de ε'' en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation f pour le poly(méthacrylate de méthyle) est tracée sur la FIG. 8.6. Pour plus de lisibilité, quelques courbes de variation isotherme de ε' et ε'' en fonction de la fréquence (FIG. 8.7) et de variation isochrone de ε'' en fonction de la température à fréquence imposée (FIG. 8.8) ont été extraites de ce diagramme tridimensionnel. Ces figures mettent en évidence, en plus de la transition vitreuse à haute température, la relaxation secondaire β qui se manifeste, comme en analyse mécanique dynamique, sous la forme d'un pic très large.

Lorsque la fréquence de la sollicitation augmente, les courbes isochrones de la FIG. 8.8 montrent que les massifs associés à la transition vitreuse et à la relaxation secondaire β se rapprochent, indiquant que les deux transitions ont des dépendances en température très différentes.

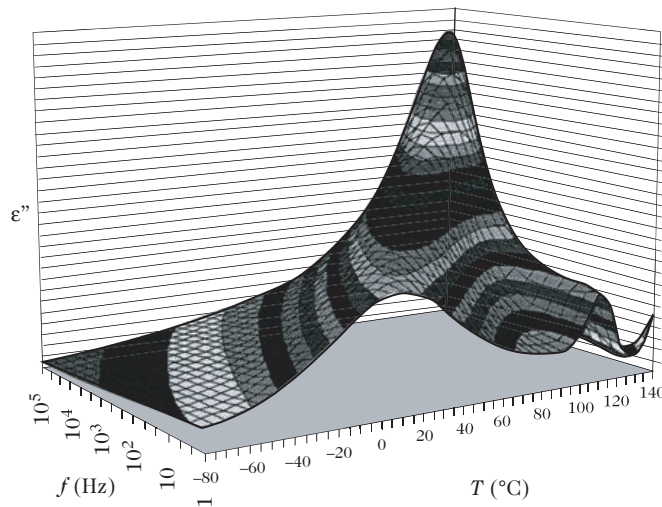


Figure 8.6. Variation de ε'' en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation pour le poly(méthacrylate de méthyle). D'après [2].

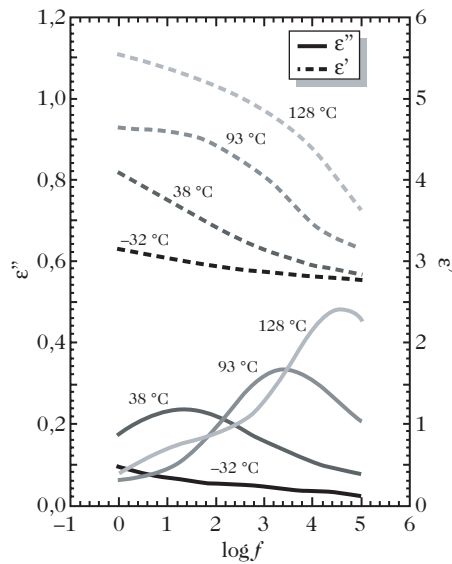


Figure 8.7. Variations isothermes de ε' et ε'' en fonction de la fréquence pour le poly(méthacrylate de méthyle). D'après [2].

En conclusion, ces résultats permettent d'affirmer que les mouvements responsables de la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle) provoquent une réorientation du dipôle électrique associé au groupement COO. De plus, la grande largeur du pic, à une température donnée, est révélatrice de l'existence d'une vaste distribution des temps de corrélation des mouvements.

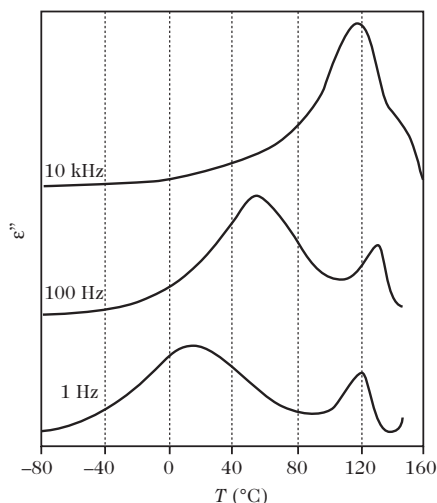


Figure 8.8. Variation de ϵ'' en fonction de la température pour le poly(méthacrylate de méthyle) aux fréquences de sollicitation de 1 Hz, 100 Hz et 10 kHz (les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres sur l'échelle des ordonnées par souci de clarté). D'après [2].

8.1.3. La carte de relaxation

Pour comparer les résultats obtenus par des techniques différentes, il est intéressant de tracer la carte de relaxation, c'est-à-dire la courbe de $\log f$ en fonction de $1000/T$ (T est la température en kelvins). En relaxation mécanique ou diélectrique, il est habituel de reporter, pour chaque fréquence de mesure, la température correspondant au maximum de E'' , G'' , ϵ'' ou $\tan \delta$. De plus, lorsque les courbes diélectriques sont analysées de manière isotherme, on peut reporter, pour chaque température, la fréquence correspondant au maximum de pertes, celles-ci étant données par ϵ'' ou $\tan \delta$, pour chaque massif de relaxation.

La carte de relaxation du poly(méthacrylate de méthyle) obtenue à partir de l'ensemble des données de relaxations diélectrique et mécanique est reportée sur la FIG. 8.9. Pour ce polymère, les résultats obtenus par les deux techniques sont strictement identiques. La FIG. 8.9 souligne le caractère arrhénien de la relaxation β , d'énergie d'activation relativement faible (83 kJ.mol^{-1}), ainsi que la très forte dépendance en fréquence des mouvements associés à la transition vitreuse. La différence des variations en température de ces deux transitions est telle qu'à haute température elles tendent à se rejoindre, comme le montre la FIG. 8.9.

Remarquons enfin que la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle), qui se produit à une température plus élevée que la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle), a une énergie d'activation plus élevée que celle de la relaxation γ . Nous verrons à la fin de ce chapitre que les mouvements associés à cette relaxation β sont plus coopératifs que ceux de la relaxation γ .

8.2. Identification des mouvements responsables des relaxations secondaires

Comme nous venons de le voir, la relaxation diélectrique permet de suivre le comportement, en fréquence et en température, des dipôles électriques portés par

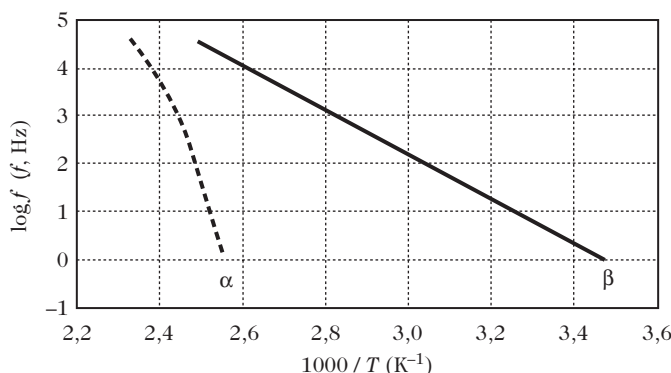


Figure 8.9. Carte de relaxation du poly(méthacrylate de méthyle). Elle a été établie pour le maximum de la relaxation β à partir des données des Figs. 8.6 à 8.8 et, pour la relaxation α , à l'aide de la loi WLF (voir chapitre 7, paragraphe 7.6) appliquée à la température de référence de 120 °C à 1 Hz en prenant [3] $C_1^0 = 9$ et $C_2^0 = 36$ °C. D'après [2].

une molécule. Pour identifier les autres groupements impliqués dans les relaxations secondaires, il faut utiliser une technique d'observation sélective en phase solide, comme la RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides ou la RMN du deutérium sur des composés sélectivement deutérés.

8.2.1. RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides

Dans ce paragraphe, nous rappellerons tout d'abord les notions indispensables à la compréhension de la RMN de l'état solide et à l'analyse des données correspondantes. Puis nous les mettrons à profit pour traiter quelques exemples concrets relatifs aux deux polymères déjà rencontrés dans ce chapitre. Nous insisterons sur les aspects suivants :

- a) la RMN est une technique sélective qui permet d'identifier clairement les atomes de carbone affectés par le mouvement ;
- b) les valeurs des différentes grandeurs en RMN, lorsqu'elles sont modulées par le mouvement, dépendent de la fréquence et de la géométrie de ce mouvement.

8.2.1.1. Quelques principes généraux

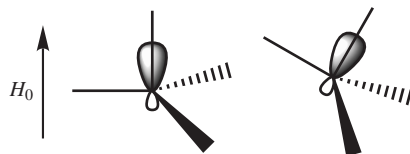
Dans les solides, contrairement aux liquides, les raies de résonance des atomes de carbone 13 sont naturellement très larges du fait de l'absence de mouvements moléculaires isotropes et rapides. Nous allons montrer que les techniques de découplage dipolaire des protons, de rotation rapide à l'angle magique et de polarisation croisée permettent d'obtenir, avec une bonne sensibilité, des spectres de RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides.

La première cause d'élargissement des raies est l'interaction dipolaire du carbone 13 avec les protons qui lui sont proches. Chaque proton et, de façon générale, chaque spin placé dans un champ magnétique H_0 , crée un champ magnétique induit qui s'ajoute ou se retranche au champ magnétique H_0 suivant l'état de spin

($+1/2$ ou $-1/2$) du proton considéré. Ce champ induit est d'autant plus intense que le moment magnétique du noyau qui le crée est grand, d'où le rôle primordial des protons dans ce phénomène. Pour un couple carbone 13 - proton dans une orientation donnée, le spectre de RMN du carbone 13 résultant est un doublet centré autour d'une fréquence, appelée fréquence de Larmor. L'écartement de ce doublet est d'autant plus grand que le proton est proche du carbone 13. Il dépend aussi de l'angle entre le champ H_0 et le vecteur joignant le proton au carbone 13 : pour une orientation donnée de ce vecteur, on observe deux raies. Pour un échantillon dans lequel toutes les orientations du vecteur $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ coexistent, le spectre est la superposition des doublets correspondant à chacune des orientations : on observe donc une raie très large et sans structure, qui peut éventuellement recouvrir, à elle seule, les 200 ppm de la gamme de résonance des carbones 13. Pour supprimer ces interactions dipolaires, on irradie les protons avec un champ de fréquence très intense, autour de leur fréquence de résonance.

La seconde cause d'élargissement vient de la nature tensorielle du déplacement chimique, qui est le reflet de la densité électronique autour du noyau considéré dans la direction du champ magnétique H_0 . Pour un carbone 13, la distribution électronique n'est pas isotrope autour du noyau, comme le montre la forme des orbitales électroniques dans l'exemple des carbones sp^3 représentés sur la FIG. 8.10. Le déplacement chimique dépend donc de l'orientation du carbone dans le champ magnétique H_0 . Pour une orientation donnée, il y a une raie. Pour un échantillon dans lequel coexistent toutes les orientations possibles, la raie est très large : on observe alors le tenseur d'anisotropie de déplacement chimique dans son intégralité. Pour s'affranchir de ce phénomène, la technique consiste à faire tourner rapidement l'échantillon autour d'un axe qui fait un angle de 54° , appelé angle magique, avec le champ magnétique H_0 .

Figure 8.10. Carbones sp^3 placés dans un champ magnétique H_0 . La densité électronique dans la direction du champ H_0 dépend de l'orientation du carbone par rapport à H_0 .



La dernière technique utilisée en RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides est la polarisation croisée. Elle permet d'améliorer le rapport signal / bruit des spectres en réalisant les conditions nécessaires pour qu'une petite fraction de l'aimantation des protons soit transférée sur les carbones 13 pendant un temps appelé temps de contact.

Il est intéressant de remarquer que l'interaction dipolaire entre protons et carbones 13, et l'anisotropie de déplacement chimique sont maximales en l'absence de mouvements moléculaires. Les mouvements moléculaires moyennent en effet ces grandeurs d'une façon qui dépend à la fois de la fréquence et de la géométrie du mouvement. D'autres grandeurs en RMN sont également affectées par les mouvements : on peut citer l'allure du spectre, les temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire, T_1 , et dans le repère tournant, $T_{1\rho}$, les largeurs de raie, inversement proportionnelles aux temps de relaxation spin-spin T_{2m} ou $T_{2\sigma}$, suivant que l'élargissement est dû à la modulation par le mouvement de l'interaction

dipolaire ou à la modulation par le mouvement de l'anisotropie de déplacement chimique et, enfin, l'effet Overhauser nucléaire (NOE), qui est l'accroissement de l'intensité du signal des carbones ^{13}C provoqué par l'irradiation des protons.

Ces paramètres ont tous, comme cela est illustré sur la FIG. 8.11, une gamme de fréquence de mouvement bien définie à laquelle ils sont sensibles. Il est ainsi possible de suivre sélectivement, c'est-à-dire carbone par carbone, le comportement dynamique de chacun des groupements de la molécule.

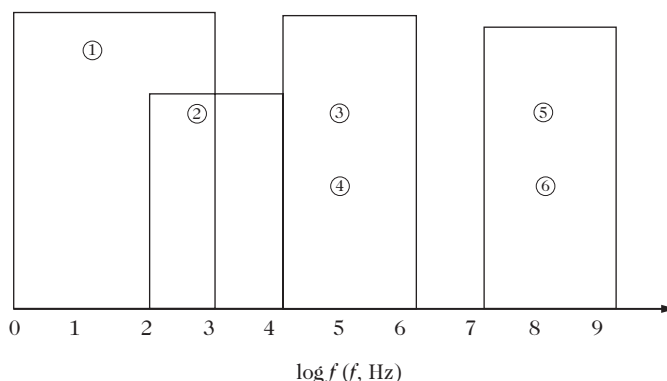


Figure 8.11. Gamme de fréquence de mouvement à laquelle sont sensibles les différentes grandeurs en RMN. **1** : 2D échange ; **2** : temps de relaxation spin-spin (T_{2s}) ; **3** : temps de relaxation spin-spin (T_{2m}) ; **4** : temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant ($T_{1\rho}$) ; **5** : temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire (T_1) ; **6** : effet Overhauser (NOE).

8.2.1.2. L'exemple de la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle)

La FIG. 8.12 montre les spectres en RMN du carbone ^{13}C du poly(méthacrylate de cyclohexyle) enregistrés à différentes températures. Le massif des carbones du cycle cyclohexyle, à champ fort sur les spectres, est composé de quatre raies dont les largeurs dépendent beaucoup de la température : ces raies sont fines et bien résolues à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, elles s'élargissent ensuite progressivement quand la température augmente pour présenter un maximum d'élargissement à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce comportement est l'indication de l'existence de mouvements des liaisons C-H du cycle cyclohexyle avec des fréquences de l'ordre de 10^5 Hz à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ où l'élargissement est maximal.

Une analyse plus fine de l'élargissement de chacune des quatre raies qui composent le massif, en termes de temps de relaxation spin-spin (T_{2m}) et de modulation par le mouvement de l'interaction dipolaire ^{13}C - ^1H , permet d'interpréter l'ensemble des données à l'aide d'inversions chaise-chaise du cycle cyclohexyle (FIG. 8.13). La variation du temps de corrélation moyen de ces inversions chaise-chaise en fonction de la température est reportée sur la FIG. 8.14 avec les résultats de l'analyse mécanique dynamique. Cette comparaison permet d'affirmer que les deux techniques détectent les mêmes mouvements dans les gammes de température et de fréquence explorées. On peut donc attribuer la transition γ observée en analyse mécanique dynamique à l'inversion chaise-chaise des cycles cyclohexyle.

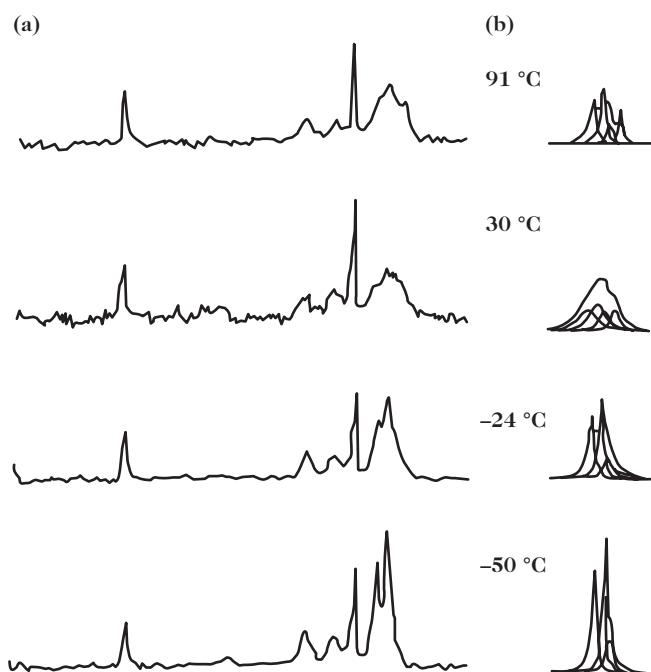


Figure 8.12. (a) Spectres de RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides du poly(méthacrylate de cyclohexyle) enregistrés à différentes températures. (b) Décomposition en raies élémentaires du massif des raies des carbones méthyléniques du cycle cyclohexyle. D'après [4].

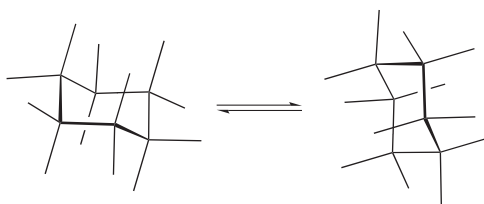


Figure 8.13. Inversion chaise-chaise du cycle cyclohexyle.

8.2.1.3. Exemple de la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle)

L'étude du carbone COO du poly(méthacrylate de méthyle) par RMN du carbone 13 à deux dimensions sans rotation de l'échantillon permet de caractériser le mouvement responsable de la relaxation β de ce polymère. L'expérience consiste à comparer les anisotropies de déplacement chimique du COO à deux instants, t et $t + \Delta t$. Si un carbone est immobile pendant le temps Δt , son signal est situé sur la diagonale du spectre à deux dimensions. Si, au contraire, il participe à un mouvement pendant le temps Δt , il donne lieu à une tache hors de la diagonale sur ce spectre. La variation des résultats en fonction de Δt et la simulation du spectre à l'aide de divers modèles de mouvement permettent de déterminer la fréquence et la nature du mouvement.

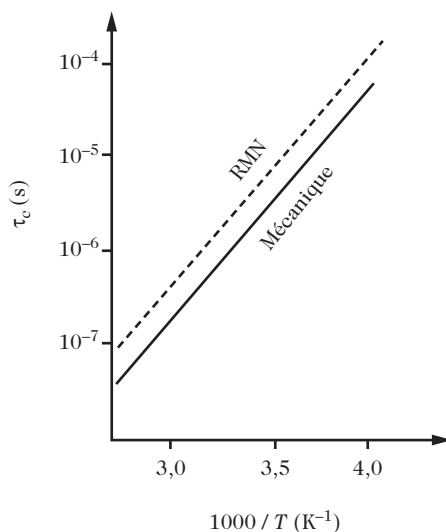


Figure 8.14. Variation du temps de corrélation moyen des inversions chaise-chaise en fonction de la température : comparaison des résultats obtenus par RMN et par analyse mécanique dynamique. D'après [4].

La FIG. 8.15 montre la quasi-absence de mouvements, à l'échelle de 50 ms, à -40°C , et la présence caractéristique de mouvements à 60°C . Les spectres peuvent être interprétés par des retournements rapides de 180° des groupements COO, suivis de réorientations de $\pm 20^{\circ}$ de certaines des liaisons voisines de la chaîne principale. Ces réorientations ont pour rôle de limiter les déplacements d'ensemble des groupes latéraux impliqués dans ces processus.

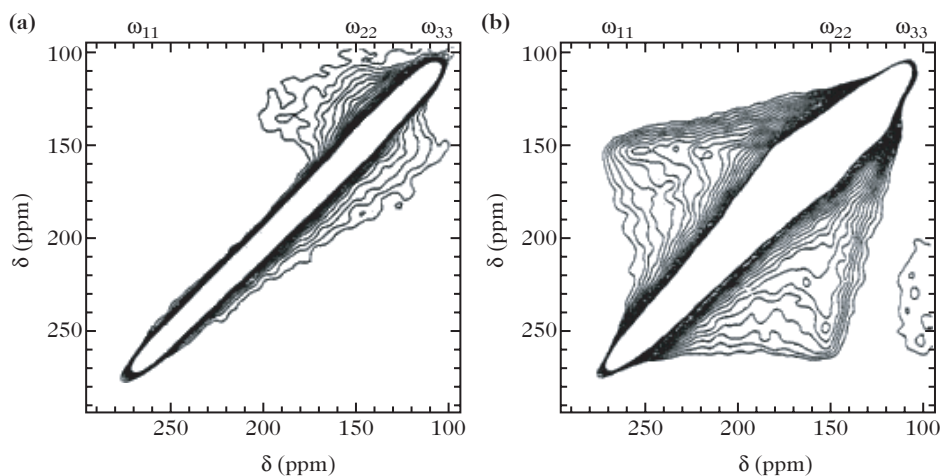
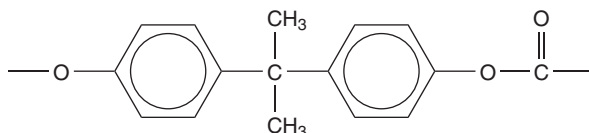


Figure 8.15. Spectre de RMN du carbone COO du poly(méthacrylate de méthyle) par RMN du carbone 13 à deux dimensions à -40°C (a) et 60°C (b). D'après [5].

8.2.2. RMN du deutérium sur des composés sélectivement deutérés

La FIG. 8.16 montre les spectres de RMN du deutérium, enregistrés à différentes températures, d'un poly(carbonate de bisphénol-A) :



dont les cycles aromatiques ont été deutérés sélectivement en position ortho par rapport au substituant carbonate.

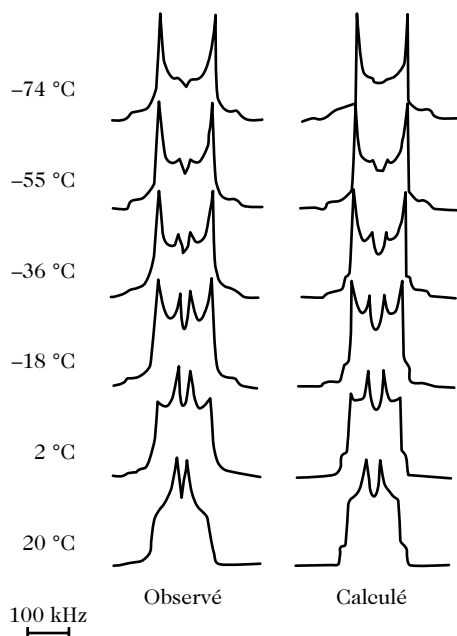


Figure 8.16. Spectres expérimentaux (à gauche) de RMN du deutérium à différentes températures d'un poly(carbonate de bisphénol-A) dont les cycles aromatiques ont été deutérés sélectivement et spectres calculés (à droite) en supposant une distribution des retournements de 180° . D'après [6].

La forme des raies des spectres de la FIG. 8.16 évolue fortement avec la température. La comparaison des spectres obtenus avec, d'une part, le spectre en absence de mouvements (FIG. 8.17a) et, d'autre part, le spectre correspondant à des cycles effectuant des retournements rapides (ou « flips ») de 180° (FIG. 8.17b) montre que les spectres expérimentaux peuvent être considérés, en première approximation, comme la somme pondérée de ces deux sous-spectres et qu'il existe donc une très grande distribution des fréquences de retournement des cycles aromatiques, allant des mouvements très lents à très rapides à l'échelle de la RMN. L'énergie d'activation moyenne de ces retournements est de 37 kJ.mol^{-1} .

Cependant, dans le cas du poly(carbonate de bisphénol-A), cette hypothèse d'une grande distribution des fréquences de retournement ne suffit pas à décrire complètement les spectres expérimentaux de la FIG. 8.16. Ce résultat montre que les

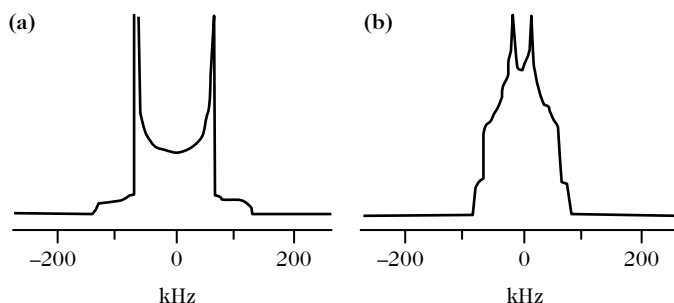
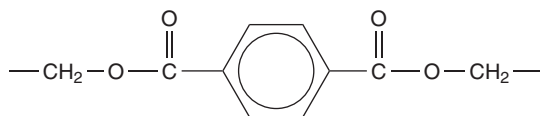


Figure 8.17. Spectre simulé du poly(carbonate de bisphénol-A) **(a)** en l'absence de mouvement ; **(b)** en supposant des retournements de 180° .

cycles sont également soumis à de petites oscillations, qui se produisent indépendamment des retournements. Nous reviendrons sur cet exemple à la fin de ce chapitre et nous analyserons en détail les différents modes de mouvement de ce polymère.

8.2.3. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques

Les cartes de relaxation (paragraphe 8.1.3) permettent une comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques en termes de dépendance en température des fréquences ou des temps de corrélation des mouvements. Une analyse détaillée des données des différentes techniques peut permettre d'aller plus loin dans la compréhension des mouvements moléculaires en phase solide. Un exemple intéressant est celui du poly(éthylène téréphtalate) :



dont la variation de la tangente de perte, $\tan \delta$, à 1 Hz, mesurée par relaxation diélectrique, est donnée sur la FIG. 8.18. Cette variation met en évidence la transition vitreuse vers 70°C et, à température plus faible, entre -125°C et 0°C , une large transition secondaire β dont l'énergie d'activation, E_a , déduite des mesures de relaxation diélectrique, est de 56 kJ.mol^{-1} .

Puisque la technique utilisée est la relaxation diélectrique, le dipôle électrique associé au groupement COO est évidemment impliqué dans la relaxation β . Cette conclusion est confirmée par des mesures de l'anisotropie de déplacement chimique du carbone COO (FIG. 8.19) qui décroît lorsque la température augmente, indiquant ainsi la présence de mouvements de cette unité.

La variation, en fonction de la température, de la tangente de perte déterminée par analyse mécanique dynamique à 1 Hz dans le poly(éthylène téréphtalate) est tracée sur la FIG. 8.20. Comme dans le cas des mesures effectuées en relaxation diélectrique, cette courbe met en évidence le processus de relaxation secondaire β . En revanche, l'énergie d'activation de ce processus, déduite de l'analyse

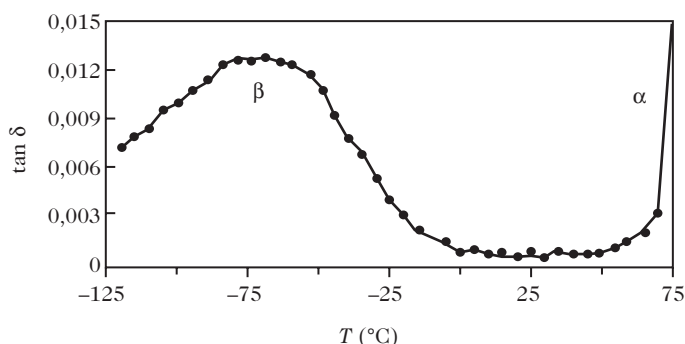


Figure 8.18. Variation de la tangente de perte à 1 Hz, mesurée par relaxation diélectrique pour le poly(éthylène téréphthalate). D'après [7].

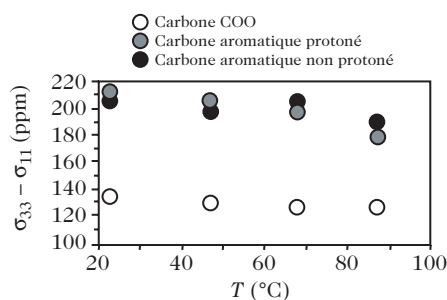


Figure 8.19. Variation, en fonction de la température, de l'anisotropie de déplacement chimique du carbone COO, ainsi que des carbones aromatiques protonés et non protonés du poly(éthylène téréphthalate). D'après [8].

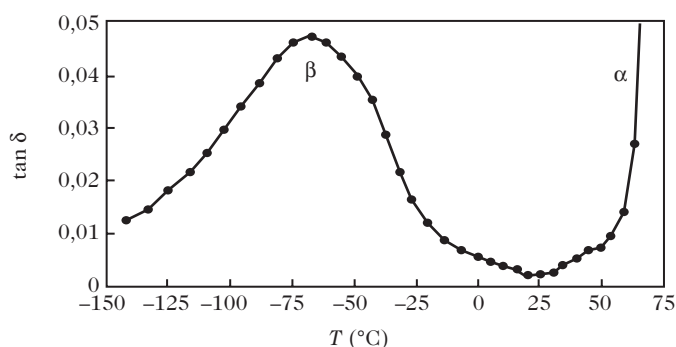


Figure 8.20. Variation, en fonction de la température, de la tangente de perte déterminée par analyse mécanique dynamique à 1 Hz dans le poly(éthylène téréphthalate). D'après [7].

mécanique dynamique à plusieurs fréquences, est de 70 kJ.mol^{-1} . Il existe donc, dans le poly(éthylène téréphthalate), une différence entre les mouvements actifs en relaxation diélectrique et en relaxation mécanique.

Pour étudier de façon sélective ces processus, il est intéressant d'utiliser la RMN du carbone ^{13}C haute résolution dans les solides. La force de l'interaction dipolaire, $\langle b^2 \rangle$, entre un carbone ^{13}C et un proton qui lui est directement lié, peut être déterminée à l'aide du temps de contact $t_{1/2}$. En effet, si l'on néglige les phénomènes

de relaxation, dans une séquence de polarisation croisée, l'aimantation des carbones ^{13}C croît en fonction du temps de contact pour atteindre un maximum. Par définition, $t_{1/2}$ est le temps de contact qui permet d'obtenir la moitié de l'aimantation maximale des carbones ^{13}C . On peut montrer que :

$$t_{1/2} = \pi (n \langle b^2 \rangle)^{-1/2} \quad (8.6)$$

où n est le nombre de protons directement liés au carbone considéré.

Pour un groupement CH_2 , en l'absence de mouvement, $t_{1/2}$ est égal à $17 \mu\text{s}$. En présence de mouvements, $\langle b^2 \rangle$ est partiellement moyenné, et donc diminué, et $t_{1/2}$ augmente.

Les mesures de $t_{1/2}$ montrent que les carbones méthyléniques n'effectuent aucun mouvement, à la sensibilité de la RMN, sur la gamme de température de la transition β du poly(éthylène téréphthalate). En revanche, la force de l'interaction dipolaire ^{13}C - ^1H et l'anisotropie de déplacement chimique des carbones aromatiques sont partiellement moyennées par le mouvement dans cette gamme de température, comme le montrent les FIGS. 8.19 et 8.21.

Il est possible, en comparant les valeurs des anisotropies de déplacement chimique des carbones en para, d'une part, et des carbones en ortho et méta, d'autre part, de déterminer pour chaque température les contributions respectives des retournements de 180° et des oscillations des cycles benzéniques. En effet, les retournements de 180° ne moyennent pas l'anisotropie de déplacement chimique des carbones en para, alors qu'ils moyennent celle des carbones en ortho et en méta.

Les FIGS. 8.22 et 8.23 montrent la variation, en fonction de la température, de l'amplitude des oscillations des cycles aromatiques et le pourcentage de cycles effectuant des retournements de 180° , calculés à partir des données des FIGS. 8.19 et 8.21.

Il est intéressant de constater (FIG. 8.22) que les amplitudes des oscillations des

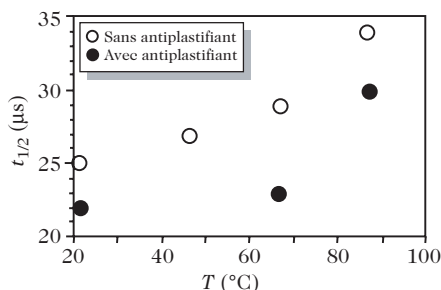


Figure 8.21. Variation, en fonction de la température, des valeurs de $t_{1/2}$ pour les carbones aromatiques du poly(éthylène téréphthalate), sans et avec antiplastifiant. D'après [8].

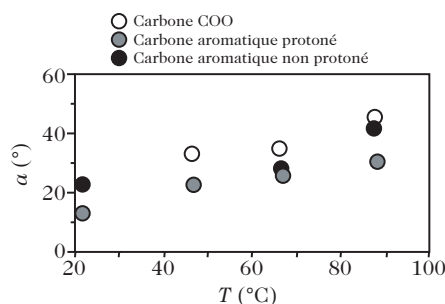


Figure 8.22. Variation, en fonction de la température, de l'amplitude des oscillations du carbone COO, ainsi que des carbones aromatiques protonés et non protonés dans le poly(éthylène téréphthalate) pur. D'après [8].

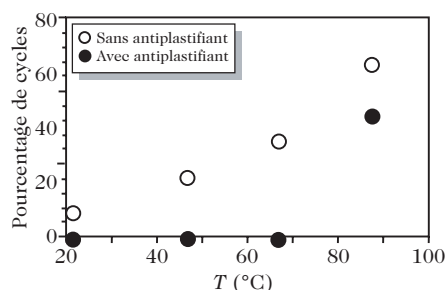
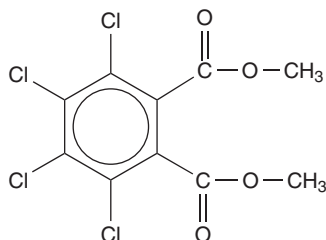


Figure 8.23. Variation, en fonction de la température, du pourcentage de cycles effectuant des retournements de 180° dans le poly(éthylène téréphthalate), sans et avec antiplastifiant. D'après [8].

cycles et des groupements COO adjacents à ces cycles sont très voisines, indiquant que le mouvement observé est une oscillation de la partie COO- Φ -COO dans son ensemble.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mouvements impliqués dans les relaxations β mécanique et diélectrique du poly(éthylène téréphtalate) (PET), il est intéressant d'ajouter à ce polymère une molécule d'antiplastifiant. Les antiplastifiants sont de petites molécules miscibles avec le polymère considéré, qui confèrent au mélange, à la température ambiante, un module supérieur à celui du polymère pur. L'origine de ce phénomène peut être attribuée aux différences qui existent entre les transitions secondaires observées pour le polymère pur et pour son mélange avec l'antiplastifiant.

Étudions le comportement du PET pur et du PET antiplastifié par le tétrachlorophthalate de diméthyle (TDPE) :



La transition β , observée par relaxation diélectrique, est très peu modifiée par la présence de l'antiplastifiant. L'énergie d'activation E_a est de 55 kJ.mol^{-1} , égale, dans la limite de l'erreur expérimentale, à la valeur de 56 kJ.mol^{-1} mesurée pour le PET pur. Il n'en est pas de même pour la relaxation mécanique, pour laquelle la présence de l'antiplastifiant modifie la forme de la relaxation (FIG. 8.24) et fait passer l'énergie d'activation des mouvements associés à la transition β de 70 kJ.mol^{-1} pour l'état pur à 54 kJ.mol^{-1} pour l'état antiplastifié.

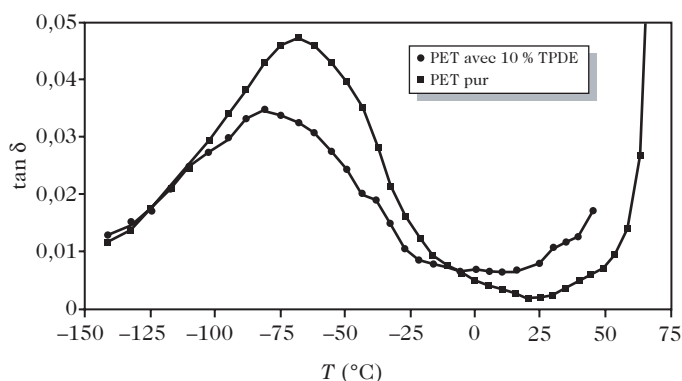


Figure 8.24. Analyse mécanique dynamique à 1 Hz du poly(éthylène téréphtalate) pur et antiplastifié. D'après [7].

Comme dans le PET pur, il est possible d'estimer par RMN les pourcentages de noyaux phényle effectuant des retournements à chaque température. Les résultats sont donnés sur la FIG. 8.23. Il est clair que la présence de l'antiplastifiant

s'accompagne de la suppression des retournements des noyaux phényle sur une large partie de la transition β . Ce résultat est à comparer avec ceux des analyses mécaniques et diélectriques, avec et sans antiplastifiant : on peut ainsi attribuer, sans ambiguïté, la relaxation β , observée par relaxation diélectrique, aux oscillations de l'ensemble COO- Φ -COO, et la partie haute température de la transition β , observée seulement par relaxation mécanique sur le PET pur, aux retournements de 180° des noyaux phényle. Ces conclusions sont résumées sur la FIG. 8.25. Soulignons que les retournements des noyaux phényle ne sont pas actifs en relaxation diélectrique. Ils ne provoquent, en effet, aucune variation pour les dipôles attachés aux groupements COO.

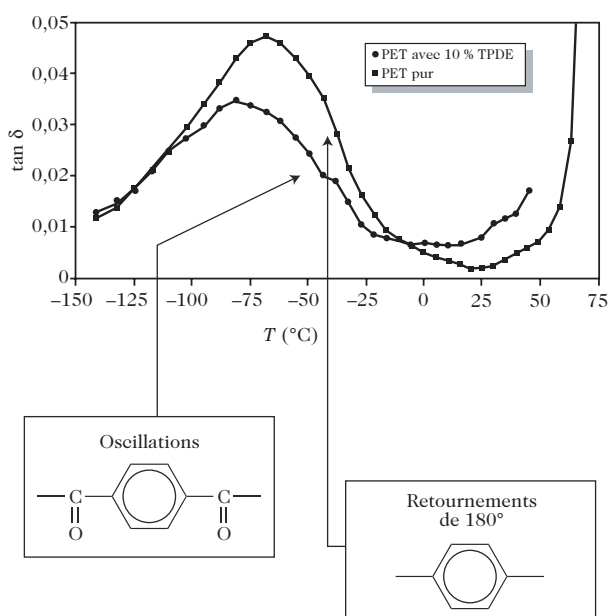


Figure 8.25. Attribution des différentes régions de la transition mécanique β du PET à 1 Hz aux oscillations de la partie COO- Φ -COO et aux retournements des noyaux phényle. Les deux courbes ont été obtenues avec et sans l'antiplastifiant TPDE.

8.3. Coopérativité des mouvements associés aux relaxations secondaires

Nous sommes désormais capables d'identifier les groupements qui effectuent des mouvements et l'analyse des données de la RMN en termes de modèles nous permet d'avoir des informations sur la géométrie de ces mouvements. La question qui se pose maintenant est celle de la coopérativité de ces processus : combien de liaisons successives sont impliquées dans un seul mouvement ? À côté de la coopérativité intramoléculaire, existe-t-il une coopérativité intermoléculaire : en d'autres termes, le mouvement d'une unité peut-il entraîner celui d'une autre unité n'appartenant pas à la même chaîne, mais spatialement voisine ?

8.3.1. Approche de Starkweather

Dans une série d'articles [9], Starkweather a proposé d'utiliser la théorie des états de transition pour extraire plus d'informations de la carte de relaxation. Au lieu

d'associer à la relaxation une simple barrière d'énergie enthalpique E_a , on lui associe une enthalpie libre d'activation ΔG_a telle que :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a \quad (8.7)$$

où ΔH_a et ΔS_a sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la relaxation.

La fréquence ν du mouvement peut alors s'écrire :

$$\nu = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta G_a/RT) = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta H_a/RT) \exp(\Delta S_a/R) \quad (8.8)$$

k et h désignant respectivement la constante de Boltzmann et la constante de Planck.

Ainsi, le tracé de $\ln(\nu/T)$ en fonction de $1/T$ donne directement ΔH_a et ΔS_a . L'équation (8.8) peut également s'écrire sous la forme :

$$E_a = RT [1 + \ln(k/2\pi h) + \ln(T/\nu)] + T \Delta S_a \quad (8.9)$$

Pour une fréquence de relaxation de 1 Hz et une température T^* du massif de relaxation, les relations suivantes sont donc satisfaites :

$$\Delta H_a = E_a - RT^* \quad (8.10)$$

$$T^* \Delta S_a = E_a - RT^* [1 + \ln(kT^*/2\pi h)] \quad (8.11)$$

Compte tenu des ordres de grandeur de E_a (jamais inférieure à 20 kJ.mol⁻¹) et de T^* (jamais supérieure à 400 K), il ressort de l'équation (8.10) que ΔH_a ne diffère que peu de E_a .

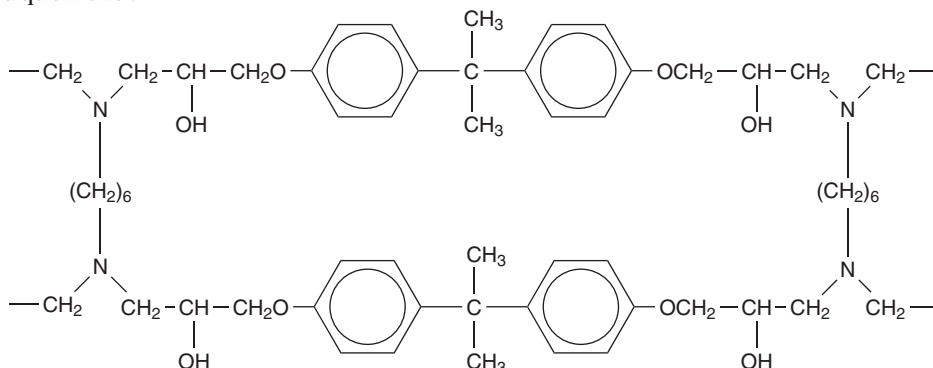
D'après Starkweather, la coopérativité d'une relaxation peut être estimée qualitativement à l'aide de la valeur de ΔS_a . On distingue ainsi les relaxations simples, ayant des entropies de relaxation presque nulles, liées aux mouvements très localisés de petits fragments moléculaires, et les relaxations complexes, ayant des entropies de relaxation élevées, dues à des mouvements coopératifs de groupes voisins.

Ainsi, ΔS_a est sensiblement nulle pour la relaxation γ du poly(méthacrylate de méthyle) attribuée à la rotation des groupements méthyle portés par la chaîne principale. Il en est de même pour la relaxation γ du polystyrène, attribuée aux oscillations des phényles. En revanche, pour la relaxation β du polystyrène, qui correspond à des oscillations couplées avec des mouvements de chaîne, ΔS_a est de l'ordre de 80 J.K⁻¹.mol⁻¹. Pour la transition vitreuse, où la coopérativité des mouvements est encore plus marquée, les valeurs de ΔS_a sont encore plus élevées : Starkweather a calculé des valeurs de l'ordre de 700 J.K⁻¹.mol⁻¹ et 2 000 J.K⁻¹.mol⁻¹ pour le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(carbonate de bisphénol-A) respectivement.

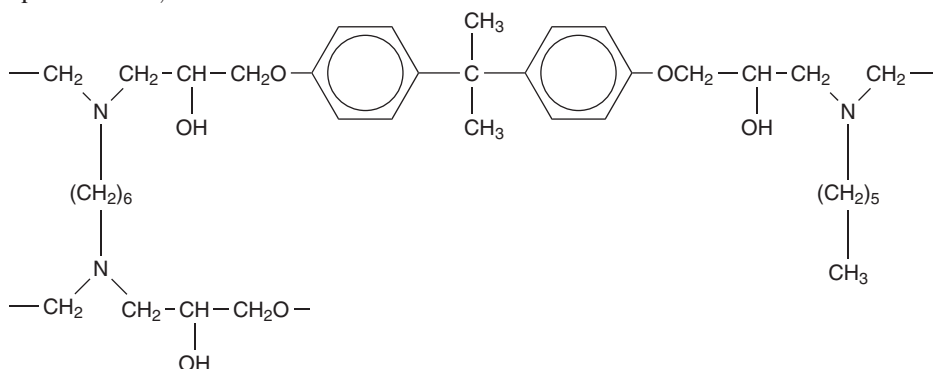
8.3.2. Exemple des résines époxy-amine

Considérons l'exemple des réseaux tridimensionnels époxy-amine construits à partir de diglycidyléther de bisphénol-A (DGEBA) et d'hexaméthylène diamine

(HMDA), en proportions stœchiométriques, dont la formule peut s'écrire schématiquement :



Il est possible de diminuer la densité de réticulation de ces réseaux en remplaçant un certain nombre d'unités HMDA, responsables de la présence des points de réticulation, par de l'hexylamine (HA), qui provoque l'apparition de chaînes « pendantes », comme le montre la formule :



Les résines contenant respectivement 95 % (HA95), 60 % (HA60) et 0 % (HMDA) d'hexylamine présentent, en analyse mécanique dynamique à 1 Hz (FIG. 8.26), une transition secondaire β qui a été attribuée, dans de nombreux travaux, aux mouvements des groupements hydroxypropyléther. Il faut remarquer qu'à basse température, la transition se développe de façon identique dans les trois réseaux, alors qu'à haute température, la relaxation est d'autant plus étroite que la densité de réticulation est faible. Nous allons essayer de comprendre ces différences en termes de coopérativité des mouvements.

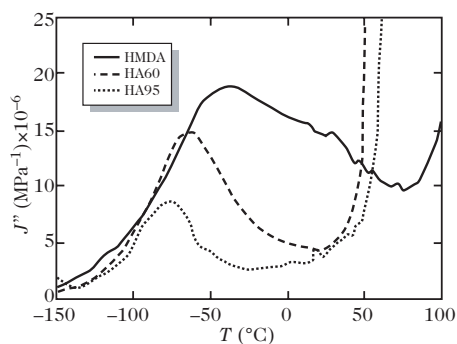


Figure 8.26. Variation en fonction de la température de la complaisance de perte J'' à 1 Hz des réseaux HMDA, HA60 et HA95. Les remontées de J'' observées à haute température sont la manifestation de la relaxation principale α , à température d'autant plus basse que le réseau est peu réticulé. D'après [10].

8.3.2.1. Application de l'approche de Starkweather

Appliquons le calcul de Starkweather aux données de l'analyse mécanique dynamique du paragraphe précédent. La FIG. 8.27 donne les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation ainsi calculées en différents points des massifs de relaxation β pour les résines HA95, HA60 et HMDA. Elle montre l'augmentation de l'entropie d'activation, et donc de la coopérativité des mouvements, avec la température d'observation de la transition.

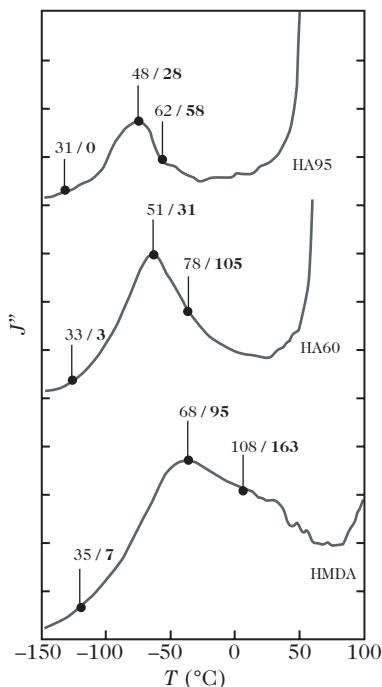


Figure 8.27. Analyse de Starkweather en différents points de la relaxation β des résines HA95, HA60 et HMDA. En chaque point, le premier chiffre (en maigre) est la valeur de ΔH_a (en kJ.mol⁻¹) et le second (en gras) est la valeur de ΔS_a (en J.K⁻¹.mol⁻¹). D'après [10].

8.3.2.2. Construction des courbes maîtresses

La construction des courbes maîtresses permet de mettre en évidence plusieurs processus de relaxation à l'intérieur d'une relaxation large. Pour mieux comprendre les résultats précédents, il est intéressant d'utiliser l'ensemble des mesures obtenues à différentes fréquences en fonction de la température et représentées, en termes de module de perte E'' , sur la FIG. 8.28 pour les réseaux HA95 et HMDA.

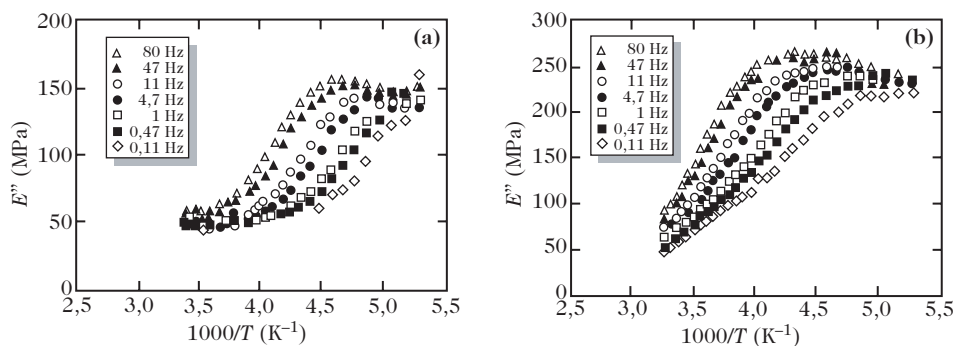


Figure 8.28. Données multifréquences d'analyse dynamique mécanique enregistrées dans la région de la relaxation secondaire pour les réseaux HA95 (a) et HMDA (b). D'après [10].

Essayons de tracer, à partir de ces données, une courbe maîtresse. Pour cela, après avoir choisi une fréquence arbitraire de référence, faisons glisser horizontalement, suivant l'axe des $1/T$, toutes les autres courbes afin de les superposer. Dans le cas du réseau HA95 (FIG. 8.29a), ce glissement des données conduit à une courbe maîtresse unique sur une large gamme de température, ce qui traduit le fait que les processus impliqués dans le pic de perte présentent une distribution des énergies d'activation relativement étroite. En revanche, dans le cas de la résine HMDA très réticulée (FIG. 8.29b), la dispersion des points est beaucoup plus grande, ce qui montre que le pic de perte observé résulte de la superposition de plusieurs modes, caractérisés par des énergies d'activation différentes.

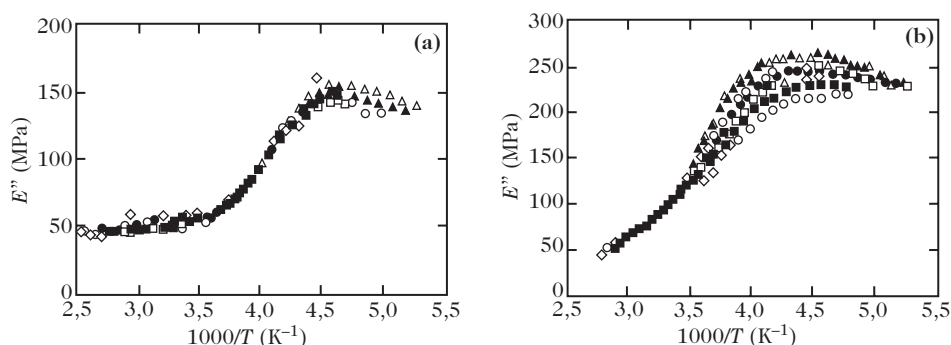


Figure 8.29. Construction de courbes maîtresses à partir des données multifréquences de la FIG. 8.28 : **(a)** résultat fructueux avec la résine HA95 à faible densité de réticulation ; **(b)** résultat infructueux avec la résine HMDA à forte densité de réticulation. D'après [10].

8.3.2.3. Identification des mouvements par l'ensemble des différentes techniques

Pour étudier de façon sélective les différents processus de relaxation secondaire présents sous un même massif, il est intéressant de faire appel à la RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides. La variation du $t_{1/2}$ en fonction de la température dans le réseau HMDA montre, au-delà de 70 °C, une apparition simultanée de mobilité pour les unités CH₂O-CHOH (FIG. 8.30a) et pour les unités CH₂-N proches des points de réticulation (FIG. 8.30b), en accord avec l'attribution de cette transition aux mouvements des séquences hydroxypropyléther.

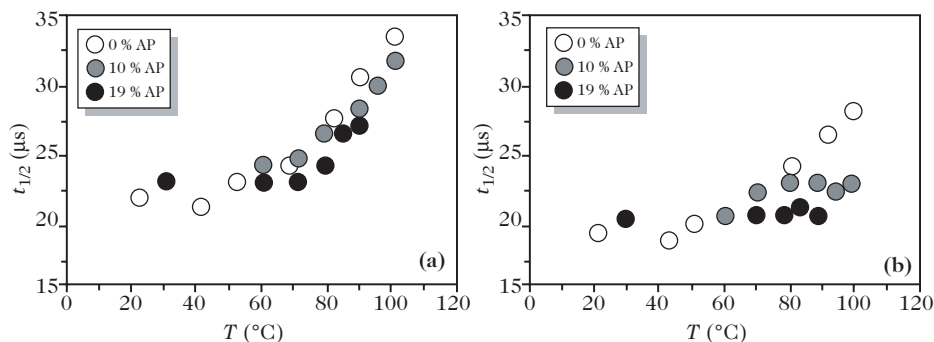
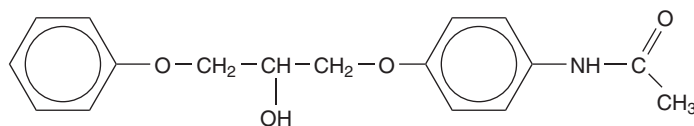


Figure 8.30. Variation du $t_{1/2}$ en fonction de la température dans les réseaux HMDA pur et antiplastifiés avec 10 % et 19 % (en masse) d'antiplastifiant (AP) : **(a)** pour les unités CH₂O-CHOH ; **(b)** pour les unités CH₂-N proches des points de réticulation. D'après [10].

Pour aller plus loin dans l'identification de ces mouvements, ajoutons à ces réseaux un antiplastifiant (AP) compatible de formule :



La relaxation β est profondément modifiée par l'ajout de cet antiplastifiant : la FIG. 8.31 montre que la présence de l'antiplastifiant provoque la suppression de la partie haute température de la relaxation β et cela de façon d'autant plus importante que le pourcentage d'antiplastifiant introduit dans le mélange est élevé.

Les valeurs de $t_{1/2}$ reportées sur la FIG. 8.30 montrent qu'en présence d'antiplastifiant, le comportement des unités $\text{CH}_2\text{O}-\text{CHOH}$ est très peu modifié, alors que les groupements CH_2-N en présence de 19 % d'antiplastifiant n'effectuent pas de mouvements sur la gamme de température considérée. Dans le cas des réseaux époxy-amine étudiés, l'antiplastifiant supprime donc les mouvements des points de réticulation. Comme il supprime aussi la partie haute température de la relaxation β , on peut aisément en conclure que cette partie haute température est due aux mouvements des points de réticulation. Connaissant la quantité d'antiplastifiant introduite dans les différents mélanges, il est alors possible d'évaluer le nombre de points de réticulation impliqués dans les mouvements sur une zone de température donnée de la relaxation β et, donc, de quantifier la coopérativité. Les résultats obtenus, en comptant deux points de réticulation par motif diamine, sont schématisés sur la FIG. 8.32.

Une façon élégante de confirmer que la partie haute température de

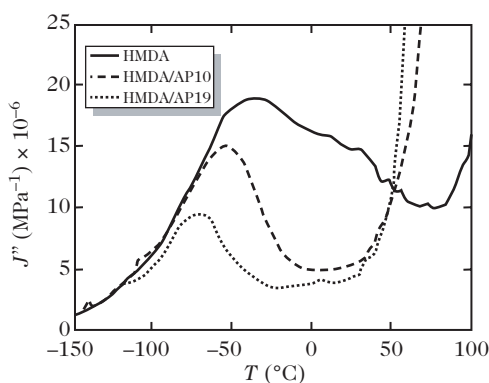


Figure 8.31. Variation, en fonction de la température, de la complaisance à 1 Hz des réseaux HMDA pur et antiplastifiés avec 10 % et 19 % (en masse) d'antiplastifiant (AP). D'après [11].

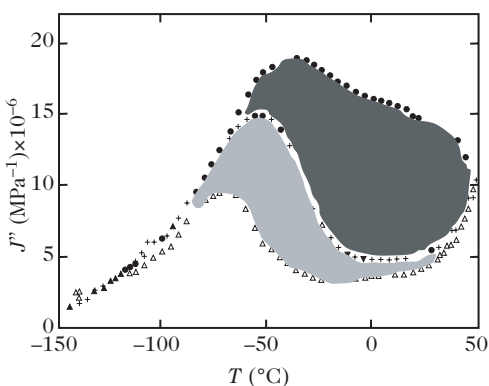


Figure 8.32. Coopérativité des mouvements dans les réseaux HMDA : les zones blanches correspondent à des mouvements qui impliquent moins de 3 points de réticulation, les zones grises à des mouvements qui impliquent de 3 à 6 points de réticulation et les zones noires à des mouvements qui impliquent plus de 6 points de réticulation. D'après [11].

la transition β des réseaux époxy-amine est due aux mouvements des points de réticulation consiste à comparer les données de la FIG. 8.31 à celles observées sur les réseaux construits à partir de diglycidyléther de bisphénol-A, et d'un mélange d'hexaméthylènediamine et d'hexylamine (HA) (FIG. 8.26). Cette figure montre clairement que le remplacement des points de réticulation par des chaînes pendantes provoque la disparition de la partie haute température de la transition β . Dans ce cas, les chaînes pendantes d'hexylamine jouent le rôle d'antiplastifiant interne.

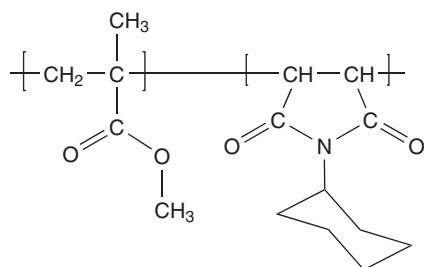
8.4. Nature de la coopérativité

La coopérativité des mouvements associés aux relaxations secondaires peut être d'origine intramoléculaire ou intermoléculaire. Nous allons voir dans les paragraphes suivants comment déterminer l'origine de cette coopérativité.

8.4.1. Coopérativité intramoléculaire

Pour estimer expérimentalement la coopérativité intramoléculaire des mouvements associés aux relaxations secondaires, il faut s'intéresser non seulement à l'homopolymère, mais également à des copolymères statistiques dans lesquels on a introduit un pourcentage donné d'unités susceptibles de bloquer, de façon intramoléculaire, les mouvements responsables des relaxations secondaires de l'homopolymère.

Un exemple intéressant est celui des copolymères statistiques de méthacrylate de méthyle et de N-cyclohexylmaléimide (CHMI) :



dans lesquels l'unité cyclohexylmaléimide, par sa rigidité, sa taille et l'encombrement stérique qu'elle génère, gêne les réorientations des liaisons de la chaîne principale qui accompagnent les retournements des groupements COO.

La FIG. 8.33 montre l'évolution, dans la gamme des basses températures, du module de perte E'' dans le cas du poly(méthacrylate de

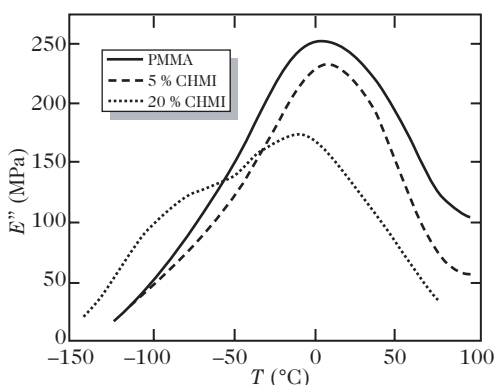


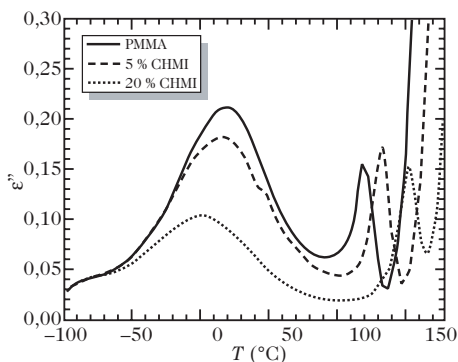
Figure 8.33. Évolution, en fonction de la température, du module de perte à 1 Hz pour le poly(méthacrylate de méthyle) pur et pour les copolymères contenant respectivement 5 % et 20 % (en moles) d'unités cyclohexylmaléimide. D'après [12].

méthyle) pur et de deux copolymères, de teneur en comonomère cyclohexylmaléimide 5 % et 20 % (en moles).

À basse température, les spectres portent la signature de la relaxation γ , associée au groupe cyclohexyle, dont nous avons vu la caractérisation sur l'exemple du poly(méthacrylate de cyclohexyle) (voir paragraphes 8.1.2 et 8.2.1.2). À forte teneur en cyclohexylmaléimide, la relaxation γ interfère notablement avec la relaxation β : cette particularité n'empêche cependant pas de conclure qualitativement que la température à laquelle on observe le maximum de la transition β diminue et que la partie haute température de la relaxation β tend à disparaître lorsque la teneur en cyclohexylmaléimide croît.

La FIG. 8.34 montre la variation, en fonction de la température, de la partie imaginaire, ε'' , de la permittivité diélectrique à 1 Hz pour le poly(méthacrylate de méthyle) pur et les deux copolymères contenant 5 % et 20 % (en moles) d'unités cyclohexylmaléimide.

Figure 8.34. Évolution, en fonction de la température, de la partie imaginaire, ε'' , de la permittivité diélectrique à 1 Hz pour le poly(méthacrylate de méthyle) pur et pour deux copolymères contenant respectivement 5 % et 20 % (en moles) d'unités cyclohexylmaléimide. D'après [2].



En plus de l'augmentation de la température de transition vitreuse due à l'introduction d'un comonomère qui rigidifie la chaîne principale, cette figure montre que la partie basse température de la relaxation β diminue d'intensité au fur et à mesure que le nombre d'unités cyclohexylmaléimide croît, mais qu'elle ne change pas d'allure. Il n'en est pas de même aux températures plus élevées, pour lesquelles on constate une suppression progressive des modes de la partie haute température de la relaxation β . Cela se traduit par un déplacement du maximum de ε'' vers les températures plus basses, et une quasi-disparition des processus associés à la jonction entre la relaxation β et la transition vitreuse pour 20 % d'unités cyclohexylmaléimide. Il est intéressant de remarquer que l'effet observé est relativement faible avec 5 % d'unités cyclohexylmaléimide, c'est-à-dire avec un motif cyclohexylmaléimide toutes les 19 unités monomères. Il est nettement plus marqué avec 20 % d'unités cyclohexylmaléimide (une unité cyclohexylmaléimide toutes les 4 unités monomères). Dans ce dernier cas, si l'on raisonne sur une unité méthacrylate de méthyle située au centre du motif de répétition, les mouvements qui ne sont plus observés au travers de la variation de ε'' en fonction de la température dans le copolymère sont donc ceux qui font intervenir, en plus des retournements du COO, des réorientations de faible amplitude de la chaîne principale sur plus de deux unités monomères. Ces mouvements, dont la coopérativité est relativement importante, sont précisément ceux qui se produisent dans la zone à haute température de la relaxation secondaire β et dans la région qui précède la transition vitreuse. Le comonomère sert donc de barrière à la coopérativité intramoléculaire.

8.4.2. Coopérativité intermoléculaire

Pour estimer la coopérativité intermoléculaire, il faut faire varier les interactions intermoléculaires en ajoutant une petite molécule antiplastifiante ou un autre polymère miscible avec le polymère considéré. Dans ces conditions, le second partenaire s'insère entre les chaînes du premier avec lesquelles il interagit et empêche les mouvements coopératifs intermoléculaires de se produire.

Nous avons vu au paragraphe 8.2.3 l'effet d'un antiplastifiant compatible sur la relaxation β du poly(éthylène téréphtalate). Pour ce polymère, l'action essentielle de l'antiplastifiant consiste à bloquer les retournements des noyaux phényle. La coopérativité de ces retournements, dont l'existence dépend très largement de la nature des interactions intermoléculaires, est donc d'origine intermoléculaire. De façon analogue, dans les réseaux époxy-amine, l'addition d'un antiplastifiant (paragraphe 8.3.2) s'accompagne de la disparition des mouvements qui mettent en œuvre au moins trois points de réticulation. Dans ce cas également, la coopérativité se transmet au travers de l'espace.

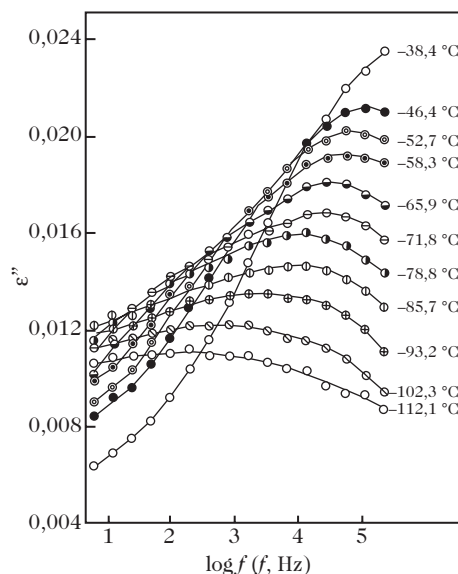


Figure 8.35. Variation de la permittivité diélectrique imaginaire, ϵ'' , en fonction de la fréquence et à différentes températures pour le poly(carbonate de bisphénol-A). D'après [13].

8.4.3. Exemple du poly(carbonate de bisphénol-A)

Reprenons l'exemple du poly(carbonate de bisphénol-A) (voir paragraphe 8.2.2). La relaxation β de ce polymère se manifeste par un pic en relaxation diélectrique dont on peut suivre le déplacement en fonction de la fréquence de sollicitation sur la FIG. 8.35. Ces résultats prouvent que le mouvement du groupement carbonate participe à la transition β avec une énergie d'activation de l'ordre de 30 kJ.mol⁻¹. Le pic de cette transition β , observé en relaxation mécanique, est tracé sur la FIG. 8.36. Son maximum se situe vers -100 °C à 1 Hz. L'énergie d'activation qui lui est associée est d'environ 60 kJ.mol⁻¹ avec une entropie d'activation de 110 J.K⁻¹.mol⁻¹, correspondant

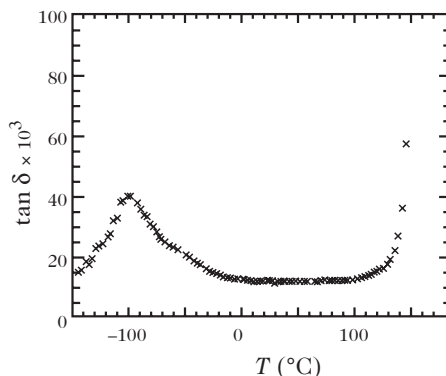


Figure 8.36. Variation de la tangente de perte, $\tan \delta$, déterminée par analyse mécanique dynamique à 1 Hz, pour le poly(carbonate de bisphénol-A). D'après [14].

à des mouvements coopératifs. Comme pour le poly(éthylène téréphtalate), nous sommes donc en présence de plusieurs modes de relaxation, dont certains sont actifs en relaxation mécanique et ne le sont pas en relaxation diélectrique.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 8.2.2, la RMN du deutérium permet de montrer que les cycles aromatiques du poly(carbonate de bisphénol-A) sont animés de retournements rapides auxquels se superposent des oscillations indépendantes. Des études en RMN du carbone 13 indiquent que les groupements carbonyle participent également à la relaxation β en effectuant des sauts entre deux positions. À ces mouvements s'ajoute une réorientation de l'axe local de la chaîne principale, d'une amplitude moyenne de 10° à la température ambiante.

8.4.3.1. Les manifestations expérimentales de la nature de la coopérativité

Comme dans les différents exemples précédents, l'utilisation de copolymères statistiques, d'une part, et de polymères miscibles avec une molécule d'antiplastifiant, d'autre part, permet de démontrer que la coopérativité des mouvements responsables de la transition β dans le polycarbonate est d'origine à la fois intramoléculaire et intermoléculaire.

Une deuxième preuve de la nature intermoléculaire de la coopérativité des mouvements est donnée par l'étude des mélanges de poly(carbonate de bisphénol-A) (PC) et de poly(carbonate de tétraméthyl-bisphénol-A) (TMPC). Nous avons vu, à l'occasion de l'étude du phénomène de transition vitreuse (chapitre 7, paragraphe 7.10) que ces mélanges sont miscibles en toutes proportions. La FIG. 8.37 montre, à fréquence de sollicitation fixée, l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température dans le cas du PC, du TMPC et de plusieurs de leurs mélanges. Une première observation est que la température du maximum de relaxation β , T_β , est beaucoup plus élevée pour le TMPC pur que pour le PC pur (+50 °C au lieu de -100 °C). Une analyse multifréquences montre que l'énergie d'activation est également plus élevée pour le TMPC que pour le PC (80 kJ.mol⁻¹ au lieu de 60 kJ.mol⁻¹).

Dans les mélanges, deux relaxations β sont observées, celle du PC et celle du TMPC. Leur amplitude varie dans le même sens que la teneur en polymère correspondant. Alors que la valeur de T_β (TMPC) est indépendante de la composition, T_β (PC) diminue régulièrement lorsque la teneur en TMPC augmente. Cet abaissement de T_β (PC), qui atteint une vingtaine de degrés

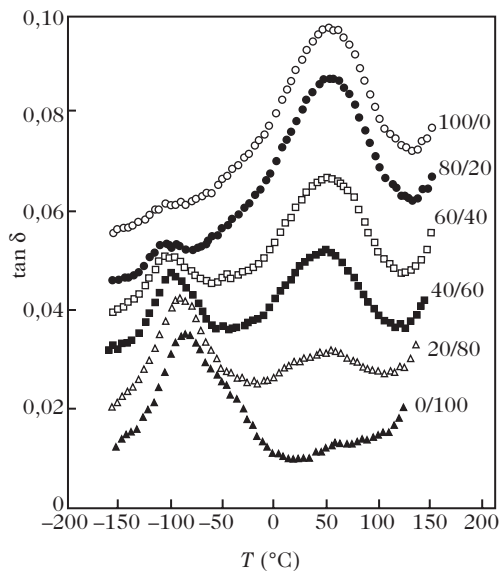


Figure 8.37. Évolution de $\tan \delta$, à 3 Hz, en fonction de la température, pour différents mélanges TMPC/PC. Chaque courbe a été décalée par rapport à la précédente de 0,01 unité vers le haut pour rendre la figure plus lisible. D'après [15].

dans le cas du mélange 80/20 (FIG. 8.37), ne peut s'interpréter que par des effets de limitation des mouvements d'origine intermoléculaire.

8.4.3.2. La modélisation moléculaire des mouvements

La description la plus complète des mouvements et de leur coopérativité a été obtenue par modélisation moléculaire en utilisant la méthode de la cellule amorphe (chapitre 7, paragraphe 7.2.2) et la dynamique moléculaire (chapitre 5, paragraphe 5.4.2) sur une chaîne de poly(carbonate de bisphénol-A) contenant 64 cycles aromatiques et 32 groupements carbonate pendant une durée de 80 ps. Dans ces conditions, les principaux mouvements observés en dessous de la température de transition vitreuse sont des oscillations des cycles aromatiques et des groupements carbonate. Il se produit, en outre, et de façon accidentelle car leurs temps caractéristiques dépassent 80 ps de plusieurs ordres de grandeur, quelques transitions conformationnelles qui donnent une idée de la façon dont se passent les processus β . Les différents angles de rotation interne sont définis sur la FIG. 8.38.

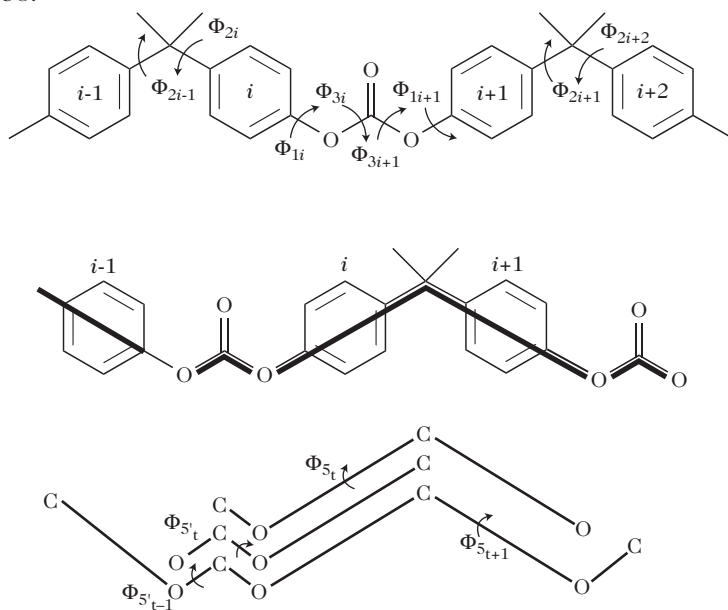


Figure 8.38. Définition des angles de rotation interne dans l'unité de répétition du poly(carbonate de bisphénol-A).

Les trajectoires des angles de rotation interne Φ_1 , Φ_2 et Φ_5 , associés aux cycles 22 et 23, situés de part et d'autre d'un groupement carbonate, sont représentées sur la FIG. 8.39. Comme le montre cette figure, les angles Φ_1 et Φ_2 du cycle 22 varient simultanément à 18 ps et mettent en évidence une rotation de ce cycle de l'ordre de 80° . Après cette rotation, Φ_5 varie, ce qui indique une réorientation du groupement carbonate voisin et montre le couplage entre les mouvements de ces deux entités. En revanche, les angles Φ_1 de ces deux cycles varient simultanément à 28 et 59 ps, sans qu'il y ait en même temps une variation de Φ_2 comme lors d'une rotation d'un phényle. Dans ce cas, le seul mouvement observé est celui du carbonate, comme le confirme la variation de Φ_5 .

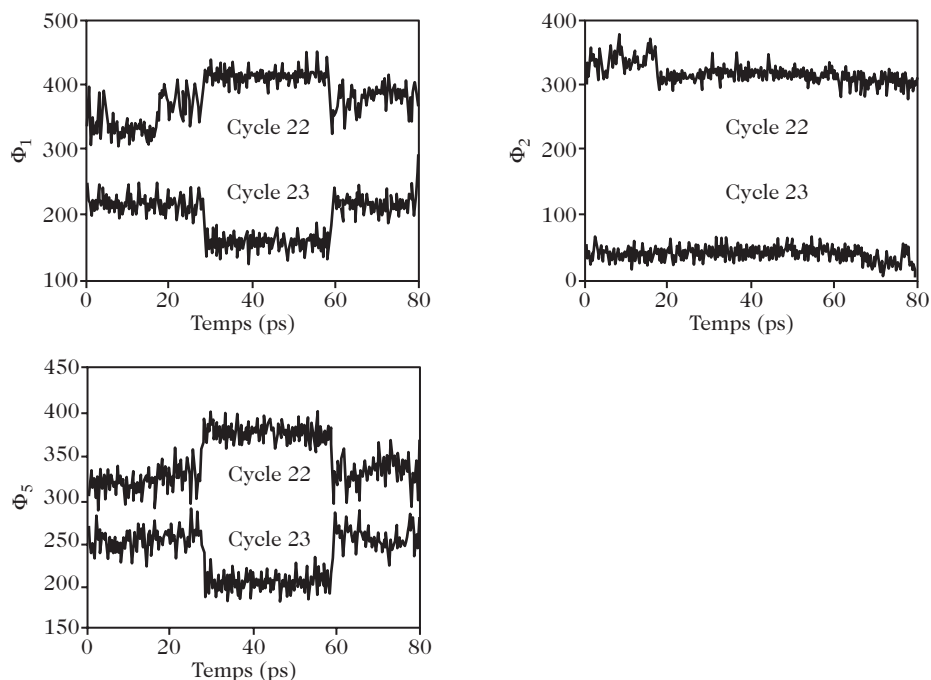


Figure 8.39. Trajectoires des angles Φ_1 , Φ_2 et Φ_5 relatifs aux cycles benzéniques 22 et 23. D'après [16].

La FIG. 8.40 permet de caractériser le mouvement des cycles 1 et 2 attachés à l'unité isopropylidène. Les angles Φ_2 de ces deux cycles effectuent des variations simultanées de même amplitude entre 55 et 80 ps, caractéristiques d'une rotation en phase des deux cycles liés à un groupement $C(CH_3)_2$ donné.

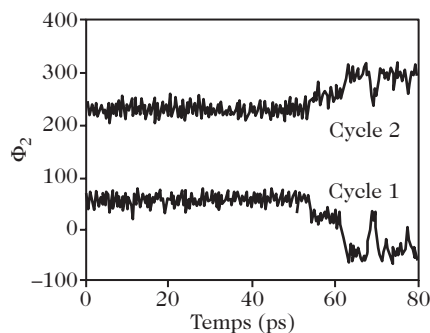


Figure 8.40. Trajectoires des angles Φ_2 relatifs aux deux premiers cycles benzéniques. D'après [16].

La FIG. 8.41 montre la variation angulaire observée sur le segment compris entre les cycles 21 et 24 autour de 17 ps. Elle démontre l'existence d'une coopérativité intramoléculaire qui s'étend sur au moins deux unités de répétition.

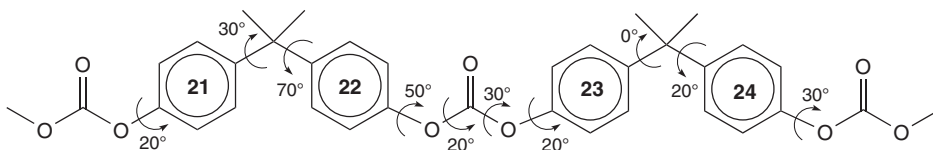


Figure 8.41. Variation angulaire observée sur le segment compris entre les cycles 21 et 24 autour de 17 ps. D'après [16].

La FIG. 8.42 met en évidence la coopérativité intermoléculaire qui influence le mouvement des cycles benzéniques. Dans cet exemple, les cycles 42 et 58, qui sont séparés par un nombre important de liaisons, mais distants dans l'espace de quelques dixièmes de nanomètre, effectuent des mouvements corrélés : le volume libre libéré par la rotation du cycle 42 est immédiatement mis à profit par le cycle 58 voisin.

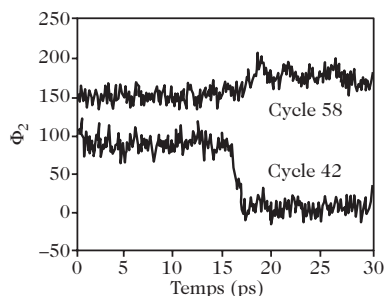


Figure 8.42. Trajectoires des angles Φ_2 des cycles 42 et 58. D'après [16].

8.5. Conclusions

Comme le montre l'ensemble des expériences précédentes, les relaxations secondaires résultent de mouvements beaucoup plus limités et beaucoup moins coopératifs que les mouvements responsables de la transition vitreuse. Les mouvements concernés dans les relaxations secondaires peuvent impliquer des liaisons de la chaîne principale, comme ceux qui interviennent dans les processus des réseaux époxy-amine. Ils peuvent aussi être dus à des modes des chaînes latérales, comme l'inversion chaise-chaise de la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle), ou à une combinaison de mouvements de chaînes latérales et de chaînes principales, comme dans la relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle). Il est intéressant de noter que la relaxation γ du poly(méthacrylate de cyclohexyle), caractérisée par une température basse, présente une énergie et une entropie d'activation du mouvement très faibles, et une coopérativité du mouvement inexistante. Lorsque la température d'apparition du mouvement augmente, il en est de même de son énergie d'activation, de son entropie d'activation et de sa coopérativité. Par exemple, les oscillations des cycles benzéniques sont couplées avec celles des groupements carbonyle dans la relaxation β du poly(éthylène téréphtalate). La relaxation β du poly(méthacrylate de méthyle) implique à la fois un retournement du carbonyle latéral et une légère réorientation de l'axe local de la chaîne. La FIG. 8.32 est une parfaite illustration de l'accroissement, en fonction de la température, de la coopérativité et du nombre d'unités participant à la relaxation β des réseaux époxy-amine.

Notons enfin que l'identification des mouvements responsables des relaxations secondaires observées dans les polymères solides, ainsi que leur caractérisation en termes de fréquence, d'énergie et d'entropie d'activation, et de coopérativité intra- et intermoléculaire, sont autant d'étapes indispensables dans l'établissement des relations structure-propriétés des matériaux.

À l'issue de ce chapitre, le lecteur doit :

- être familiarisé avec les techniques d'étude des relaxations des polymères en phase solide ;
- avoir une vue d'ensemble des mouvements susceptibles de se produire dans ces conditions ;
- être capable d'appréhender leur coopérativité ;
- pouvoir distinguer la coopérativité intramoléculaire de la coopérativité intermoléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. HEIJBOER, *Mechanical properties of glassy polymers containing saturated rings*, Thèse de l'Université de Delft, Pays-Bas (1972).
- [2] B. BORDES, *Étude des mouvements moléculaires dans des copolymères statistiques méthacrylate de méthyle-imide*, Thèse de l'université Pierre-et-Marie-Curie, Paris (1999).
- [3] J.L. HALARY, A.K. OULTACHE, J.F. LOUYOT, B. JASSE, T. SARRAF et R. MULLER, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. 29, p. 933 (1991).
- [4] F. LAUPRÊTRE, J. VIRLET et J.P. BAYLE, *Macromolecules*, vol. 18, p. 1846 (1985).
- [5] W.H. SPIESS, K. SCHMIDT-ROHR, A.S. KULIK, H.W. BECKHAM, A. OHLEMACHER et U. PAWELZIK, *Macromolecules*, vol. 27, p. 4733 (1994).
- [6] M. WEHRLE, G.P. HELLMANN et H.W. SPIESS, *Coll. Polym. Sci.*, vol. 265, p. 815 (1987).
- [7] A.S. MAXWELL, I.M. WARD et L. MONNERIE, *Polymer*, vol. 39, p. 6851 (1998).
- [8] A.S. MAXWELL, I.M. WARD, F. LAUPRÊTRE et L. MONNERIE, *Polymer*, vol. 39, p. 6835 (1998).
- [9] H.W. STARKWEATHER, *Macromolecules*, vol. 14, p. 1277 (1981); *Macromolecules*, vol. 21, p. 1798 (1988); *Polymer*, vol. 32, p. 2443 (1991).
- [10] L. HEUX, J.L. HALARY, F. LAUPRÊTRE et L. MONNERIE, *Polymer*, vol. 38, p. 1767 (1997).
- [11] L. HEUX, F. LAUPRÊTRE, J.L. HALARY et L. MONNERIE, *Polymer*, vol. 39, p. 1269 (1998).
- [12] P. TORDJEMAN, L. TÉZÉ, J.L. HALARY et L. MONNERIE, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, p. 1621 (1997).
- [13] S. MATSUOKA et Y. ISHIDA, *J. Polym. Sci., part C*, vol. 14, p. 247 (1966).
- [14] B. BRÛLÉ, *Relation entre caractéristiques moléculaires et propriétés mécaniques de polyamides amorphes et de polycarbonates*, Thèse de l'université Pierre-et-Marie-Curie, Paris (1999).
- [15] C.K. KIM, M. AGUILAR-VEGA et D.R. PAUL, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. 30, p. 1131 (1992).
- [16] J.H. SHIH et C.L. CHEN, *Macromolecules*, vol. 28, p. 4509 (1995).

Ouvrages généraux

L. MONNERIE, F. LAUPRÊTRE et J.L. HALARY, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 187, p. 35-213 (2005).

- L. MONNERIE, dans : *Introduction à la Mécanique des Polymères*, C. G'Sell et J.M. Haudin éditeurs, Apollor, Nancy, p. 275-288 (1995).
- F. LAUPRÊTRE, dans : *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, vol. 8, *Structure des polymères et méthodes d'étude*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), p. 469-494 (1990).
- F. LAUPRÊTRE, dans : *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, vol. 17, *Physique des polymères à l'état solide*, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), p. 1-23 (2006).

CHAPITRE

9

LES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS

Limiter la caractérisation, tant locale que globale, des chaînes macromoléculaires au sein du polymère en masse aux considérations développées dans le chapitre 7 pour le matériau amorphe reviendrait à ignorer le cas des polymères dits semi-cristallins, dont l'importance économique est considérable. Reprenons quelques chiffres extraits de l'entrée en matière : le polyéthylène, le polypropylène isotactique ainsi que les polyamides et polyesters industriels de grande diffusion, tous semi-cristallins, représentent à eux seuls la moitié de la production mondiale de polymères synthétiques.

Nous débuterons ce chapitre par la mise en évidence expérimentale de la cristallinité. Puis nous définirons les conditions nécessaires pour l'observer avant de l'analyser sous l'angle de l'arrangement des chaînes dans le cristal et d'en déduire les conséquences en termes de températures de fusion et de transition vitreuse. Nous aboutirons ainsi à un diagramme d'états du polymère semi-cristallin différent de celui du polymère amorphe (chapitre 7, paragraphe 7.1).

9.1. Mise en évidence expérimentale de la semi-cristallinité

Deux techniques expérimentales sont classiquement utilisées pour mettre en évidence le caractère semi-cristallin et déterminer le taux de cristallinité : la diffraction des rayons X et l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

9.1.1. Diffraction des rayons X

9.1.1.1. Principe des mesures

La diffraction des rayons X par des cristaux n'est qu'un cas particulier de la diffusion des rayons X par la matière, déjà considérée dans le chapitre 6. Le phénomène est régi par la loi de Bragg, qui relie l'angle de diffusion 2θ à la taille d des domaines diffusants et à la longueur d'onde λ du rayonnement incident :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9.1)$$

où n est un entier non nul correspondant soit au premier ordre ($n = 1$), soit aux ordres supérieurs ($n > 1$).

La particularité de la diffraction des rayons X par un cristal est que le rayonnement n'est diffusé que pour des valeurs discrètes de 2θ , correspondant aux distances $d(h,k,l)$ entre les plans successifs du réseau cristallin :

$$2d(h,k,l) \sin \theta = n\lambda \quad (9.2)$$

De surcroît, comme la longueur d'onde du rayonnement X est fixée (expérimentalement, on prend souvent $\lambda = 0,154$ nm, correspondant à la raie K_α du cuivre) et comme les valeurs de $d(h,k,l)$ sont très inférieures à celles de d , la diffusion intervient aux grands angles (pour les Anglo-Saxons : WAXS, *wide angle X-ray scattering*), $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$, au lieu des petits angles (SAXS, *small angle X-ray scattering*), $0,1^\circ < 2\theta < 4^\circ$.

Enfin, nous verrons plus loin que les échantillons de polymères semi-cristallins sont des systèmes polycristallins dans lesquels les orientations des plans de diffraction (h,k,l) sont distribuées de manière isotrope. Sans entrer dans les détails cristallographiques, notons seulement que les méthodes les plus simples pour leur observation sont la technique de Debye-Scherrer en chambre plane (« spectre de poudre ») et la diffractométrie à compteur courbe (donnant l'intensité diffusée I_θ en fonction de l'angle 2θ).

9.1.1.2. Observations expérimentales

Les clichés Debye-Scherrer diffèrent très fortement suivant que le polymère est totalement amorphe (FIG. 9.1a), comme le polystyrène atactique, ou au contraire semi-cristallin (FIG. 9.1b), comme le polyéthylène. Le polymère amorphe présente seulement un halo très large et diffus, caractéristique d'un état désordonné. En revanche, le cliché du polymère semi-cristallin révèle la présence de plusieurs anneaux concentriques, parfaitement localisés et représentatifs de la diffraction du rayonnement par différents plans (h,k,l) ¹.

Alors que le diffractogramme $I_\theta = f(2\theta)$ du polymère amorphe ne montre qu'un massif peu diffusant, extrêmement étalé et, en général, sans grand relief, celui du

¹ Évidemment, cette comparaison n'est probante que dans la mesure où les échantillons considérés ne présentent aucune orientation privilégiée. Il est intuitif de penser que la réponse d'échantillons préalablement soumis à un étirage, uniaxial ou biaxial, serait différente, même dans le cas d'un polymère amorphe. Des taches de diffraction bien localisées sont effectivement observées sur les spectres de fibres orientées, cristallines ou non.

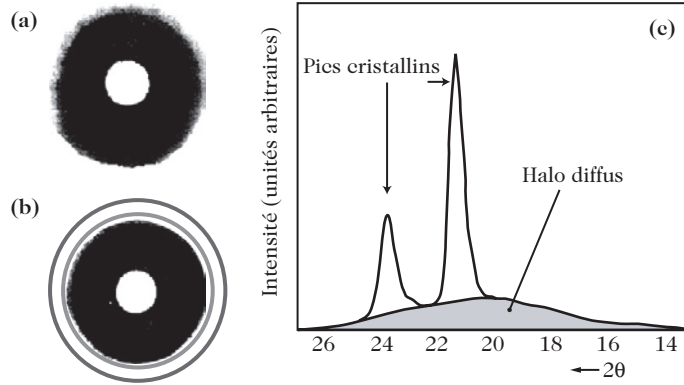


Figure 9.1. Diffraction des rayons X par les polymères : (a) cliché Debye-Scherrer d'un polymère amorphe ; (b) cliché Debye-Scherrer d'un polymère semi-cristallin ; (c) diffractogramme $I_\theta = f(2\theta)$ d'un polymère semi-cristallin.

polymère semi-cristallin révèle l'existence de pics qui viennent se superposer au halo amorphe (FIG. 9.1c).

Cette observation fournit une première mise en évidence du fait qu'un polymère cristallisable est un mélange de phases amorphe et cristalline(s), d'où le qualificatif « semi-cristallin ». L'analyse quantitative du diffractogramme $I_\theta = f(2\theta)$ permet de déterminer le taux de cristallinité de l'échantillon considéré.

Bien que des méthodes plus sophistiquées (et plus rigoureuses) existent, nous nous limiterons ici à prendre en compte les aires A_a et A_c , relatives respectivement au halo diffus et aux pics cristallins, et à supposer qu'elles sont proportionnelles aux volumes v_a et v_c des phases amorphe et cristalline :

$$A_a = k_a v_a \quad \text{et} \quad A_c = k_c v_c \quad (9.3)$$

Le taux de cristallinité X_{RX} (en %), qui est la fraction volumique de phase cristalline, est de la forme :

$$X_{RX} = 100 \frac{v_c}{v_c + v_a} = \frac{100}{1 + \frac{k_c}{k_a} \frac{A_a}{A_c}} \quad (9.4)$$

L'utilisation de l'équation (9.4) nécessite simplement de connaître les valeurs de k_a et k_c relatives au polymère considéré².

Il est également instructif de noter, sur le diffractogramme de la FIG. 9.1c, que la largeur à mi-hauteur des pics cristallins, $\Delta 2\theta$, est grande (typiquement $0,8^\circ$).

² Pour cela, il est nécessaire de disposer de plusieurs échantillons du polymère, présentant des taux de cristallinité différents. Nous verrons, dans le paragraphe suivant, comment on peut effectivement obtenir de tels échantillons en jouant sur l'histoire thermique du matériau. Pour déterminer les valeurs de k_a et k_c , il suffit de tracer la droite donnant la variation de A_a en fonction de A_c selon la relation :

$$A_c = k_c - \frac{k_c}{k_a} A_a \quad (9.5)$$

Cette relation se déduit de l'équation (9.3) en se plaçant dans le cas d'un volume de matière unité. Plus la gamme de taux de cristallinité disponibles est étendue, meilleure est la précision sur les valeurs de k_a et k_c et, par suite, sur celle de X_{RX} .

En première analyse, même si d'autres facteurs (appareillage, imperfections et désordre dans les cristaux) sont de nature à provoquer un élargissement des pics, la cause première peut en être recherchée dans la taille des domaines cristallins (ou cristallites). Selon la formule de Scherrer, $\Delta 2\theta$ (en radian) est reliée à la dimension $L_{h,k,l}$ des cristaux dans la direction normale au plan (h,k,l) relatif au pic considéré :

$$\Delta 2\theta = \frac{F\lambda}{L_{h,k,l} \cos \theta} \quad (9.6)$$

Dans cette relation, F est un facteur de structure égal à 0,9.

L'application de l'équation (9.6) au cas de la FIG. 9.1c, $\Delta 2\theta = 0,8^\circ (=1,4 \cdot 10^{-2}$ radian), $\lambda = 0,154$ nm et $2\theta = 21^\circ$, conduit à une valeur de $L_{h,k,l}$ de 10 nm. Notons qu'à largeur de pic identique, l'ordre de grandeur de $L_{h,k,l}$ ne serait pas modifié en considérant tout pic de diffraction à un angle inférieur ou égal à $2\theta \approx 40^\circ$, car $\cos \theta$ ne s'écarte que peu de la valeur 1 sur la gamme angulaire correspondante ($\cos 20^\circ = 0,94$). Ainsi, on peut conclure que, dans un polymère semi-cristallin, les cristallites sont de petite taille.

Une conclusion supplémentaire peut être tirée de l'observation de la FIG. 9.1c : l'intensité I_θ des pics de diffraction diminue quand l'angle 2θ augmente. Ce résultat, général dans le cas des polymères semi-cristallins, traduit une perte de l'ordre à grande distance du fait de fluctuations des positions des atomes dans la maille par suite d'imperfections cristallines.

9.1.2. Analyse enthalpique différentielle

9.1.2.1. Observations et interprétations préliminaires

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin mis en forme par refroidissement lent à partir de l'état fondu, l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température enregistrée lors d'un chauffage à vitesse modérée, typiquement de 5 à 20 K.min⁻¹, est donnée par le thermogramme de la FIG. 9.2a.

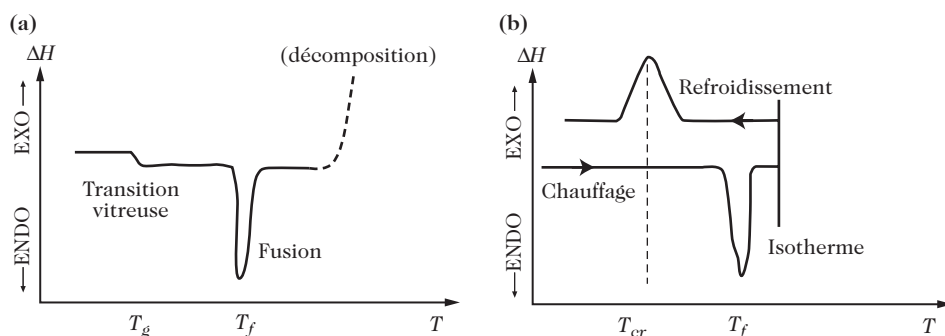


Figure 9.2. Thermogrammes relatifs à un polymère semi-cristallin antérieurement mis en forme par refroidissement lent à partir de l'état fondu. (a) Chauffage à partir des basses températures. (b) Chauffage puis refroidissement, entrecoupés par un palier isotherme à une température supérieure à la température de fusion.

Comme attendu, on peut repérer :

- à basse température, la signature de la variation de capacité calorifique qui accompagne la transition vitreuse des parties amorphes du matériau ; ce signal a la même allure que celui rencontré dans le cas des polymères non cristallisables (chapitre 7, paragraphe 7.4.2) ;
- à température plus élevée, le pic endothermique correspondant à la fusion des domaines cristallins du matériau à la température T_f (transition thermodynamique du premier ordre).

Ce thermogramme 9.2a fournit donc une seconde preuve du fait qu'un polymère cristallisable est un mélange de phases amorphe et cristalline(s).

Soumettons l'échantillon précédent, au sein de l'appareil d'analyse thermique différentielle, à un cycle enchaînant :

- 1) un chauffage initial à 10 K.min^{-1} ;
- 2) un palier isotherme de 15 min à température supérieure à T_f et inférieure à la température de décomposition chimique ;
- 3) un refroidissement à 10 K.min^{-1} .

Le thermogramme obtenu (FIG. 9.2b) fait apparaître un second pic de transition du premier ordre, exothermique cette fois : ce pic correspond à la cristallisation partielle du polymère, à une température T_{cr} inférieure à T_f .

Considérons maintenant (FIG. 9.3) le thermogramme relatif au même polymère semi-cristallin que précédemment, mais mis en forme par refroidissement très rapide à partir de l'état fondu (procédé que l'on appelle une trempe). Une différence essentielle avec le thermogramme 9.2a est la présence d'un pic exothermique de cristallisation. Au sein de la cellule de DSC, les domaines amorphes désordonnés se sont en partie organisés au cours du balayage de température. Ainsi, la trempe a empêché, pour tout ou partie³, la cristallisation du polymère au cours de sa mise en forme. Du coup, une cristallisation partielle intervient au-dessus de T_g , lors de l'étape de chauffage qui accompagne l'enregistrement du thermogramme.

On peut noter que le signal de transition vitreuse présente une amplitude plus forte sur le thermogramme 9.3 que sur le thermogramme 9.2a. En effet, pour une masse identique de polymère, la proportion de segments de chaîne qui se trouvent dans un état amorphe désordonné est plus élevée dans le premier cas que dans le second.

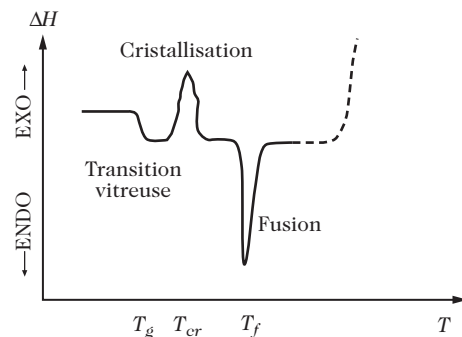


Figure 9.3. Thermogramme relatif à un polymère semi-cristallin mis en forme par trempe à partir de l'état fondu.

³ Les aires des pics de fusion, A_f , et de cristallisation, A_{cr} , sont proportionnelles respectivement aux enthalpies massiques de fusion, ΔH_f , et de cristallisation, ΔH_{cr} . Or, $\Delta H_{cr} = -\Delta H_f$. La situation $A_{cr} = A_f$ représente donc le cas où aucune cristallisation n'intervient durant la mise en forme (trempe parfaite). Au contraire, $A_{cr} < A_f$ indique que les cristallites sont en partie formés durant la mise en forme.

Pour conclure ce paragraphe, il faut retenir que les observations ci-dessus s'interprètent dans le cadre d'un modèle communément admis de chaînes semi-cristallines : celui d'îlots cristallins rigides dispersés au sein d'une phase amorphe désordonnée (FIG. 9.4a). Il est important d'observer sur ce schéma que, pour des raisons d'ordre de grandeur de la taille des objets, une même chaîne macromoléculaire est supposée participer à plusieurs domaines cristallins et amorphes successifs. Selon des critères gouvernés par la cinétique de cristallisation, la formation des cristallites intervient soit à partir de l'état fondu, soit à partir de l'état amorphe gelé (FIG. 9.4b). Dans ce dernier cas, une façon de maîtriser la cristallisation est de soumettre l'échantillon à un recuit isotherme à température intermédiaire entre T_g et T_f . Nous reviendrons sur cette question dans le paragraphe 9.4.2.

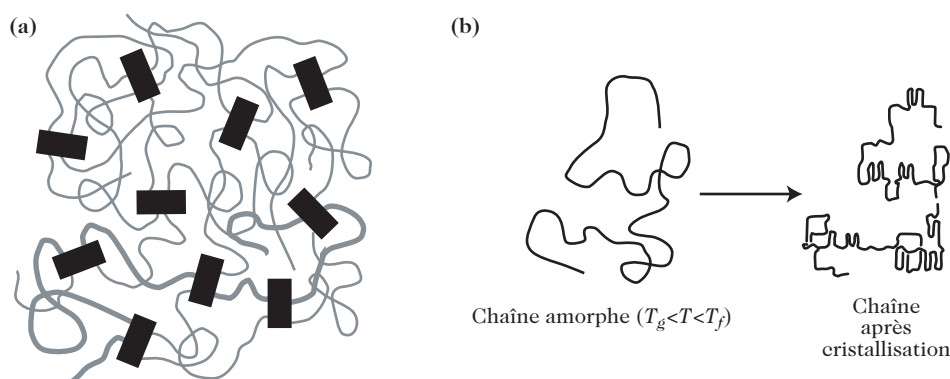


Figure 9.4. Représentations schématiques : **(a)** d'un polymère semi-cristallin (les rectangles noirs représentent les cristallites ; une chaîne est dessinée en trait gras pour faciliter son repérage) ; **(b)** de la cristallisation.

Un résultat général découle des observations ci-dessus : dans un polymère semi-cristallin, la température de fusion des cristallites, T_f , est nécessairement plus élevée que la température de transition vitreuse, T_g , des régions amorphes. En effet, puisque la cristallisation traduit le passage de fragments de chaîne d'un état désordonné à un état ordonné, il est nécessaire que ces fragments présentent une mobilité moléculaire suffisante pour s'organiser. Ainsi, T_{cr} est supérieure à T_g et, *a fortiori*, T_f est supérieure à T_g . Remarquons également que l'arrangement des chaînes plus dense dans le cristal que dans les parties amorphes s'accompagne d'une augmentation des interactions intermoléculaires dans le cristal et justifie, en termes d'interactions, l'inégalité $T_g < T_f$.

Enfin, il est important de retenir que, dans le cas de thermogrammes relatifs au chauffage d'échantillons préalablement trempés et présentant un pic de cristallisation (FIG. 9.3), l'analyse enthalpique différentielle ne fournit une description fidèle de l'échantillon introduit dans la machine que jusqu'à la température de transition vitreuse. À température plus élevée, le balayage en température, inhérent à cette technique, provoque une modification structurale progressive de l'échantillon étudié. Ainsi, toute étude quantitative sur un échantillon présentant un pic de cristallisation doit être conduite avec circonspection.

9.1.2.2. Taux de cristallinité

À partir des mesures d'analyse enthalpique différentielle, un taux de cristallinité, X_{DSC} (en %), peut être déduit de l'aire de l'endotherme de fusion, A_f , relative à un échantillon de masse connue m . Pour un matériau dont le thermogramme ne présente aucun pic de cristallisation, on pose :

$$X_{DSC} = 100 \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} = 100 \frac{C^{ste} A_f}{m \Delta H_f^0} \quad (9.7)$$

Dans cette expression, ΔH_f^0 est l'enthalpie massique de fusion du même polymère, pris dans un état totalement cristallin. Cette valeur hypothétique est disponible dans les tables bibliographiques pour de nombreux polymères. C^{ste} est une constante d'appareillage, dépendante de la vitesse de chauffage, dont la valeur est déterminée par étalonnage à l'aide d'un échantillon standard (souvent l'indium) d'enthalpie de fusion connue.

Dans le cas d'un échantillon présentant un pic de cristallisation d'aire A_{cr} , le taux de cristallinité initial est défini par la relation :

$$X_{DSC} = 100 \frac{C^{ste} (A_f - A_{cr})}{m \Delta H_f^0} \quad (9.8)$$

Des différences parfois significatives peuvent exister entre X_{DSC} et X_{RX} (équation (9.4)). Sans chercher à établir l'origine de ces différences, il est important de noter que pour un polymère donné, le classement de différents échantillons par taux de cristallinité croissant est le même que l'on considère les valeurs de X_{RX} ou celles de X_{DSC} .

9.2. Aptitude des polymères à cristalliser

Tous les polymères ne cristallisent pas. Nous allons à présent étudier les critères, liés à la structure chimique, qui assurent à la macromolécule une régularité suffisante pour la rendre apte à cristalliser.

9.2.1. Cas des matériaux isotropes

Pour qu'un polymère puisse former des domaines cristallins, il est nécessaire (mais pas forcément suffisant) qu'il présente une grande régularité de structure chimique.

Cette condition peut être déclinée de différentes façons. Ainsi, l'aptitude à la cristallisation peut résulter de différents facteurs.

a) De la grande simplicité du motif monomère. Le polyéthylène $-(CH_2-CH_2)_n-$, le poly(tétrafluoroéthylène) $-(CF_2-CF_2)_n-$ ou le poly(oxyde d'éthylène) $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ sont, bien sûr, semi-cristallins, mais pas le poly(méthacrylate de méthyle) $-[CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]_n-$, quelle que soit sa stéréorégularité.

b) De la régularité configurationnelle de la chaîne. Les polymères isotactiques et syndiotactiques préparés par polymérisation Ziegler-Natta ou métallocène (voir

chapitre 1) sont semi-cristallins, alors qu'à de très rares exceptions près, leurs homologues atactiques ne peuvent pas cristalliser. La famille des polypropylènes offre un exemple probant de cette propriété.

c) De la simplicité conformationnelle de la chaîne. Le caractère planaire du motif téréphtalate rend le poly(éthylène téréphtalate) très facilement cristallisable au-dessus de sa T_g .

d) De l'organisation introduite entre les chaînes du fait de l'établissement de liaisons hydrogène. Cette propriété sera illustrée dans le paragraphe 9.3 (cas des polyamides-6 et -6,6).

A contrario, toute réduction de la régularité structurale, quelle que soit son origine, va à l'encontre de l'aptitude à cristalliser. Par exemple, le polyéthylène radicalaire, qui présente de nombreuses ramifications courtes et longues, est moins cristallin que le polyéthylène haute densité linéaire produit par polymérisation coordonnée. De même, les copolymères statistiques éthylène-propylène sont des matériaux amorphes. Citons également un moyen industriel de réduire le taux de cristallinité du poly(éthylène téréphtalate), qui est d'utiliser non pas l'homopolymère, mais un copolymère statistique renfermant en faible quantité un comonomère, comme l'acide isophtalique, dont le rôle est de faire chuter la symétrie des chaînes. Enfin, tous les réseaux tridimensionnels à forte densité de réticulation n'ont aucune chance de cristalliser.

Dans le cas de copolymères à blocs et de réseaux très faiblement réticulés, des arguments dimensionnels doivent être pris en compte avant de se prononcer sur leur aptitude à cristalliser. Considérons tout d'abord le cas d'un copolymère à blocs constitué de blocs A_m et B_n immiscibles entre eux et supposons que l'homopolymère constitué de motifs de répétition B soit cristallisable : dans ce cas, une cristallisation peut se produire au sein des blocs B à condition que le motif B_n soit suffisamment long, autrement dit à condition que les domaines occupés par les blocs B_n soient suffisamment grands pour que le désordre structural global y soit imperceptible. Le même argument s'applique aussi au cas des réseaux. À la double condition que le polymère non réticulé soit, par nature, cristallisable et que la densité de réticulation soit suffisamment faible pour que des domaines de taille bien supérieure à celle d'un cristallite soient exempts de points de réticulation, alors le matériau réticulé pourra cristalliser.

9.2.2. Cristallisation par étirage

Sans détailler ici les effets de l'application d'une contrainte mécanique sur le comportement des matériaux polymères, il convient de signaler l'aptitude qu'ont les chaînes macromoléculaires à cristalliser sous grande déformation élongationnelle. Ainsi, un échantillon de caoutchouc naturel réticulé, amorphe à faible déformation, peut atteindre un taux de cristallinité de l'ordre de 25 % s'il est étiré d'environ 600 %. De même, on apprend dans les ouvrages sur la mise en forme des polymères que le filage des fibres cristallines de polyéthylène, de poly(éthylène téréphtalate), de polyamides, etc. à usage textile est toujours accompagné d'un fort étirage pour les faire cristalliser.

En fait, la morphologie cristalline de ces matériaux étirés diffère fortement de la morphologie sphérolitique des polymères semi-cristallins isotropes dont la description fait l'objet du paragraphe 9.3.3.

9.3. Structure cristalline des polymères en masse

L'étude de la structure cristalline des polymères en masse doit être menée à trois échelles de taille différentes, en considérant successivement :

- 1) la conformation des chaînes dans le cristal et leur assemblage (on dit volontiers, de façon imagée, empaiquetage) pour constituer la maille élémentaire (≈ 1 nm) ;
- 2) la lamelle cristalline (≈ 10 à 30 nm d'épaisseur) ;
- 3) le sphérolite (≈ 1 mm de diamètre).

9.3.1. Conformation des chaînes au sein de la maille élémentaire

En l'absence d'interactions intermoléculaires fortes (liaisons hydrogène ou autres), chaque chaîne adopte la conformation la plus stable, autrement dit celle de plus basse énergie prévue par les calculs d'énergie conformationnelle pour la molécule isolée (voir chapitre 5). L'empaquetage des chaînes pour constituer la maille élémentaire se fait de manière à obtenir la compacité maximale, en adoptant l'un des sept types possibles de systèmes cristallins (voir encadré ci-dessous). En considérant quelques exemples, nous aurons l'occasion, dans la suite de ce paragraphe, de rencontrer quatre de ces types de maille cristalline : orthorhombique, monoclinique, hexagonale et triclinique.

Les sept systèmes cristallins

Bien antérieurement à la caractérisation des polymères, les cristallographes ont établi que la matière organisée peut s'arranger suivant différents types de systèmes cristallins. La convention adoptée pour les décrire consiste à choisir les distances interatomiques a , b et c selon les axes x , y et z d'un référentiel. Les angles α , β et γ sont définis dans le plan perpendiculaire à l'axe auquel on les fait correspondre (schéma ci-après). Le tableau 9.1 résume les caractéristiques des sept systèmes cristallins que l'on peut rencontrer.

En définissant les quatorze types de réseaux qui portent son nom, A. Bravais (1811-1868), inventeur de la structure réticulaire des réseaux, a mis en évidence l'existence de sous-groupes à l'intérieur de ces systèmes

9.3.1.1. Zigzag planaire

Dans le cas le plus simple de la chaîne de polyéthylène, la conformation de plus basse énergie correspond à l'enchaînement *tt*. En accord avec les observations de diffraction des rayons X, la maille est orthorhombique (FIG. 9.5).

Type de maille	Distances	Angles
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	$a = b, c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b, c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	a, b, c	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Triclinique	a, b, c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

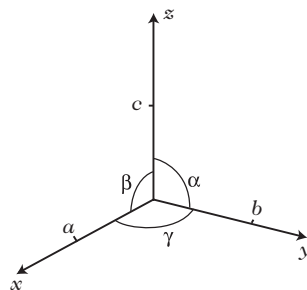


Tableau 9.1. Les sept systèmes cristallins.

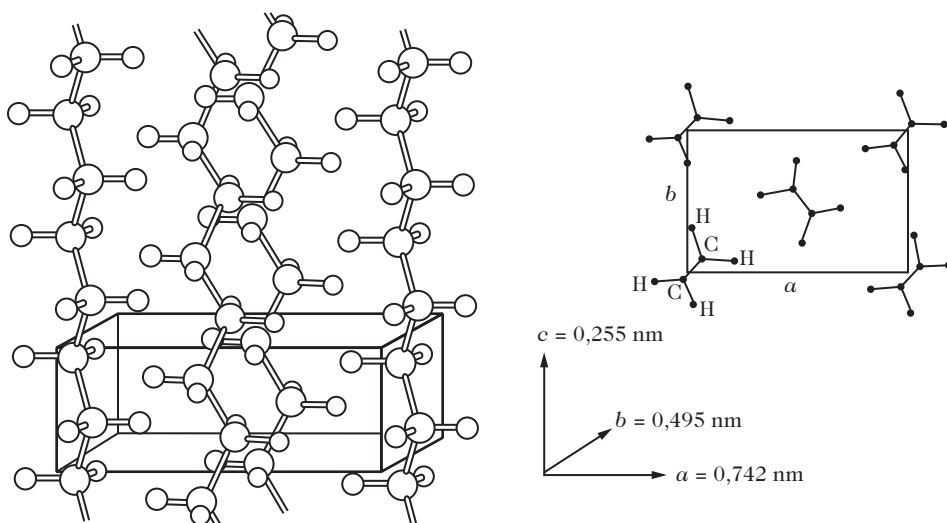
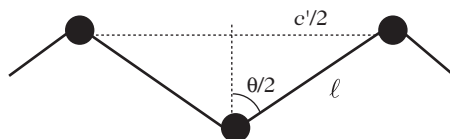


Figure 9.5. Arrangement des chaînes en zigzag planaire dans la maille orthorhombique de polyéthylène.

Il est intéressant de remarquer que la longueur de maille $c = 0,255$ nm concorde bien (à 1,2 % près) avec la distance c' calculée en prenant les valeurs usuelles de la longueur de liaison C-C ($\ell = 0,154$ nm) et de l'angle de liaison C-C-C ($\theta = 109^\circ 28'$), soit $c' = 0,252$ nm :



$$c'/2 = \ell \sin(\theta/2) \quad (9.9)$$

La maille élémentaire du poly(éthylène téréphtalate) correspond elle aussi à des chaînes en zigzag planaire (FIG. 9.6), car la présence du noyau aromatique dans le squelette de chaîne et sa conjugaison avec les fonctions ester adjacentes font que le motif téréphtalate est plan.

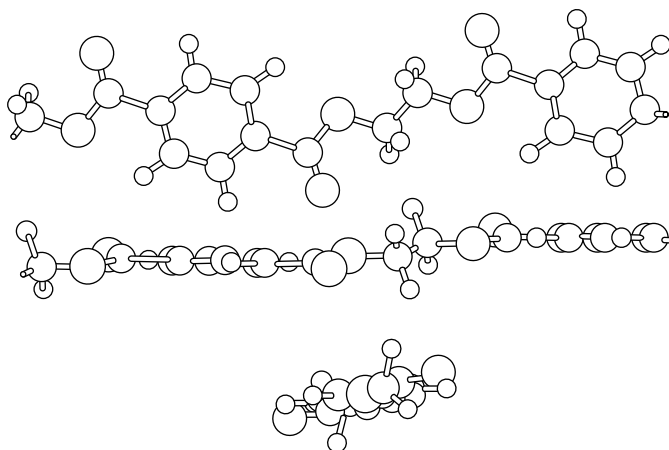


Figure 9.6. Arrangement des chaînes de poly(éthylène téréphtalate) en zigzag planaire.

Une troisième raison possible pour l'arrangement des chaînes en zigzag planaire est l'existence de liaisons hydrogène. Cette situation est illustrée sur la FIG. 9.7 par l'exemple des polyamides-6,6 et -6 étudiés de longue date par G. Champetier. La stabilité maximale (minimum d'énergie) de ces systèmes est rencontrée lorsque toutes les fonctions CO et NH sont engagées dans l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires. Cette condition est facile à satisfaire pour le polyamide-6,6, molécule centro-symétrique, lorsque les CH₂ intermédiaires sont en conformation *tt* (FIG. 9.7a). Avec le polyamide-6, les chaînes devraient idéalement être disposées de telle sorte qu'elles soient alternativement dirigées vers le haut et vers le bas (FIG. 9.7b). En conservant la même orientation pour toutes les chaînes (FIG. 9.7c), seule une liaison hydrogène sur deux présente la distance normale entre atomes (0,28 nm) et l'autre est distendue (0,36 nm), ce qui s'accorde avec le point de fusion plus bas du polyamide-6 par rapport à celui du polyamide-6,6.

9.3.1.2. Arrangement en hélice

Nous avons déjà vu (cas du polystyrène, chapitre 5) que certains polymères minimisent leur énergie conformationnelle en faisant intervenir des formes gauches. L'existence d'arrangements en hélice au sein de la maille cristalline est alors attendue. D'un point de vue qualitatif, ce résultat peut être interprété par l'existence de gênes stériques entre atomes qui interdisent la formation du zigzag. En passant du polyéthylène au poly(tétrafluoroéthylène), le remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, légèrement plus gros, suffit à imposer la formation d'hélices de pas très long. À température inférieure à 19 °C, la structure se répète tous les 13 atomes de carbone, ce qui correspond à un décalage angulaire de 27,7° par CF₂ (FIG. 9.8) ; il se forme donc une hélice renfermant 6,5 monomères par tour. La forme cristalline observée au-dessus de 19 °C correspond à un décalage angulaire un peu plus faible (24°) et la structure, présentant un léger allongement du pas de l'hélice, se répète tous les 15 atomes de carbone, correspondant à une hélice à 7,5 monomères par tour.

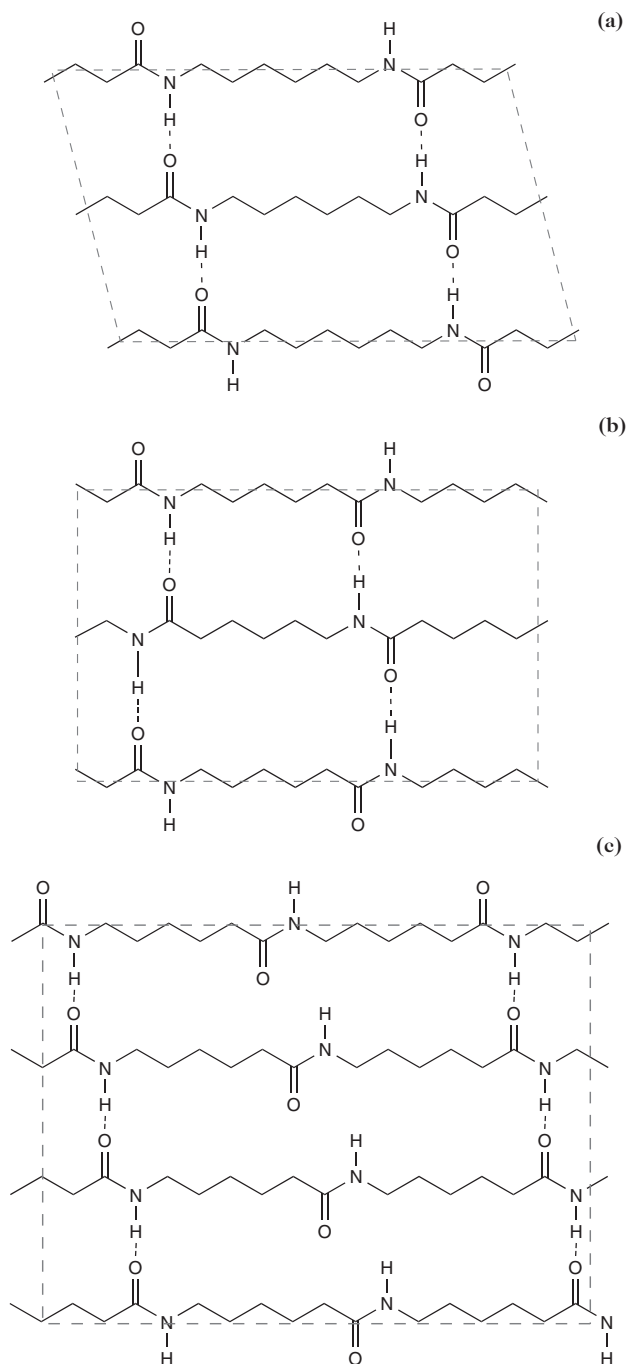


Figure 9.7. Arrangement des chaînes en zigzag planaire dans les mailles de polyamide du fait de l'établissement de liaisons hydrogène : **(a)** polyamide-6,6 ; **(b)** polyamide-6 (arrangement hypothétique « idéal ») ; **(c)** polyamide-6 (arrangement observé).

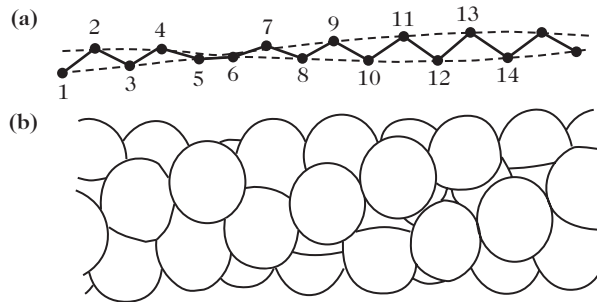


Figure 9.8. Arrangement des chaînes en hélice dans le poly(tétrafluoroéthylène) : **(a)** schématisation des positions relatives des atomes de carbone le long de la chaîne ; **(b)** schématisation des atomes de fluor.

Les contraintes stériques sont évidemment plus fortes dans le cas des polymères vinyliques isotactiques et syndiotactiques, si bien que la formation d'hélices de faible pas s'impose alors. Le nombre de monomères par tour (typiquement 3, 3,5 ou 4) est contrôlé par la taille du groupe latéral (FIG. 9.9).

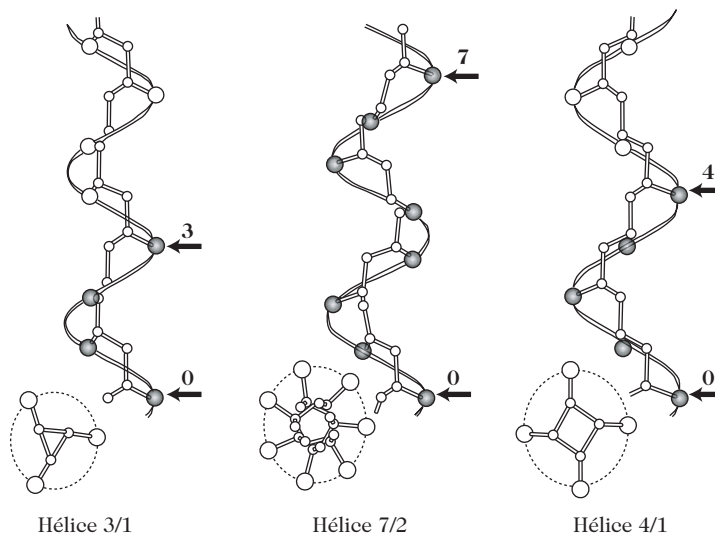


Figure 9.9. Exemples d'arrangement des chaînes de polymères vinyliques dans le cas d'hélices à 3 (3/1), 3,5 (7/2) et 4 (4/1) monomères par tour.

La chaîne de polypropylène isotactique présente, pour sa part, une hélice à trois monomères par tour, qui peut indifféremment être droite ou gauche. La compacité maximale de la maille cristalline, dans la forme monoclinique dite α , est atteinte en empaquetant alternativement des hélices 3/1 droites et gauches : chaque hélice droite fait face à une hélice gauche, avec un décalage vertical de l'une par rapport à l'autre pour accommoder le volume occupé par le groupe latéral méthyle. Selon les hélices, les projections du vecteur C-CH₃ sur l'axe de chaîne peuvent être de même sens ou opposées (FIG. 9.10).

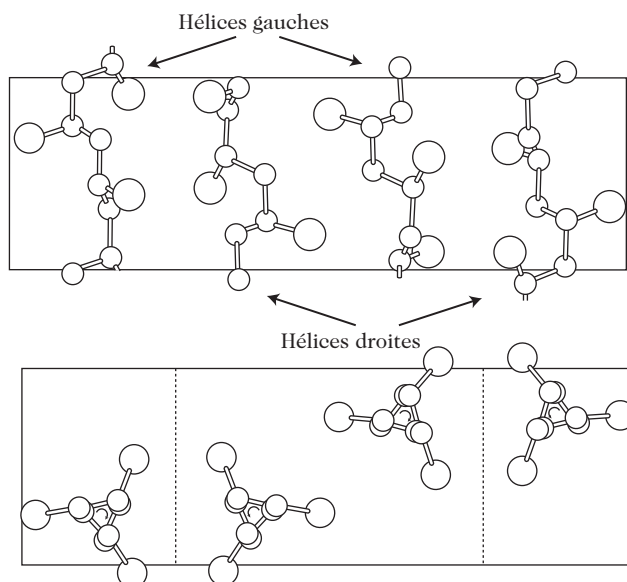


Figure 9.10. Projection, suivant deux directions différentes, de la maille monoclinique du polypropylène isotactique et arrangement relatif des hélices droites et gauches.

9.3.1.3. Polymorphisme cristallin

Le polymorphisme cristallin, phénomène usuel dans les cristaux de petites molécules, est fréquemment observé également avec les polymères. Nous l'avons déjà mentionné, dans le cas du poly(tétrafluoroéthylène) (voir paragraphe 9.3.1.2). Le polymorphisme peut résulter du mode d'empaquage des chaînes dans la maille et (ou) de leur changement de conformation.

Nous nous limiterons ici à illustrer le premier aspect, très complexe, en mentionnant que, tout en gardant la forme d'hélice à trois monomères par tour, le polypropylène isotactique peut adopter plusieurs formes : alors que la forme α (que nous avons précédemment considérée) correspond à une maille monoclinique, les formes β et γ sont respectivement hexagonale et trigonale. Il existe également une phase dite « smectique », moins bien organisée que les phases cristallines précédentes, qui contient de très nombreux défauts cristallins. Les calculs de structure montrent que toutes ces formes conduisent à des compacités voisines, comme en attestent les valeurs de masse volumique des cristaux, $\rho_c \approx 930 \text{ kg.m}^{-3}$, autrement dit notablement plus élevées que celle retenue dans les tables pour la phase amorphe⁴, $\rho_a \approx 850 \text{ kg.m}^{-3}$.

⁴ On peut noter que si les valeurs des masses volumiques ρ_a et ρ_c sont disponibles dans les tables pour un polymère donné, le taux de cristallinité, X_{MV} , des échantillons peut être déterminé par de simples mesures de leur masse volumique ρ . Compte tenu de la relation :

$$\rho = \frac{X_{MV}}{100} \rho_c + \left(1 - \frac{X_{MV}}{100}\right) \rho_a \quad (9.10)$$

X_{MV} s'écrit :

$$X_{MV} = 100 \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (9.11)$$

(Suite de la note page 277)

Nous insisterons un peu plus sur le cas du poly(fluorure de vinylidène) $-(CH_2-CF_2)_n-$ pour lequel le polymorphisme est d'origine conformationnelle (FIG. 9.11). La phase α , thermodynamiquement la plus stable, correspond à des conformations hélicoïdales tg^- ; cette structure cristalline est dite non polaire, car la résultante des moments dipolaires des différentes liaisons C-F est nulle. En revanche, la phase β met en jeu des chaînes en zigzag planaire. Elle se forme, par exemple, sous haute pression, par étirage de films minces, ou encore par « cristallisation guidée » à partir d'un mélange de polymères [1]. Sa structure polaire (car la résultante des moments dipolaires des différentes liaisons C-F est non nulle) dote la phase β du poly(fluorure de vinylidène) d'intéressantes propriétés piézoélectriques.

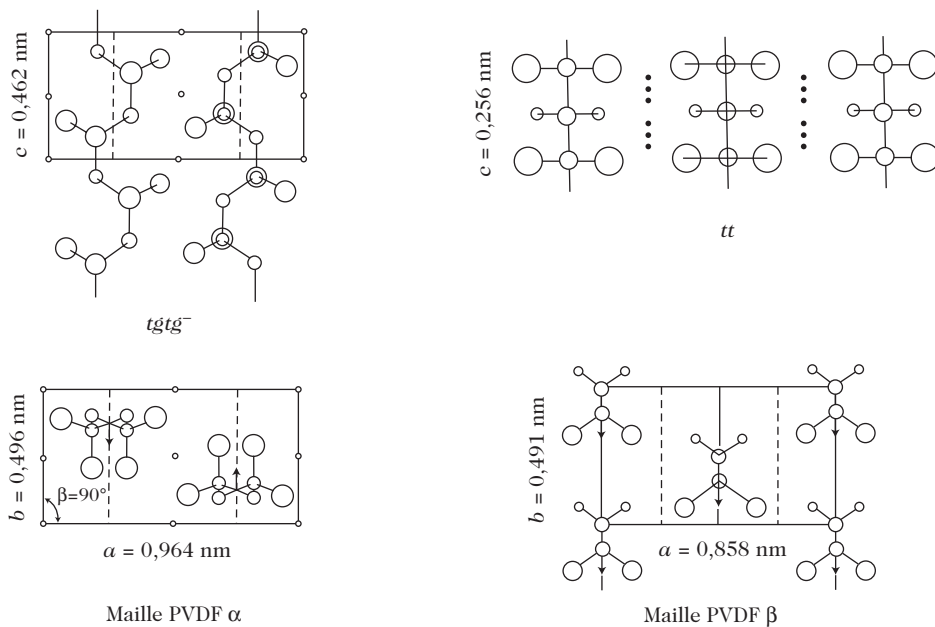


Figure 9.11. Exemple de polymorphisme cristallin : arrangement des chaînes de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) sous les formes α (hélice, à gauche) et β (zigzag planaire, à droite).

Qualitativement, il est aisé de comprendre ce polymorphisme en notant que le motif de répétition du poly(fluorure de vinylidène) est intermédiaire entre celui du polyéthylène et celui du poly(tétrafluoroéthylène), qui adoptent respectivement des conformations en zigzag et en hélice.

9.3.1.4. Observation par RMN des conformations des chaînes dans l'état cristallin

La RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides est une méthode de choix pour caractériser les conformations des chaînes dans les polymères semi-cristallins. Considérons, par exemple, les spectres du polyéthylène en masse

En pratique, cette quantité diffère assez peu du taux de cristallinité volumique X_{VOL} , défini dans l'équation (9.4) et du taux de cristallinité massique X_{MAS} , défini par :

$$X_{MAS} = 100 \frac{m_c}{m} \quad (\text{avec } m = m_c + m_a) \quad (9.12)$$

représentés sur la FIG. 9.12. Ces spectres ont été obtenus à la température ambiante, donc à une température à la fois très supérieure à la température de transition vitreuse du polyéthylène et très inférieure à sa température de fusion. Très schématiquement, le polymère peut être alors décrit comme un miel dans lequel sont réparties des cristallites reliées entre elles par des chaînes de liaison qui assurent la bonne tenue mécanique du matériau. Le spectre (a) a été réalisé dans les conditions de la RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides en utilisant les techniques de découplage dipolaire des protons, de rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique et de polarisation croisée décrites dans le chapitre 8. Il met donc l'accent sur la partie rigide du polymère, c'est-à-dire sa partie cristalline. Le spectre fait apparaître un pic intense et relativement fin à environ 34 ppm qui correspond à des enchaînements de groupements méthylène en trans. Le spectre (a) montre donc sans ambiguïté que les motifs contenus dans les zones cristallines du polyéthylène sont en conformation trans.

Le spectre (b) de la FIG. 9.12 a été obtenu après une impulsion simple de 90° sur les carbones, un découplage des protons et un temps de répétition de cette séquence très court de 1,1 s. Ces conditions sont très voisines de celles de la RMN des liquides. Elles favorisent les parties amorphes du polyéthylène qui se manifestent par un pic large dont le déplacement chimique est plus faible de 2,3 ppm que celui des $-\text{CH}_2-$ en trans des régions cristallines. Ce déplacement chimique, intermédiaire entre celui des méthylènes en trans et des méthylènes en gauche, permet d'affirmer que les chaînes amorphes sont en échange conformationnel gauche-trans rapide à la température ambiante.

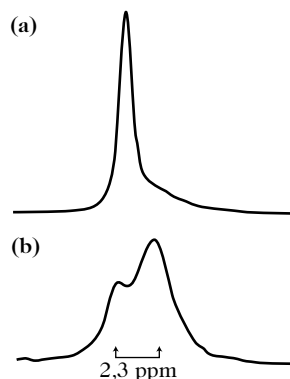


Figure 9.12. Spectres du polyéthylène en masse. Le spectre (a) a été obtenu par les techniques de la RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides, le spectre (b) par des méthodes qui s'apparentent de la RMN des liquides. D'après [2].

9.3.1.5. Détermination de la forme cristalline par RMN

La RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides peut également fournir des informations sur l'organisation cristalline. Par exemple, la FIG. 9.13 montre le spectre du polypropylène isotactique.

Dans la forme monoclinique (ou α), schématisée sur la FIG. 9.10 et reprise sur la FIG. 9.13, il existe deux sites non-équivalents : ceux qui sont très proches de l'hélice de signe opposée voisine et ceux qui en sont plus éloignés. Ces deux sites sont dans un rapport d'intensité 2 : 1 et donnent lieu à deux raies sur le spectre de RMN dans le même rapport d'intensité. Dans la phase smectique, au contraire, où l'ordre entre les hélices est moins grand, il apparaît une seule raie large.

9.3.1.6. Localisation des défauts dans les régions amorphes et/ou cristallines du polymère

Nous avons vu dans le paragraphe 9.2.1 qu'une façon de limiter la cristallinité consiste à utiliser un comonomère qui introduit des défauts dans l'enchaînement

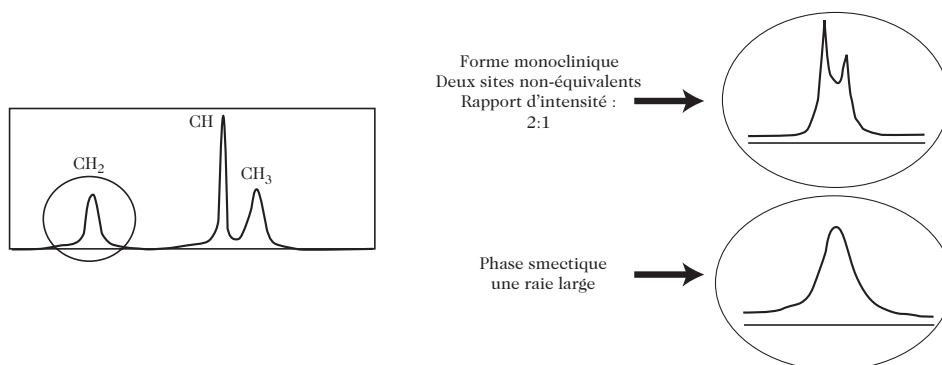


Figure 9.13. Influence sur le spectre de RMN du carbone 13 de la structure des régions cristallines du polypropylène isotactique. D'après [3].

régulier des motifs monomères. Dans le cas du polyéthylène, ce comonomère peut être du propène, du butène, de l'hexène ou de l'octène, qui correspondent respectivement à l'existence de motifs $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})-$ dans la chaîne principale. Il est intéressant de savoir si les groupements latéraux CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 et C_6H_{13} de ces comonomères s'insèrent tous dans la phase amorphe ou s'il en existe quelques-uns dans la phase cristalline. La RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides permet de répondre à cette question.

Les spectres de RMN du carbone 13 des phases amorphes et cristallines de polyéthylène contenant moins de 0,5 % en masse des comonomères précédents sont représentés respectivement sur les FIGS. 9.14 et 9.15 pour le même échantillon, obtenu soit par refroidissement lent (échantillon recuit), soit par trempé (voir paragraphe 9.1.2). En plus du pic intense des carbones méthyléniques du polyéthylène amorphe, les spectres des régions amorphes (FIG. 9.14) montrent plusieurs petits pics dus aux différents défauts (et qui peuvent être attribués de façon plus fine grâce au spectre en solution de la FIG. 3.9). Il est intéressant de remarquer que ces pics sont plus intenses dans l'échantillon refroidi lentement que dans l'échantillon trempé, en accord avec le fait que le refroidissement lent permet aux chaînes de s'organiser avec un maximum de défauts dans la partie amorphe. À l'exception du comonomère propène, dont le spectre fait apparaître un tout petit pic vers 20 ppm, les spectres des parties cristallines de ces mêmes échantillons (FIG. 9.15) ne contiennent que le pic fin des carbones méthyléniques du polyéthylène cristallin, montrant ainsi que seuls les défauts les plus petits, constitués de groupes méthyle isolés, peuvent s'insérer dans la maille cristalline du polyéthylène qu'ils déforment légèrement, en accord avec les résultats des expériences de diffraction des rayons X.

9.3.1.7. Modélisation de la cellule cristalline

À condition de prendre en compte non seulement les interactions intramoléculaires, mais également les interactions intermoléculaires, les principes du calcul de l'énergie conformationnelle sont directement généralisables à un ensemble de chaînes contenues dans une cellule.

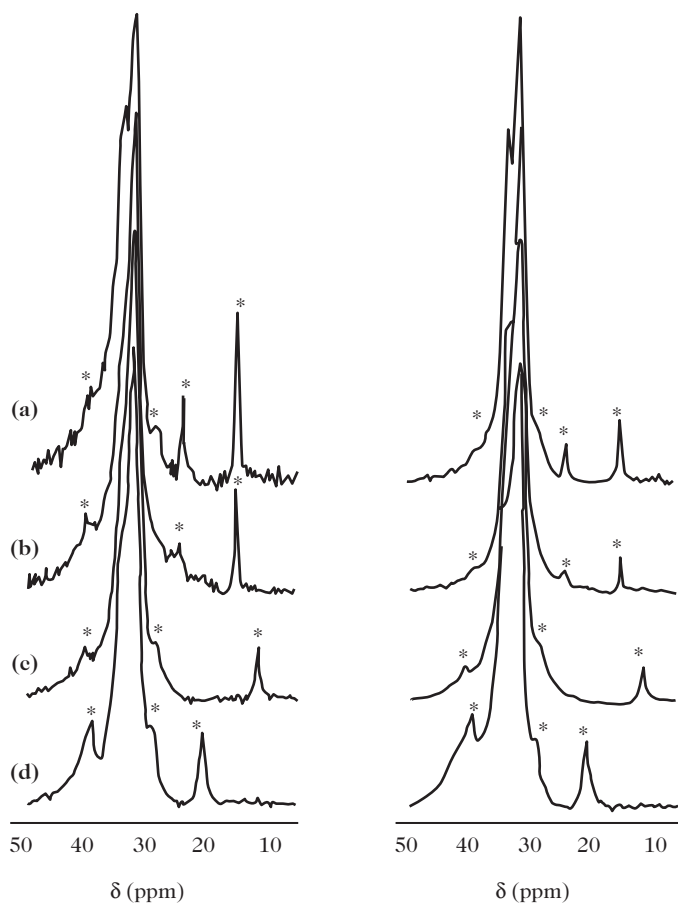


Figure 9.14. Spectre de RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides des régions amorphes d'un polyéthylène contenant moins de 0,5 % d'un comonomère : (a) propène ; (b) butène ; (c) hexène ; (d) octène. À gauche : échantillon recuit, à droite : échantillon trempé. D'après [4].

La cellule cristalline est un cube de quelques dixièmes de nanomètres de côté que l'on remplit de chaînes en hélice dans la conformation très régulière de l'état cristallin. Les paramètres du calcul sont en nombre limité. Ce sont les coordonnées des atomes de l'unité de répétition, le pas et la rotation de l'hélice, l'orientation de l'hélice dans la cellule et les paramètres de la maille cristalline. Une fois ces paramètres fixés, la position de chaque atome dans la cellule cristalline est entièrement définie. On détermine alors l'énergie totale (intra- et intermoléculaire) de la cellule et on minimise cette énergie par rapport à l'ensemble des paramètres du calcul pour déterminer les conformations les plus stables du réseau cristallin. L'ensemble de ces paramètres est représenté sur la FIG. 9.16.

Connaissant l'énergie conformationnelle de la cellule cristalline, il est ensuite possible de calculer les différentes fonctions thermodynamiques, la capacité calorifique et les constantes élastiques, et de procéder à l'analyse des spectres de vibration à partir des dérivés de l'énergie par rapport aux déplacements des atomes.

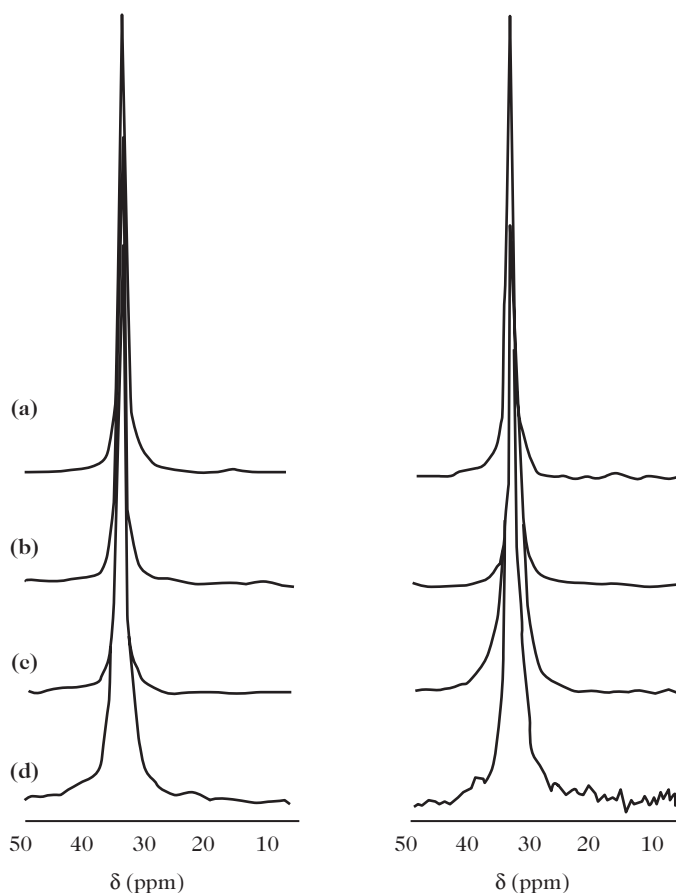


Figure 9.15. Spectre de RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides des régions cristallines d'un polyéthylène contenant moins de 0,5 % d'un comonomère : (a) propène ; (b) butène ; (c) hexène ; (d) octène. À gauche : échantillon recuit, à droite : échantillon trempé. D'après [4].

De façon générale, le calcul décrit ci-dessus conduit à plusieurs cellules cristallines, dont l'une est en accord avec les données obtenues par la diffraction des rayons X. En revanche, la confrontation des constantes élastiques calculées par la méthode de la cellule cristalline avec les valeurs expérimentales est beaucoup moins satisfaisante. La raison fondamentale de ce désaccord vient des zones interfaciales, ainsi que des défauts et de la taille limitée que présentent les cristaux dans les zones cristallines des polymères.

9.3.2. La lamelle cristalline

Pour approcher l'organisation cristalline à l'échelle de taille supérieure, il est nécessaire de faire un bref détour par la cristallisation des polymères à partir de solutions diluées dans un bon solvant. Par évaporation très lente du solvant, il se forme des monocristaux (exemple : FIG. 9.17a). La structure d'une lamelle est schématisée sur la FIG. 9.17b. Les faces latérales, sur lesquelles les chaînes

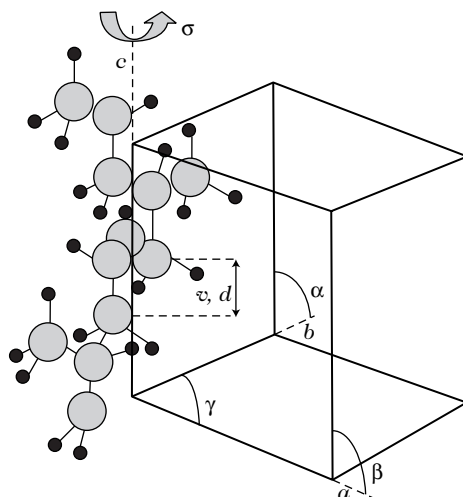


Figure 9.16. Représentation schématique de la cellule cristalline.

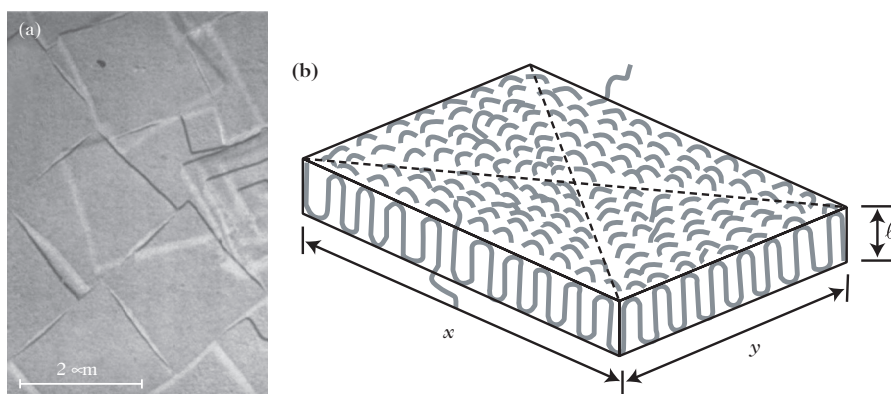


Figure 9.17. Monocristal formé par évaporation lente d'une solution diluée. **(a)** Cliché de monocristaux observés par microscopie électronique (d'après [5]). **(b)** Schématisation d'une lamelle cristalline.

sont organisées conformément aux empaquetages décrits dans le paragraphe précédent, ont une épaisseur de l'ordre de 10 nm ou plus. Les faces supérieure et inférieure de la lamelle correspondent essentiellement aux repliements de chaîne, qui constituent une contribution amorphe. Elles accueillent aussi les défauts, en particulier les bouts de chaîne. Ainsi, le taux de cristallinité d'un monocristal polymère n'excède jamais 95 %.

9.3.3. Le sphérolite

Dans le cas de la cristallisation de polymères en masse à partir de l'état fondu, la formation de monocristaux n'est jamais observée. La structure cristalline la

plus communément rencontrée est le sphérolite (FIG. 9.18), un objet de forme sphérique dont le diamètre est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. Un point crucial est que le sphérolite est constitué d'un arrangement de lamelles distribuées de façon radiale. Ces structures lamellaires présentes dans les sphérolites sont analogues à celles rencontrées dans les monocristaux (voir paragraphe 9.3.2).

En particulier, l'épaisseur d'une lamelle est de l'ordre de $10\ \text{nm}$ et la direction des fragments de chaîne ordonnés est perpendiculaire aux grandes faces de la lamelle. En revanche, les repliements de chaîne se font de façon beaucoup plus irrégulière⁵. Des repliements lâches renforcent le caractère amorphe des espaces interlamellaires et des fragments de chaîne amorphes jouent le rôle de ponts covalents entre les lamelles.

En fait, la forme sphérique des sphérolites n'est préservée qu'en début de cristallisation. Ultérieurement, les sphérolites en croissance se percutent entre eux et des structures tronquées sont observées. De plus, des différences substantielles de taille existent entre les sphérolites formés à des temps de cristallisation variables.

Une observation par microscopie optique schématisée sur la FIG. 9.19 illustre clairement ces caractéristiques. Les observations réalisées entre polariseur et analyseur croisés font apparaître des croix de Malte dont les bras (en noir) confirment la distribution radiale des cristaux schématisée sur la FIG. 9.18.

L'étude détaillée du mécanisme de formation des sphérolites et, *a fortiori*, de la cinétique de cristallisation sortent du cadre de cet ouvrage⁶. Nous nous bornerons

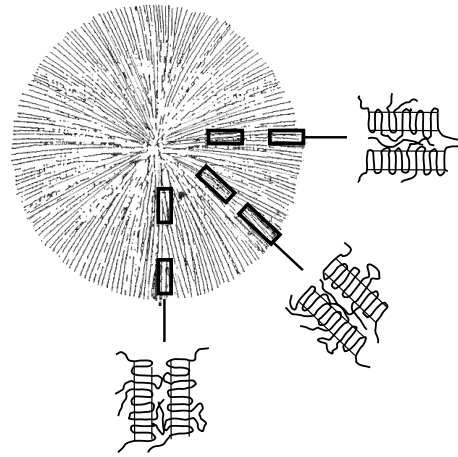


Figure 9.18. Représentation schématisique d'un sphérolite et de la structure des lamelles.

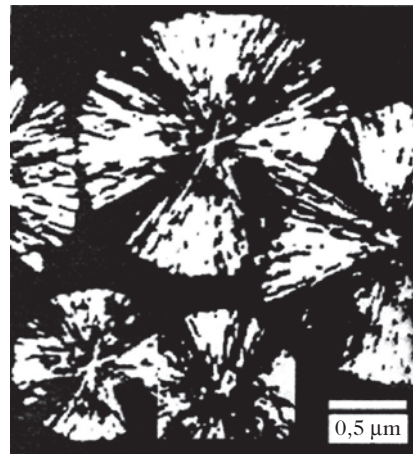


Figure 9.19. Schématisation de sphérolites observés par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés.

⁵ Cette caractéristique des lamelles n'a rien de surprenant. Elle est aussi observée dans le cas de la cristallisation à partir de solutions concentrées où elle est à relier, comme dans le cas de la cristallisation à partir de l'état fondu, à la présence d'enchevêtrements qui limitent le taux de cristallinité.

⁶ Le lecteur intéressé par ces aspects, et en particulier par l'équation bien connue d'Avrami reliant la fraction volumique de cristal, X_c , au temps t de cristallisation :

$$\ln(1 - X_c) = -Kt^n \quad (9.13)$$

(Suite de la note page 284)

ici à donner le schéma (FIG. 9.20), communément admis, de formation d'un sphérolite par croissance des domaines cristallins à partir d'une lamelle élémentaire. Comme le montre la FIG. 9.21, de très récentes observations par microscopie à force atomique accréditent très joliment ce schéma.

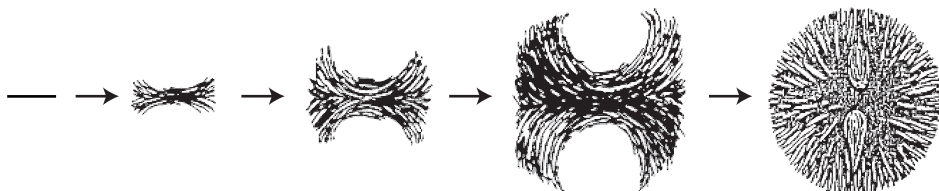


Figure 9.20. Schématisation de la formation d'un sphérolite.

9.4. Température de fusion des domaines cristallins

L'objectif de ce paragraphe est de préciser l'influence de la structure chimique du polymère sur sa température de fusion. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des idées claires sur le phénomène de fusion d'un polymère semi-cristallin. Comme nous allons le voir dans un premier temps, les difficultés viennent du fait que les cristaux polymères ne sont pas de taille infinie, mais finie, ce qui complique les traitements thermodynamiques. En second lieu, des phénomènes de fusion multiple sont observés. Enfin, les extrémités de chaîne et les ramifications affectent la température de fusion d'une manière qui doit être précisée.

9.4.1. Fusion d'un cristal de taille infinie

Considérons le cas très simple, mais purement hypothétique (« idéal »), d'un cristal de taille infinie, pour lequel aucune contribution d'énergie de surface n'est à prendre en compte. La variation d'enthalpie libre de fusion est alors de la forme :

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad (9.14)$$

où ΔH_f^0 et ΔS_f^0 désignent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie de fusion.

À la température d'équilibre entre cristal et liquide, T_f^0 , on a $\Delta G_f^0 = 0$ et donc :

$$\Delta S_f^0 = \frac{\Delta H_f^0}{T_f^0} \quad (9.15)$$

si bien que l'équation (9.14) s'écrit :

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \frac{\Delta H_f^0}{T_f^0} = \frac{\Delta H_f^0}{T_f^0} (T_f^0 - T) \quad (9.16)$$

(K et n sont des constantes dont la valeur est fonction de la forme et de la taille des cristaux) peut se reporter à l'un des ouvrages cités dans la bibliographie en fin de ce chapitre, par exemple à celui de L.H. Sperling.

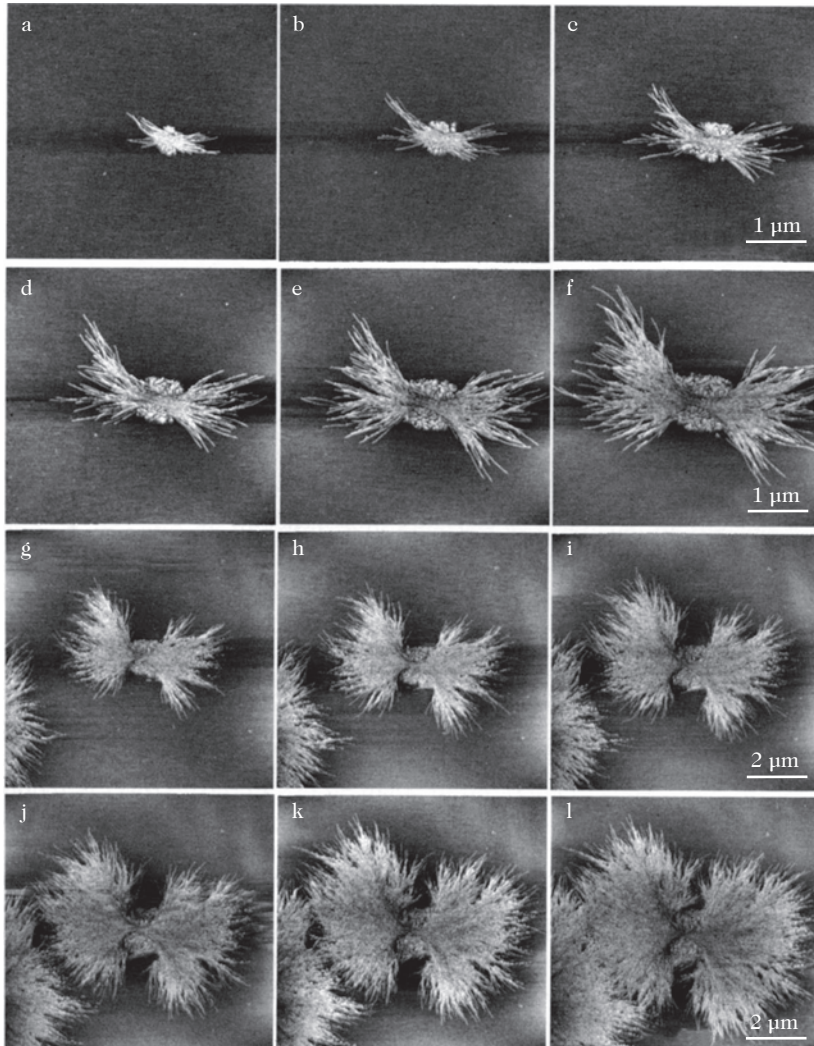


Figure 9.21. Observation directe, par microscopie à force atomique, de la formation d'un sphérolite. D'après [6].

Nous reviendrons sur la détermination expérimentale de T_f^0 dans le prochain paragraphe. L'exploitation de l'équation (9.16) fera l'objet du paragraphe 9.4.4.

9.4.2. Fusion d'une lamelle cristalline de taille finie

Considérons une lamelle d'épaisseur ℓ et de dimensions latérales x et y (FIG. 9.17b), dont on veut déterminer l'énergie libre de formation $\Delta G_{\text{cristal}}$. Cette quantité résulte de trois contributions :

1) une contribution volumique, égale, au signe près, à l'enthalpie libre de fusion du cristal, qui vaut $xy\ell\Delta G_f^0$, si ΔG_f^0 est exprimée en J.m^{-3} ;

2) une contribution surfacique, correspondant à l'énergie de création des quatre surfaces latérales de la lamelle, qui vaut $2(x+y)\ell\sigma_{or}$, si σ_{or} , énergie de surface des chaînes orientées, est exprimée en J.m^{-2} ;

3) une contribution surfacique, correspondant à l'énergie de création des surfaces supérieure et inférieure de la lamelle, qui vaut $2xy\sigma_{re}$, si σ_{re} , énergie de surface des repliements de chaînes, est exprimée en J.m^{-2} .

Ainsi :

$$\Delta G_{cristal} = -xy\ell\Delta G_f^0 + 2(x+y)\ell\sigma_{or} + 2xy\sigma_{re} \quad (9.17)$$

ou encore, compte tenu de l'équation (9.16) :

$$\Delta G_{cristal} = -xy\ell\frac{\Delta H_f^0}{T_f^0}(T_f^0 - T) + 2(x+y)\ell\sigma_{or} + 2xy\sigma_{re} \quad (9.18)$$

À la température de fusion du cristal de taille finie ($T = T_f < T_f^0$, T_f^0 étant la température de fusion du cristal de taille infinie), son énergie de formation est nulle, donc :

$$xy\ell\frac{\Delta H_f^0}{T_f^0}(T_f^0 - T_f) = 2(x+y)\ell\sigma_{or} + 2xy\sigma_{re} \quad (9.19)$$

Comme x et y sont beaucoup plus grands que ℓ et que, pour des raisons physiques évidentes, σ_{re} est très supérieure à σ_{or} , le premier terme du second membre de l'équation (9.20) peut être négligé, si bien que :

$$T_f^0 - T_f = \frac{2T_f^0\sigma_{re}}{\ell\Delta H_f^0}, \quad \text{soit} \quad T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_{re}}{\ell\Delta H_f^0}\right) \quad (9.20)$$

L'équation (9.20), de la forme $T_f = T_f^0 - \frac{C_{ste}}{\ell}$, montre que moins la lamelle est épaisse, plus l'abaissement de son point de fusion par rapport à celui d'un cristal de taille infinie est marqué.

Expérimentalement, on sait faire varier l'épaisseur des lamelles cristallines en soumettant un échantillon trempé à des recuits à température T_{recuit} variable (supérieure à T_g) pendant des durées très longues. Il est possible d'accéder aux valeurs de ℓ par diffusion des rayons X aux très petits angles. À cette fin, il suffit, en première approximation⁷ :

a) de déterminer la longue période LP , distance caractéristique de la périodicité des lamelles cristallines et des zones amorphes schématisée FIG. 9.22. L'application de la

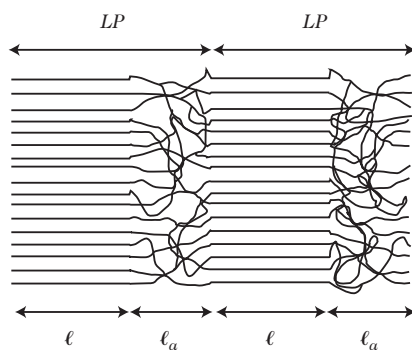


Figure 9.22. Notion de longue période LP dans le cadre d'un modèle simplifié à deux phases.

⁷ Le modèle à deux phases de la FIG. 9.22 peut être aisément perfectionné en tenant compte des fluctuations d'épaisseur ℓ et ℓ_a des phases cristalline et amorphe, et aussi, comme nous le verrons dans le paragraphe 9.5, en faisant intervenir une troisième phase intermédiaire entre les phases cristalline et amorphe.

loi de Bragg (équation (9.1)) permet de calculer LP connaissant l'angle de diffraction 2θ relatif au pic de diffraction :

$$2LP \sin \theta = n\lambda \quad (9.21)$$

b) de déduire ℓ de LP , connaissant la fraction volumique de la phase cristalline, déterminée selon l'équation (9.4) :

$$\ell = LP \frac{X_{RX}}{100}. \quad (9.22)$$

L'effet d'épaississement des lamelles avec l'accroissement de la température de recuit est très marqué : on peut voir sur la FIG. 9.23, relative au polyéthylène, que ℓ varie du simple au double sur la plage de température considérée.

La FIG. 9.24a illustre la validité de l'équation (9.20) dans le cas du polyéthylène. L'extrapolation de la droite obtenue à une épaisseur de lamelle infinie conduit à une valeur de 138 °C pour T_f^0 . En fait, il n'est pas nécessaire de connaître l'épaisseur des lamelles cristallines pour accéder à cette grandeur, car une relation linéaire relie T_f à T_{recuit} (FIG. 9.24b). L'intersection entre la droite ainsi obtenue et celle d'équation $T_f = T_{recuit}$ (en pointillé, qui marque le fait qu'en aucun cas T_f ne peut être inférieure à T_{recuit}) correspond également à la température T_f^0 .

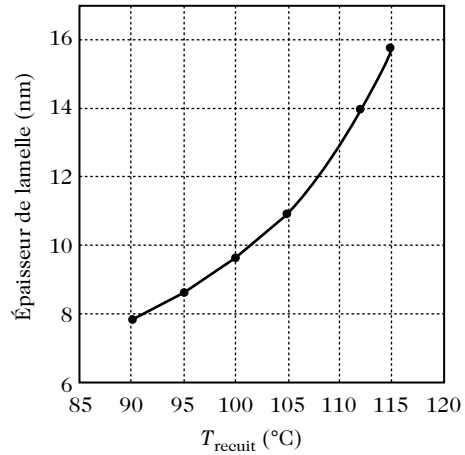


Figure 9.23. Variation de l'épaisseur de lamelles de polyéthylène haute densité linéaire en fonction de la température de recuit.

9.4.3. Observation de fusions multiples

Au vu des paragraphes précédents, différentes raisons peuvent être envisagées pour justifier l'observation de plusieurs pics de fusion sur les thermogrammes d'analyse enthalpique de matériaux polymères semi-cristallins.

Il peut évidemment s'agir de copolymères à blocs dont les deux comonomères sont cristallisables. Ainsi, les copolymères industriels polypropylène-bloc-polyamide-6 présentent non seulement deux températures de transition vitreuse, mais aussi deux endothermes de fusion proches de 180 °C et de 220 °C, qui correspondent aux températures de fusion respectives des phases cristallines du polypropylène et du polyamide-6.

Dans le cas d'homopolymères, l'existence de plusieurs pics de fusion peut résulter d'un polymorphisme cristallin (voir paragraphe 9.3.1.3). À titre d'exemple [1], le poly(fluorure de vinylidène) cristallisé en phase β présente un premier pic vers 170 °C, correspondant à la fusion de la phase β , et un second pic vers 185 °C, résultat de la recristallisation quasi instantanée du liquide en phase solide α plus stable, suivie de la fusion de cette dernière.

Pour un matériau présentant un seul type de maille cristalline, l'observation de plusieurs pics de fusion peut résulter de l'existence de plusieurs populations de lamelles cristallines d'épaisseurs différentes (voir paragraphe 9.4.2), soit préexistantes dans l'échantillon, soit formées au cours du balayage en température dans la

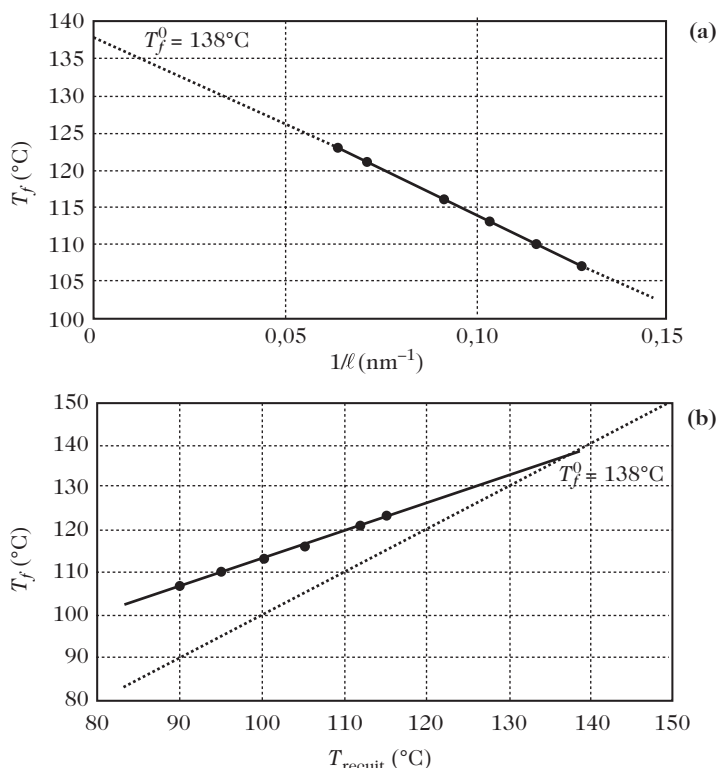


Figure 9.24. Analyse des données relatives aux échantillons de la FIG. 9.23 pour déterminer T_f^0 . **(a)** Température de fusion en fonction de l'inverse de l'épaisseur des lamelles. **(b)** Température de fusion en fonction de la température de recuit.

cellule d'analyse enthalpique (voir paragraphe 9.1.2). Là encore, des phénomènes de fusion-recristallisation et de re-fusion sont mis en jeu.

L'existence du phénomène de fusion-recristallisation peut, dans certains cas, être visualisée par analyse enthalpique différentielle en jouant sur la vitesse de chauffage des échantillons. Considérons les thermogrammes enregistrés à différentes vitesses de chauffage et relatifs à des échantillons de poly(éthylène téréphthalate) cristallisés par recuit de 1 heure à 210°C (FIG. 9.25). Des lamelles d'épaisseur relativement faible sont obtenues dans ces conditions : leur fusion intervient à la température T_{f1} , peu supérieure à la température de recuit. Lorsque la vitesse de chauffage est lente, le matériau

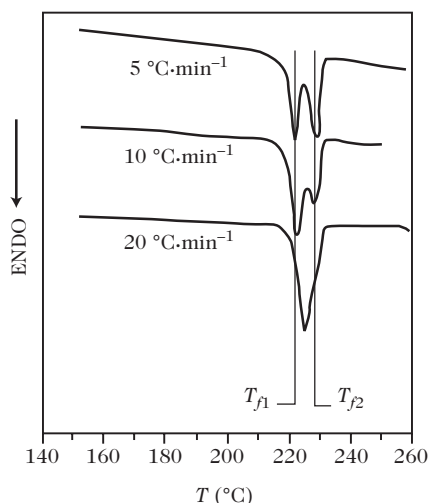


Figure 9.25. Influence de la vitesse de chauffage sur l'observation par analyse enthalpique différentielle du phénomène de fusion-recristallisation dans le poly(éthylène téréphthalate).

à le temps de recristalliser, à l'intérieur de la cellule d'analyse enthalpique, en lamelles plus épaisses qui fondent à leur tour à la température T_{f2} . Au fur et à mesure que la vitesse de chauffage croît, l'ampleur de l'effet de recristallisation est moins nette, si bien que T_{f2} n'apparaît plus que comme un épaulement sur les thermogrammes.

9.4.4. Influence des extrémités de chaîne et des ramifications sur la température de fusion

Les extrémités de chaîne et les ramifications jouent le rôle d'« impuretés » qui sont rejetées hors des lamelles cristallines durant la cristallisation. Conceptuellement, la problématique est identique à celle (non traitée dans cet ouvrage) de l'abaissement de la température de fusion d'un polymère semi-cristallin gonflé par une petite molécule organique⁸.

D'un point de vue thermodynamique, la description de tels systèmes binaires s'apparente à celle de solutions diluées d'un soluté 2 dans un solvant 1 (voir chapitre 6, paragraphe 6.1.3) : l'impureté i joue le rôle d'un soluté dispersé dans le milieu cristallin qui fait office de solvant. En supposant en outre que les molécules de soluté et de solvant sont sensiblement de même taille, le solvant présente un comportement idéal, si bien que son potentiel chimique est de la forme :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln x_1 = RT \ln (1 - x_2) \approx -RTx_2 \quad (9.23)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires respectivement du solvant et du soluté.

Par définition, le potentiel chimique est une enthalpie libre molaire (voir chapitre 6), si bien que, dans notre cas $\mu_1 - \mu_1^0$, représente l'enthalpie libre de fusion par mole, ΔG_f^{ur} , d'une unité de répétition (*ur*) de la chaîne. L'équation (9.23) prend alors la forme :

$$\Delta G_f^{ur} = \mu_\ell^{ur} - \mu_c^{ur} = -RT_f x_i \quad (9.24)$$

Dans cette équation, x_i désigne la fraction molaire d'impuretés, μ_ℓ^{ur} et μ_c^{ur} sont les potentiels chimiques de l'unité de répétition respectivement dans l'état liquide et dans l'état de solide cristallin (pris comme état de référence).

Reprenons l'équation (9.16) en substituant à ΔG_f^0 , exprimé en J.m^{-3} , la quantité ΔG_f^{ur} exprimée en J par mole d'unité de répétition. Il vient :

$$\Delta G_f^{ur} = \Delta H_f^{ur} \left(1 - \frac{T_f}{T_f^0} \right) \quad (9.25)$$

où ΔH_f^{ur} est l'enthalpie de fusion par mole d'unité de répétition de la chaîne.

⁸ Pour donner un ordre de grandeur du phénomène, le poly(oxyde d'éthylène), dont la température de fusion à l'état sec est de 68 °C, présente un point de fusion voisin de 25 °C lorsqu'il est gonflé par 10 % de benzène. Autrement dit, ce polymère gonflé ne présente plus de caractère semi-cristallin dès la température ambiante.

Par combinaison des équations (9.24) et (9.25), on aboutit finalement à l'expression rendant compte de l'abaissement du point de fusion en présence d'impuretés :

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = \frac{R}{\Delta H_f^{ur}} x_i \quad (9.26)$$

9.4.4.1. Influence de la masse molaire du polymère linéaire sur la température de fusion

Dans le cas de chaînes exemptes de ramifications, les extrémités de chaîne sont les seules impuretés à prendre en compte. Pour une chaîne de degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{Dp_n}$ et de masse molaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$, la valeur de x_i est donnée par l'expression :

$$x_i = \frac{2}{2 + \overline{Dp_n}} \approx \frac{2}{\overline{Dp_n}} = \frac{2M_{ur}}{\overline{M_n}} \quad (9.27)$$

dans laquelle M_{ur} est la masse molaire de l'unité de répétition de la chaîne (par exemple, $M_{ur} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ dans le cas du polyéthylène).

La combinaison des équations (9.26) et (9.27) conduit à l'expression de T_f en fonction de la longueur de la chaîne :

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_f^0} + \frac{2R}{\Delta H_f^{ur}} \frac{1}{\overline{Dp_n}} = \frac{1}{T_f^0} + \frac{2RM_{ur}}{\Delta H_f^{ur}} \frac{1}{\overline{M_n}} \quad (9.28)$$

Illustrons ce résultat par l'exemple du polyéthylène haute densité linéaire. La FIG. 9.26a montre l'évolution de $\frac{1}{T_f}$ en fonction de $\frac{1}{\overline{Dp_n}}$. Par souci de réalisme, le calcul a été fait en prenant en compte non pas la « vraie » valeur de la température T_f (138 °C d'après la FIG. 9.24a), mais la valeur de 121 °C obtenue expérimentalement sur un échantillon recuit à 112 °C (FIG. 9.24b). La valeur correspondante de ΔH_f^{ur} est de 6,56 kJ.mol⁻¹.

Cette présentation peut être trompeuse car elle donne à penser que T_f varie fortement avec la longueur de chaîne, conclusion qui n'est correcte que pour des chaînes très courtes. Toute ambiguïté est levée en examinant le tracé de T_f en fonction de $\overline{M_n}$ (FIG. 9.26b).

9.4.4.2. Influence des ramifications sur la température de fusion

Considérons une chaîne polymère renfermant g branches (et donc $g + 2$ extrémités). Dans ce cas, la valeur de x_i intervenant dans l'équation (9.26) est donnée par :

$$x_i = \frac{g + 2}{g + 2 + \overline{Dp_n}} \approx \frac{g}{\overline{Dp_n}} = g \frac{M_{ur}}{\overline{M_n}} \quad (9.29)$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_f^0} + \frac{R}{\Delta H_f^{ur}} \frac{g}{\overline{Dp_n}} = \frac{1}{T_f^0} + \frac{RM_{ur}}{\Delta H_f^{ur}} \frac{g}{\overline{M_n}} \quad (9.30)$$

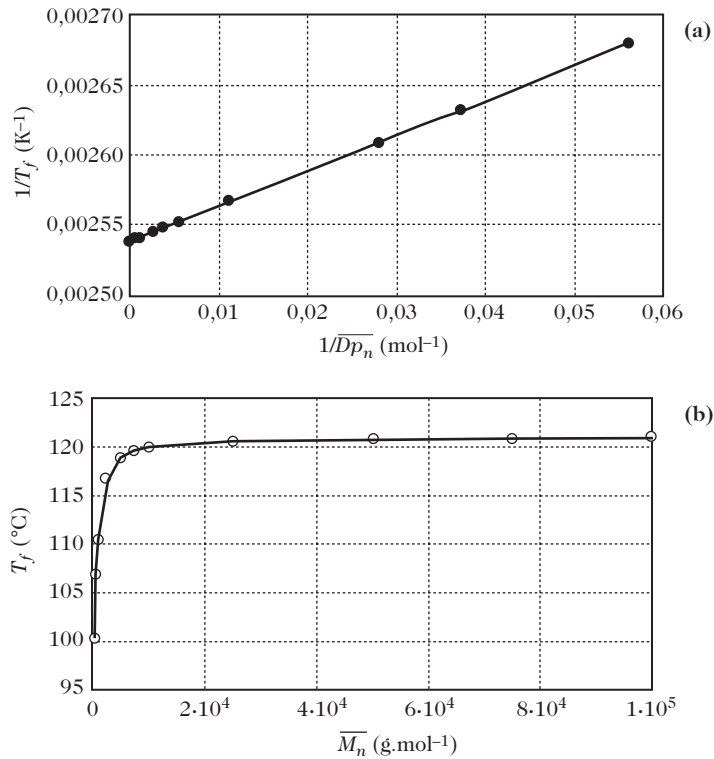


Figure 9.26. Influence de la longueur des chaînes de polyéthylène haute densité linéaire sur la température de fusion. **(a)** Inverse de T_f (en K) en fonction de l'inverse du degré de polymérisation moyen en nombre. **(b)** T_f en fonction de la masse molaire moyenne en nombre.

Pour illustrer ce résultat, reprenons l'exemple du polyéthylène, pour lequel on sait préparer à la fois des chaînes linéaires et des chaînes fortement ramifiées (voir chapitre 1).

Les valeurs de T_f reportées dans le tableau 9.2 ont été calculées à partir de l'équation (9.30) et des données du tableau 1.15 ; les valeurs adoptées pour T_f^0 et ΔH_f^{ur} sont celles du paragraphe précédent. Il apparaît clairement que la présence de ramifications conduit à un abaissement marqué de la température de fusion.

Type de polyéthylène	Nombre de branches (courtes et longues) par 1 000 atomes de carbone	x_i	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
Haute densité linéaire	0	0	121
Radicalaire (fourchette basse)	27	0,054	110,7
Radicalaire (fourchette haute)	58	0,116	99,4

Tableau 9.2. Influence du degré de ramification sur la température de fusion du polyéthylène.

9.4.5. Influence de la structure chimique du polymère sur la température de fusion

Les valeurs de température de fusion varient considérablement d'un polymère à un autre, comme le montrent les exemples donnés dans le tableau 9.3.

L'équation (9.15), écrite sous la forme :

$$T_f^o = \frac{\Delta H_f^0}{\Delta S_f^0} \quad (9.31)$$

indique que des facteurs à la fois enthalpiques et entropiques doivent être pris en compte pour interpréter ces résultats.

Polymère	T_f (°C)	Polymère	T_f (°C)
Poly(hexaméthylène adipate)	57	Poly(éthylène isophthalate)	240
Poly(oxyde d'éthylène)	68	Poly(oxyde de diméthylphénylène)	265
Polyéthylène	121	Polyamide-6,6	265
Poly(hexaméthylène téréphtalate)	160	Poly(éthylène téréphtalate)	270
Polypropylène [<i>isotactique</i>]	180	Poly(hexaméthylène téréphtalamide)	370
Polyamide-6	220	Poly(paraxylylène)	420
Polyamide-5,7	230		

Tableau 9.3. Température de fusion de différents polymères semi-cristallins. D'après [7].

Parmi les exemples sélectionnés, il ressort clairement que les polyamides, qui présentent dans le cristal de fortes interactions inter-chaînes sous la forme de liaisons hydrogène, ont des valeurs élevées de ΔH_f^0 et, par suite, de T_f^o . Ainsi, à motif de répétition comparable, le polyamide-6,6, dont les groupes CO–NH forment des liaisons hydrogène, a une température de fusion de 265 °C supérieure à celle du poly(hexaméthylène adipate), dont les groupes CO–O n'apportent aucune cohésion intermoléculaire. La probabilité de former un plus grand nombre de liaisons hydrogène explique aussi pourquoi, pour des raisons enthalpiques, le polyamide-6,6 présente une valeur de T_f plus élevée que le polyamide-5,7.

La contribution entropique $\Delta S_f^0 = S_\ell - S_c$ est gouvernée par l'entropie des chaînes S_ℓ (c'est-à-dire le nombre de leurs conformations) dans l'état liquide, puisque leur entropie dans le cristal, S_c , est nulle. L'augmentation de l'entropie de fusion conduit à un abaissement de la température de fusion. Ainsi, les polymères porteurs de motifs pouvant adopter plusieurs conformations, tels CH₂–CH₂–O ou CH₂–CH₂ dans le tableau 9.3, ont les valeurs de T_f les plus faibles. À l'inverse, la présence de noyaux aromatiques dans la chaîne principale confère aux polymères correspondants (poly(oxyde de diméthylphénylène) et poly(paraxylylène), par exemple) des températures de fusion élevées et proches de leur température de décomposition chimique.

9.5. Transition vitreuse des polymères semi-cristallins

Il n'est pas surprenant que la phase amorphe des polymères semi-cristallins, qui occupe une fraction volumique importante au sein du matériau (variable entre 0,2 et 0,7 selon les polymères et leur histoire thermique), présente le phénomène de transition vitreuse. Pour l'essentiel, les observations et les concepts présentés dans le chapitre 7 pour les chaînes amorphes restent valables. La seule question nouvelle est de préciser quelle est l'influence sur T_g de la présence (et de l'abondance) des domaines cristallins.

9.5.1. Aspects macroscopiques

Intuitivement, on conçoit bien que l'influence des domaines cristallins sur la dynamique des segments amorphes adjacents dépend de la distance qui sépare les domaines cristallins. Comme cela est schématisé sur la FIG. 9.27, la mobilité des segments proches d'une lamelle est fortement réduite (amorphe contraint), tandis que celle des segments placés beaucoup plus loin le long de la chaîne n'est pas affectée (amorphe libre). Dans cette représentation, les proportions relatives d'amorphe libre et d'amorphe contraint dépendent du taux de cristallinité : le poids de l'amorphe libre, élevé à faible taux de cristallinité, devient négligeable à taux de cristallinité élevé.

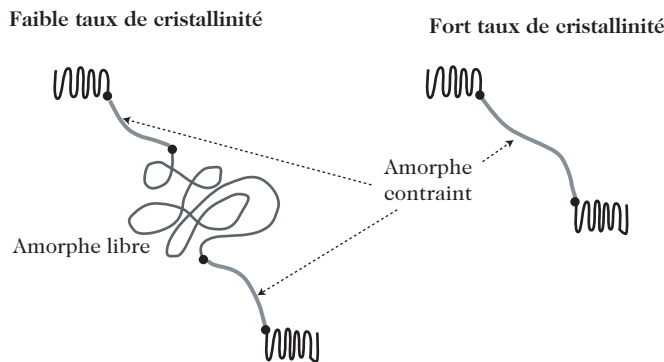


Figure 9.27. Influence du taux de cristallinité sur la mobilité moléculaire au sein des domaines amorphes.

Selon les polymères, le phénomène peut avoir deux manifestations différentes.

- Soit l'existence possible de deux transitions vitreuses, l'une à faible température, T_g^L , relative à l'amorphe libre, et l'autre à température plus élevée, T_g^U , relative à l'amorphe contraint [8]. Tel est le cas du poly(fluorure de vinylidène), de taux de cristallinité voisin de 55 %, pour lequel $T_g^L = -40^\circ\text{C}$ et $T_g^U = 45^\circ\text{C}$.
- Soit, pour des systèmes fortement cristallins, l'existence d'une transition vitreuse unique (souvent assimilée à T_g^U) dont la valeur croît avec le taux de cristallinité. À titre d'exemple, les données relatives au poly(oxyde d'éthylène) sont présentées sur la FIG. 9.28.

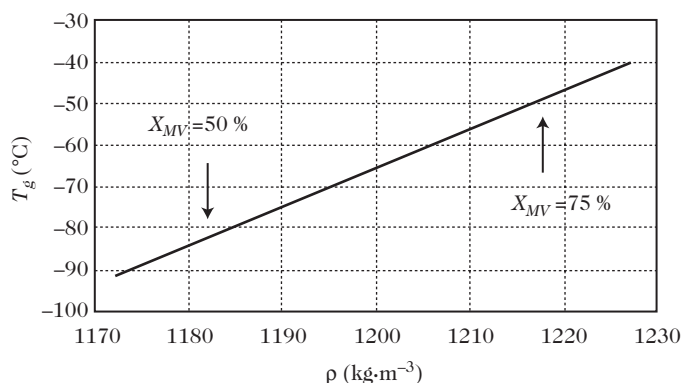


Figure 9.28. Influence de la masse volumique (et donc du taux de cristallinité) sur la température de transition vitreuse du poly(oxyde d'éthylène).

9.5.2. Aspects moléculaires : apports de la RMN dans les solides

À l'équilibre dans un champ magnétique H_0 , l'aimantation est parallèle à H_0 . Une impulsion à un angle de 90° créée par un champ H_1 , perpendiculaire à H_0 et tournant à la fréquence de résonance des spins, fait tourner l'aimantation de 90° autour de H_1 . Immédiatement après l'impulsion, l'aimantation est donc perpendiculaire à H_0 . Elle est hors d'équilibre et tend alors à revenir à sa position d'équilibre dans le champ H_0 . La précession libre des protons traduit le retour à l'équilibre de l'aimantation transversale des protons après une impulsion de 90° . Cette décroissance, en fonction du temps, de l'aimantation transversale vers une valeur nulle est caractérisée par le temps de relaxation T_2 . Elle est très rapide dans les solides ; elle est beaucoup plus lente dans les composés mous ou liquides, et elle se fait d'autant plus lentement que les mouvements locaux sont rapides. La précession libre des protons est donc un excellent outil pour caractériser la mobilité locale à l'échelle de quelques nanomètres.

Par exemple, la précession libre des protons du polypropylène isotactique enregistrée à 60°C , c'est-à-dire entre la température de transition vitreuse de l'amorphe libre et la température de fusion des cristallites, est donnée sur la FIG. 9.29. Comme le montre cette figure, ce signal peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes :

$$M_y = a \exp(-t/T_{2\ell}) + b \exp(-t/T_{2i}) + c \exp\left[(-t/T_{2s})^2\right] \quad (9.32)$$

- une décroissance gaussienne très rapide, caractérisée par un temps de relaxation T_{2s} de l'ordre de $20 \mu\text{s}$ et correspondant à des protons rigides (FIG. 9.29, courbe 1) ;
- une décroissance exponentielle très lente, avec un temps de relaxation $T_{2\ell}$ de l'ordre de $200 \mu\text{s}$, caractéristique de protons très mobiles que l'on peut attribuer à ceux de l'amorphe libre (courbe 3) ;
- une décroissance intermédiaire approximativement exponentielle, avec un temps de relaxation T_{2i} de l'ordre de $50 \mu\text{s}$, qui est celle de protons moins mobiles que ceux de l'amorphe libre et correspond aux protons de l'amorphe contraint (courbe 2).

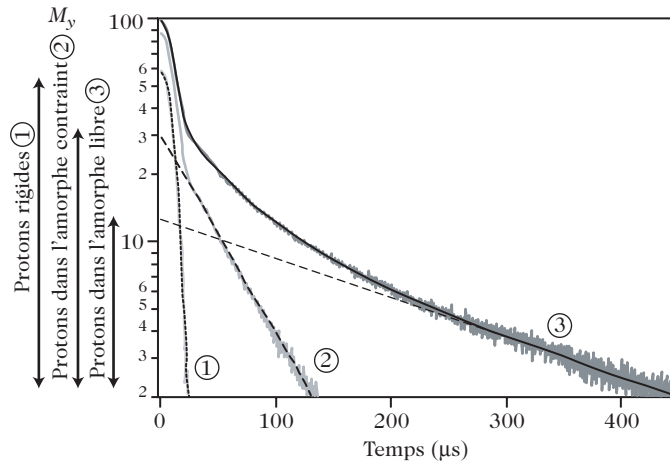


Figure 9.29. Mise en évidence des phases cristalline, amorphe contrainte et amorphe libre par analyse de la précession libre des protons pour le polypropylène isotactique. D'après [9].

Cette expérience met donc en évidence trois phases de mobilité distincte dans le matériau. L'extrapolation à temps nul de chaque composante de la précession libre permet de déterminer le pourcentage de chaque phase. La variation en fonction de la température de la proportion de phase rigide (cristallites et phase amorphe contrainte en dessous de sa température de transition vitreuse) montre clairement la grande distribution de mobilité de la phase amorphe contrainte du polypropylène isotactique. En d'autres termes, la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte couvre un très large intervalle de température, dont les bornes sont voisines de la température de transition vitreuse de l'amorphe libre, d'une part, et du début de la zone de fusion, d'autre part.

9.5.3. Relation entre T_f et T_g

En termes de sensibilité à la structure chimique du polymère, les températures de fusion de la phase cristalline et de transition vitreuse de la phase amorphe ont en commun de dépendre de la flexibilité des motifs de répétition (voir paragraphe 9.4.4 pour T_f et chapitre 7, paragraphe 7.3 pour T_g). Depuis très longtemps, l'existence d'une corrélation entre ces deux grandeurs a été envisagée [8]. Sans chercher à lui donner une forme précise, on peut vérifier dans la littérature que la relation suivante est satisfaite par l'ensemble des polymères semi-cristallins :

$$1,1 T_g \leq T_f \leq 2 T_g \quad (9.33)$$

avec T_f et T_g exprimées en kelvins.

La FIG. 9.30 illustre ce résultat pour les polymères considérés dans le tableau 9.3. La tendance assez générale sur les systèmes considérés est : $T_f \approx 1,5 T_g$. On constate que T_f tend vers la borne inférieure de la relation (9.33) lorsque le motif de répétition est très rigide et vers la borne supérieure lorsqu'il est très flexible.

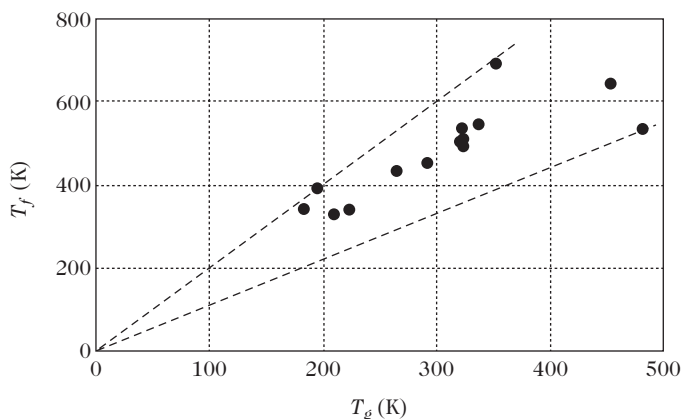


Figure 9.30. Corrélation entre les valeurs de température de fusion T_f et de transition vitreuse T_g pour les polymères semi-cristallins considérés dans le tableau 9.3. Les droites en pointillés correspondent à $T_f = 2 T_g$ et à $T_f = 1,1 T_g$.

9.6. Conclusions

Une première façon de faire la synthèse des acquis de ce chapitre est de construire le diagramme d'états d'un polymère semi-cristallin (FIG. 9.31), dans le but de le comparer à celui introduit pour un polymère amorphe au tout début du chapitre 7 (FIG. 7.1a).

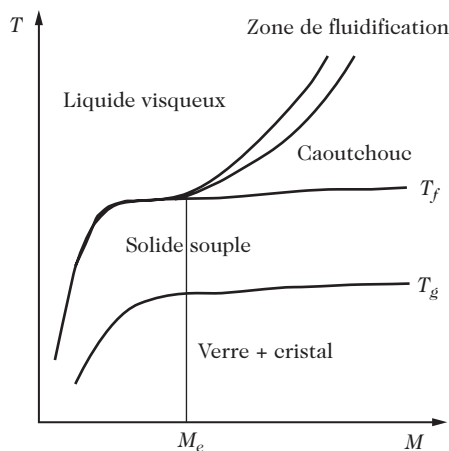


Figure 9.31. Diagramme d'états d'un polymère semi-cristallin.

Ce diagramme fait apparaître un état supplémentaire par rapport à ceux d'un polymère amorphe, lié à l'apparition de la nouvelle « frontière » $T_f = f(M)$ (voir FIG. 9.26). L'analyse des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins, et en particulier l'observation de leur grande étirabilité à froid, permet de comprendre pourquoi ce nouvel état est appelé état « souple ».

D'une manière générale, ce chapitre nous a permis de proposer une vision schématisée, mais claire, de la morphologie d'un polymère semi-cristallin non orienté, aussi bien au niveau d'une chaîne individuelle (participation à plusieurs domaines amorphes et cristallins successifs) qu'à celui du sphérolite (résultant d'une distribution radiale de lamelles).

À présent, le lecteur doit également avoir une bonne connaissance des informations que fournissent les principales techniques d'étude des polymères semi-cristallins, à savoir :

- diffraction des rayons X aux grands angles ;

- diffusion des rayons X aux petits angles ;
- analyse enthalpique différentielle ;
- mesures de masse volumique ;
- RMN haute résolution dans les solides ;
- méthodes de modélisation.

Par ailleurs, soulignons que, même si la fusion des domaines cristallins est une transition thermodynamique (du premier ordre), la valeur de T_f , pour un polymère donné, est affectée par trois facteurs :

- l'épaisseur des lamelles cristallines ;
- la masse molaire des chaînes ;
- la présence éventuelle de ramifications.

Enfin, il convient de retenir que la cristallinité des polymères dépend beaucoup de leur structure chimique. D'une part, la régularité structurale a un effet capital sur l'aptitude des polymères à cristalliser. D'autre part, la flexibilité statique des motifs affecte la valeur de T_f et leur flexibilité dynamique affecte celle de T_g . Par ailleurs, l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires conduit à une élévation très marquée de T_f .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. LÉONARD-BOURGAUX, J.L. HALARY et L. MONNERIE, *Macromolecules*, vol. 21, p. 2988 (1988).
- [2] D.L. VAN DER HART, R.G. ALAMO, M.R. NYDEN, M.H. KIM et L. MANDELKERN, *Macromolecules*, vol. 33, p. 6078 (2000).
- [3] A. BUNN, M.E.A. CUDBY, R.K. HARISS, K.J. PACKER et B.J. SAY, *Polymer*, vol. 23, p. 694 (1982).
- [4] F. LAUPRÊTRE, L. MONNERIE, L. BARTHÉLÉMY, J.P. VAIRON, A. SAUZEAU et D. ROUSSEL, *Polymer Bulletin*, vol. 15, p. 159 (1986).
- [5] A.J. KOVACS, J.A. MANSON et D. LEVY, *Kolloid Z.*, vol. 214, p. 1 (1966).
- [6] C.M. CHAN et L. LI, dans *Intrinsic molecular mobility and toughness of polymers II*, H.H. Kausch, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 188, p. 1-41 (2005).
- [7] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT et E.A. GRULKE, *Polymer handbook*, 4^e édition, Wiley-Interscience, New-York (1999).
- [8] R.F. BOYER, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, vol. 50, p. 189 (1975).
- [9] D. DUWELTZ, *Étude de l'organisation en masse du polypropylène isotactique par RMN du solide*, Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne (2002).

Ouvrages généraux

Initiation à la chimie et à la physico-chimie des polymères, vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'étude, Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) (1990).

R.J. YOUNG et P.A. LOVELL, *Introduction to polymers*, 2^e édition, Chapman & Hall (1991).

L.H. SPERLING, *Introduction to physical polymer science*, 2^e édition, Wiley-Interscience (1992).

S. ÉTIENNE et L. DAVID, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod (2002).

D.I. BOWER, *An introduction to polymer physics*, Cambridge Univ. Press (2002).

CHAPITRE

10

ENCHEVÊTREMENTS DANS LES POLYMÈRES EN MASSE NON RÉTICULÉS

Les diagrammes d'état des polymères linéaires, aussi bien amorphes (FIG. 7.1a) que semi-cristallins (FIG. 9.29), sont affectés par les enchevêtrements, comme le montre l'existence d'une masse critique, appelée masse molaire entre enchevêtrements (M_e). Rappelons que le passage du polymère amorphe de l'état solide vitreux à l'état liquide (appelé souvent, par commodité, état « fondu ») se fait ou non *via* un état dit caoutchoutique selon que la masse molaire des chaînes est supérieure ou inférieure à M_e . De même, un état caoutchoutique apparaît dans les polymères semi-cristallins après la fusion des cristallites, lorsque la masse molaire des chaînes est supérieure à M_e .

Il importe à présent de préciser cette notion d'enchevêtrements, encore « mystérieuse », en nous appuyant sur les données de dynamique moléculaire acquises au long des chapitres précédents et en les complétant. La caractérisation complète des chaînes macromoléculaires passe par la détermination expérimentale de M_e , son approche à l'aide de modèles théoriques et l'étude des relations existant entre les enchevêtrements et la structure chimique. Nous préciserons également dans ce chapitre quelques notions de rhéologie relatives à la viscosité newtonienne des polymères en masse à l'état « fondu ».

10.1. Introduction à la notion d'enchevêtrement

Sans entrer de façon détaillée dans l'analyse mécanique de l'influence de la température sur le module d'Young des réseaux tridimensionnels (FIG. 7.9b), il est assez intuitif d'imaginer que le plateau caoutchoutique observé au-dessus de T_g

est la signature du rôle joué par les points de réticulation chimique. Si le module reste constant, voire croît, alors que la température augmente et que la déformation devrait être de plus en plus facile en raison de l'accélération des mouvements moléculaires, c'est parce que les points de réticulation maintiennent la cohésion du matériau : le module caoutchoutique est d'autant plus élevé que la masse M_r entre les points de réticulation est faible, autrement dit que le réseau est fortement réticulé. Les segments de polymère qui constituent les sous-chaînes séparant deux nœuds de réticulation adoptent, sous l'effet de la contrainte appliquée, des conformations étendues et réduisent du même coup l'entropie du système. Lorsque la contrainte est annulée, les chaînes tendent spontanément à retrouver leur conformation initiale et leur entropie maximale. Les nœuds de réticulation sont responsables, pour leur part, du retour du réseau à un état conformationnel équivalent à l'état initial. Cette propriété de déformation instantanée et réversible est appelée élasticité entropique (ou caoutchoutique, car elle est connue de longue date dans le cas du caoutchouc naturel et des élastomères vulcanisés).

Par analogie à ce comportement des réseaux, la notion d'enchevêtrements a été introduite dans le cas des polymères non réticulés. Ces polymères sont, eux aussi, susceptibles de présenter un plateau caoutchoutique (FIGS. 7.9a et 9.30), en raison de la présence d'enchevêtrements (physiques) entre chaînes, qui assurent à la fois la cohésion et l'existence de forces de rappel. On peut comparer ce comportement à celui des cheveux fins et bouclés, qui s'emmêlent beaucoup plus que les cheveux épais et raides. De plus, les cheveux ont d'autant plus tendance à s'emmêler qu'ils sont longs. Cette première image suggère de définir M_e comme la masse molaire de la portion de chaîne comprise entre deux enchevêtrements successifs (FIG. 10.1).

$$M_e = \langle n_e \rangle M_{ur} \quad (10.1)$$

où M_{ur} est la masse molaire de l'unité de répétition de la chaîne et $\langle n_e \rangle$ est la valeur moyenne, sur l'ensemble des chaînes, du nombre de motifs de répétition séparant deux enchevêtrements.

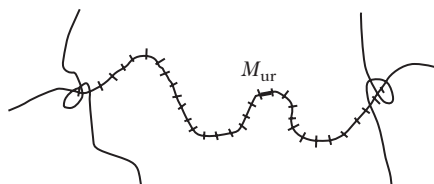


Figure 10.1. Schéma d'une portion de chaîne enchevêtrée.

Même si cette définition est calquée sur celle de la masse entre points de réticulation d'un réseau tridimensionnel, une différence essentielle entre les enchevêtrements physiques et les points de réticulation chimiques est que ces derniers sont permanents (en l'absence de réactions de décomposition chimique), alors que les premiers sont transitoires : ils peuvent disparaître sous l'effet d'une cause extérieure, par exemple une élévation de température ou l'application d'une contrainte mécanique (comme le fait de peigner les cheveux).

Des éléments d'information complémentaires peuvent être obtenus en s'intéressant, au choix, à un nœud de vipères ou à un plat de spaghettis. Si l'on essaie d'extraire un spaghetti unique de la masse désordonnée constituée par l'ensemble des spaghettis, il est difficile d'éviter que d'autres spaghettis, « enchevêtrés » avec

le premier, ne l'accompagnent dans le mouvement. On peut cependant noter qu'en tirant sur le spaghetti à une vitesse suffisamment lente, il devient possible de le faire glisser entre les autres et de l'extraire délicatement du milieu. Cette seconde image met l'accent sur le caractère physique des enchevêtrements et sur leur sensibilité à la durée de la sollicitation. Mieux que l'image des nœuds, elle suggère que la notion d'enchevêtrement traduit les contraintes topologiques imposées à une chaîne macromoléculaire donnée par ses voisines au sein du milieu fondu.

En passant des solutions diluées du chapitre 6 aux solutions dites semi-diluées et au polymère en masse, les pelotes macromoléculaires présentent la caractéristique de s'interpénétrer (FIG. 10.2). Un calcul très simple permet de mettre en évidence ce phénomène d'interpénétration.

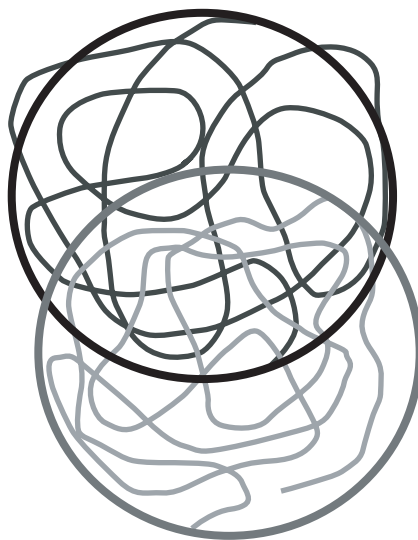


Figure 10.2. Modélisation de chaînes polymères enchevêtrées : interpénétration des pelotes.

Le volume effectivement occupé par une chaîne de masse molaire M est :

$$v_{\text{ch}} = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \quad (10.2)$$

où ρ désigne la masse volumique du polymère et N_A le nombre d'Avogadro.

Conformément aux conclusions du paragraphe 7.2.1 et aux équations (5.5), (5.10) et (6.70), le volume à l'intérieur duquel se trouvent ses segments, v_{pel} , peut être considéré comme étant celui d'une pelote sphérique de rayon de giration :

$$\langle S^2 \rangle_\theta^{1/2} = \left(\frac{1}{6} \langle R^2 \rangle_\theta \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} C_N^{1/2} N^{1/2} b \quad (10.3)$$

Ainsi, v_{pel} s'écrit :

$$v_{\text{pel}} = \frac{4\pi}{3} 6^{-3/2} C_N^{3/2} N^{3/2} b^3 \quad (10.4)$$

ou encore, en posant $N = \frac{M}{\overline{m}_1}$ (\overline{m}_1 désignant la masse molaire moyenne associée à une liaison de squelette de longueur b) :

$$v_{\text{pel}} = \frac{4\pi}{3} 6^{-3/2} C_N^{3/2} M^{3/2} \overline{m}_1^{-3/2} b^3 \quad (10.5)$$

La quantité $Z = \frac{v_{\text{pel}}}{v_{\text{ch}}} - 1$ représente le nombre d'autres chaînes qui ont la capacité stérique de venir se loger dans v_{pel} . Elle se déduit de l'équation obtenue par combinaison des équations (10.2) et (10.5) :

$$Z + 1 = \frac{4\pi}{3} 6^{-3/2} C_N^{3/2} M^{1/2} \overline{m}_1^{-3/2} b^3 \rho N_A \quad (10.6)$$

L'équation (10.6) montre, comme attendu, que Z croît lorsque la masse molaire du polymère et la rigidité structurale de la chaîne augmentent.

Pour avoir un ordre de grandeur de Z , considérons l'exemple d'un polystyrène de masse molaire 100 kg.mol^{-1} , de masse volumique 970 kg.m^{-3} et de $C_N = 11$. Nous savons que dans ce cas, $b = 0,154 \text{ nm}$ et $\overline{m}_1 = 52.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$. On trouve : $Z = 18$ chaînes, ce qui est déjà un nombre élevé. Dans le cas d'un polystyrène de masse molaire 1000 kg.mol^{-1} , on trouve $Z = 59$ chaînes.

Cette aptitude des pelotes à s'interpénétrer étant ainsi établie, la formation d'un enchevêtrement correspond, à cette échelle, à une valeur critique de Z . Divers modèles théoriques, trop complexes pour être présentés en détail ici, se sont attachés à fournir une expression de cette valeur critique ou de descripteurs équivalents. Pour en savoir plus, le lecteur intéressé pourra se reporter à quelques articles de référence cités en fin de chapitre (en particulier [1] et [2]).

10.2. Détermination expérimentale de M_e

L'objet de ce paragraphe est de faire un rapide tour d'horizon des méthodes de détermination de M_e , d'une part à partir des valeurs de module sur le plateau caoutchoutique du polymère solide et, d'autre part, à partir des valeurs de viscosité newtonienne dans la zone d'écoulement du liquide polymère.

10.2.1. Détermination de M_e à partir du module au plateau caoutchoutique

10.2.1.1. Module d'Young

Il a déjà été montré schématiquement (FIGS. 7.11 et 9.31) que le plateau caoutchoutique des polymères linéaires amorphes et semi-cristallins peut être identifié très simplement en suivant l'évolution du module d'Young en fonction de la température. La FIG. 10.3 illustre les comportements observés dans le cas du polystyrène (amorphe) et du polypropylène isotactique (semi-cristallin). Quel que soit l'échantillon considéré, l'ordre de grandeur du module d'Young au plateau caoutchoutique, E_c , est de 1 MPa.

Les modèles de comportement viscoélastique ont montré de longue date que le module de cisaillement au plateau, G_N^0 , est relié à la masse entre enchevêtrements M_e par une expression de la forme :

$$G_N^0 = g_0 \frac{\rho RT}{M_e} \quad (10.7)$$

dans laquelle ρ est la masse volumique du polymère et R la constante des gaz parfaits. Le facteur g_0 est égal à 1 si on assimile les points d'enchevêtrement à des nœuds de réticulation chimique (approche de Ferry [3]) et à 4/5 si on fait appel au modèle de reptation (voir paragraphe 10.3.2).

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 7 (équation (7.18)), E_c et G_N^0 sont reliés par :

$$G_N^0 = \frac{E_c}{2(1 + \nu)} \quad (10.8)$$

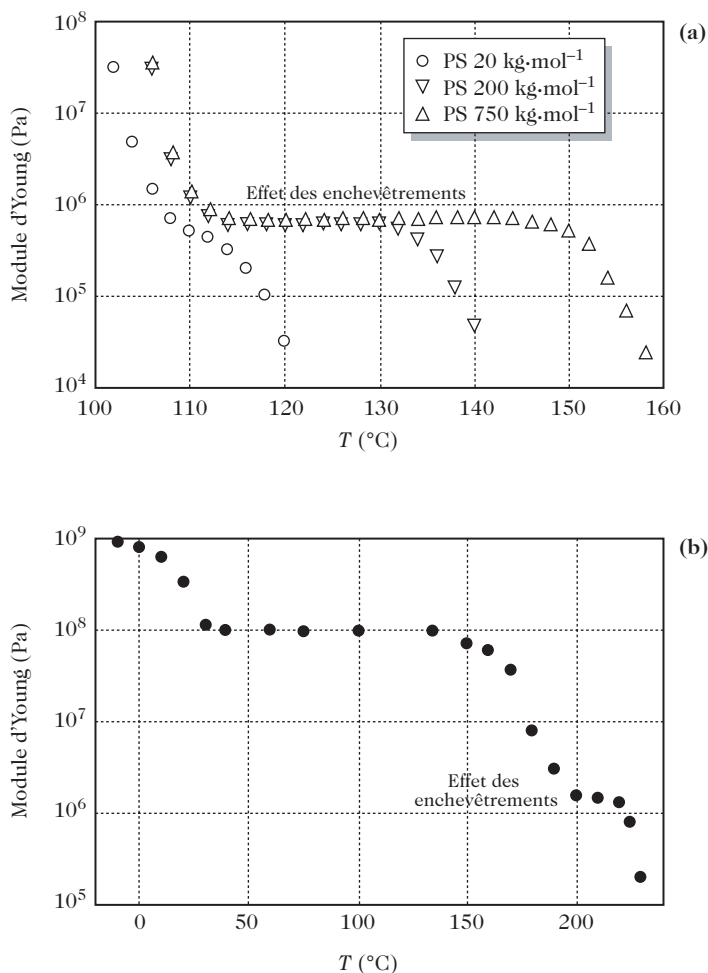


Figure 10.3. Évolution du module d'Young en fonction de la température (diagramme semi-logarithmique) : (a) polystyrènes anioniques de masse molaire variable ; (b) polypropylène isotactique de $\overline{M}_w = 96$ kg.mol⁻¹.

expression dans laquelle le coefficient de Poisson ν vaut 1/2, puisque la température T à laquelle est mesuré le module est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère.

Ainsi, M_e se déduit de E_c par la relation :

$$M_e = g'_0 \frac{\rho R T}{E_c} \quad (10.9)$$

avec g'_0 valant soit 3, soit 2,4 suivant la valeur adoptée pour g_0 . L'application de l'équation (10.9) aux données de la FIG. 10.3 conduit à des valeurs de M_e de 18 kg.mol⁻¹ pour le polystyrène ($\rho = 970$ kg.m⁻³ à 413 K) et de 4,9 kg.mol⁻¹ pour le polypropylène isotactique ($\rho = 765$ kg.m⁻³ à 463 K).

10.2.1.2. Module de cisaillement en mode dynamique

Les mesures en analyse mécanique dynamique multifréquence permettent d'identifier le plateau caoutchoutique transitoire en considérant, dans des essais isothermes, l'évolution du module de conservation G' en fonction du logarithme de la fréquence de sollicitation. À titre d'exemple, la FIG. 10.4a montre les courbes obtenues dans le cas d'échantillons quasi isomoléculaires ($IP \approx 1,05$) de polystyrène et de poly(méthacrylate de méthyle) préparés par voie anionique. Comme il s'agit d'essais en cisaillement, la valeur du module au plateau est directement G_N^0 et les valeurs de M_e résultent de l'application de l'équation (10.7). On trouve dans ce cas, en prenant $g_0 = 4/5$: $M_e = 17 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour le polystyrène ($\rho = 1007 \text{ kg.m}^{-3}$ à 398 K) et $M_e = 9 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour le poly(méthacrylate de méthyle) ($\rho = 1170 \text{ kg.m}^{-3}$ à 398 K).

Le principe du calcul de M_e est identique dans le cas d'échantillons polymoléculaires, même si le plateau est d'autant moins net que l'indice de polymolécularité IP est élevé. Il est d'usage dans ce cas d'adopter pour valeur de G_N^0 celle du module G' correspondant au minimum de $\tan \delta$, autrement dit au minimum d'énergie dissipée irréversiblement dans l'échantillon (FIG. 10.4b).

Sachant que les deux polymères considérés sur la FIG. 10.4a ont sensiblement la même masse molaire ($\bar{M}_w \approx 150 \text{ kg.mol}^{-1}$), il est important de noter que le plateau caoutchoutique est plus long (ici, étalé sur une plus large gamme de fréquences) pour le poly(méthacrylate de méthyle) que pour le polystyrène. Ce résultat corrobore parfaitement les observations des FIG. 7.11a et 10.3a, aboutissant à la conclusion que la longueur du plateau caoutchoutique est régie par la valeur du rapport \bar{M}_w/M_e : plus ce rapport est grand, plus le plateau est long.

10.2.2. Détermination de M_e à partir de la viscosité dans la zone d'écoulement

10.2.2.1. Caractérisation de la viscosité newtonienne

La viscosité d'un liquide newtonien a déjà été définie dans le chapitre 6 (paragraphe 6.4.3.1) comme la grandeur reliant la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de déformation $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$. Le domaine des faibles vitesses de déformation pour lesquelles la viscosité reste constante constitue le régime newtonien, caractérisé par la relation :

$$\eta_0 = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10.10)$$

Les études rhéologiques¹ portant sur les polymères fondus montrent qu'ils ont effectivement un comportement newtonien, à condition que la vitesse de déformation soit très faible (bien souvent inférieure à 10^{-3} ou 10^{-4} s^{-1}). La FIG. 10.5 illustre ce résultat dans le cas du polystyrène et du poly(méthacrylate de méthyle) : la limite newtonienne est atteinte lorsque la valeur de viscosité devient

¹ La rhéologie est la science qui vise à définir les lois de comportement des matériaux en reliant, à un instant donné, les contraintes aux déformations. Le terme est souvent pris, dans une acception étymologique plus restrictive, pour désigner l'étude de l'écoulement des matériaux et, en particulier, celle de leur viscosité.

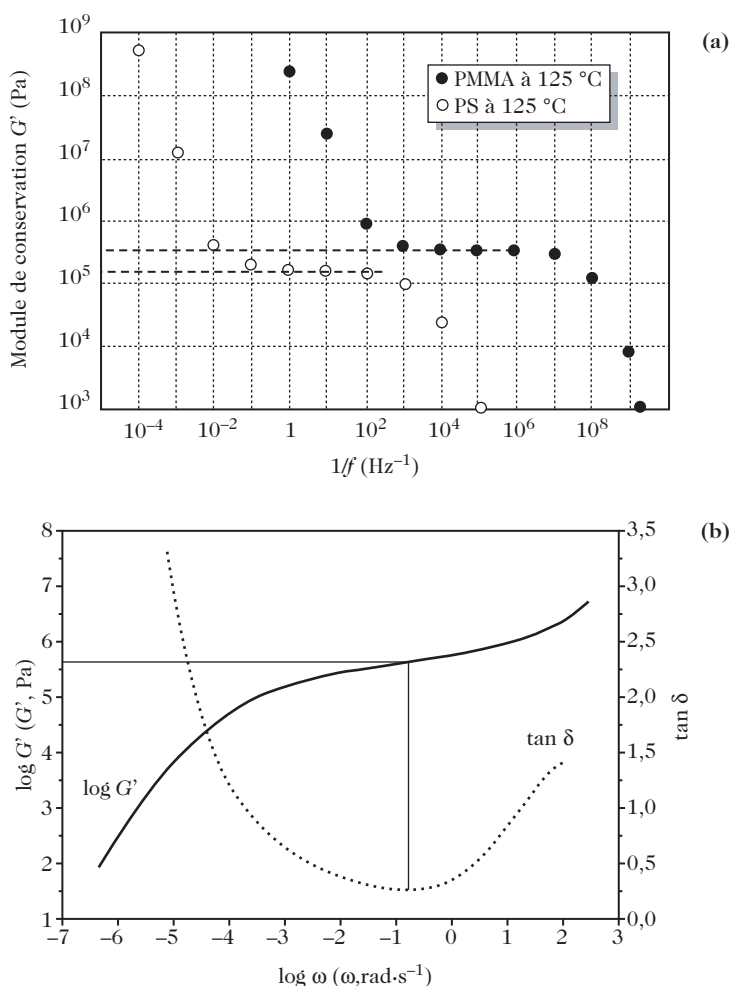


Figure 10.4. Exemples de détermination de G_N^0 à partir de mesures d'analyse mécanique dynamique sur des polymères de masse molaire voisine de 150 kg.mol^{-1} . (a) Cas de polymères linéaires de faible indice de polymolécularité (PMMA et PS). (b) Cas d'un copolymère styrène-stat-méthacrylate de méthyle (25 : 75) préparé par voie radicalaire et d'indice de polymolécularité 1,74. D'après [4].

dépendante de la vitesse de déformation. Notons que ces polymères (comme beaucoup d'autres) ont un caractère dit rhéofluidifiant : leur viscosité diminue lorsque la vitesse de déformation croît.

L'analyse du comportement non newtonien des polymères est indispensable pour définir leurs conditions de mise en forme, qui font intervenir des vitesses de déformation élevées, typiquement de 1 à 300 s^{-1} . En revanche, lorsque l'objectif (qui est celui visé ici) est de comprendre les mécanismes moléculaires de la dynamique des chaînes polymères à l'état liquide, il est sage de se cantonner au régime newtonien, où les phénomènes sont moins complexes.

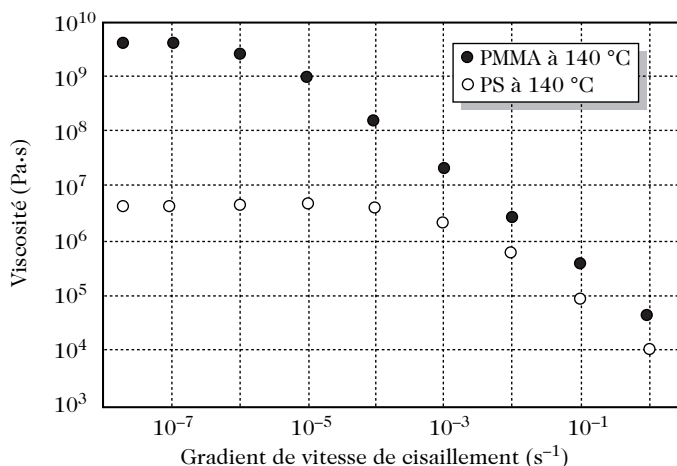


Figure 10.5. Évolution de la viscosité de polymères linéaires en fonction du gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Expérimentalement, il est aisé de caractériser la viscosité newtonienne en utilisant un rhéomètre cône-plateau (FIG. 10.6). Cette géométrie permet en effet de soumettre le polymère situé dans l'entrefer à une vitesse de déformation constante en tout point, à la seule condition que la valeur de l'angle β formé par le cône et le plateau n'excède pas 1° ou 2° . Les appareils commerciaux construits suivant ce principe sont capables de fonctionner à des vitesses angulaires de rotation suffisamment faibles pour que les mesures interviennent en régime newtonien.

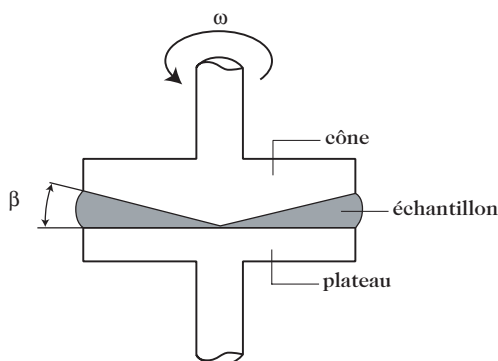


Figure 10.6. Schéma de principe d'un rhéomètre cône-plateau. Le plateau est fixe et le cône tourne à une vitesse angulaire ω .

10.2.2.2. Signification physique de la viscosité

D'un point de vue qualitatif, la viscosité peut se concevoir aisément en considérant ce qui arrive à une pelote macromoléculaire placée entre deux plaques planes parallèles, l'une immobile et l'autre animée d'un mouvement horizontal à vitesse imposée constante. Dans un tel régime, dit de flux laminaire, il est possible de décomposer la matière présente dans l'entrefer en couches successives d'épaisseur infinitésimale et il s'établit un profil linéaire de distribution des vitesses de déplacement des couches en fonction de leur distance à la plaque fixe. Compte tenu de la différence de vitesses de déplacement imposée aux deux pôles de la

pelote, celle-ci est soumise à un couple dont l'effet est de la déformer et d'obliger les segments de chaîne à s'orienter (FIG. 10.7). Cette opération a un coût énergétique que traduit la résistance de la matière à la déformation. La puissance dissipée dans l'unité de volume v du matériau cisailé, autrement dit la vitesse de dissipation d'énergie W_{cisail} exprimée en watts (ou J.s^{-1}) est de la forme :

$$\frac{W_{\text{cisail}}}{v} = \tau \dot{\gamma} \quad (10.11)$$

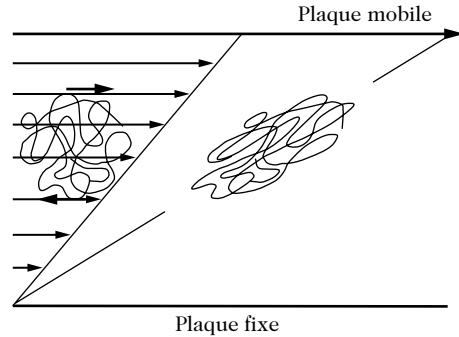


Figure 10.7. Signification physique de la viscosité.

ou encore, compte tenu de l'équation (10.10) :

$$\frac{W_{\text{cisail}}}{v} = \eta_0 \dot{\gamma}^2 \quad (10.12)$$

Ainsi, la viscosité et la puissance dissipée sont deux grandeurs proportionnelles. Ce raisonnement simple permet de comprendre les ordres de grandeur des viscosités newtoniennes données dans le tableau 10.1. Il apparaît que :

- a) la viscosité d'un polymère fondu est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle d'un liquide de petites molécules, en raison de leur différence considérable de volume hydrodynamique ;
- b) la viscosité d'un polymère non enchevêtré croît fortement avec la masse molaire, puisque la taille des pelotes croît comme leur nombre de chaînons à la puissance 1/2 ;
- c) lorsque les pelotes s'interpénètrent, un accroissement supplémentaire de viscosité est à prévoir, puisque le volume hydrodynamique des objets déformés augmente de façon brutale.

Fluide	η_0 (Pa.s)
Air à 25 °C	10^{-5}
Eau à 25 °C	10^{-3}
Huile d'olive à 25 °C	0,1
Poly(méthacrylate de méthyle) ($\overline{M}_w = 3 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 200 °C	10
Poly(méthacrylate de méthyle) ($\overline{M}_w = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 200 °C	40
Poly(méthacrylate de méthyle) ($\overline{M}_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 200 °C	6.10^4
Poly(méthacrylate de méthyle) ($\overline{M}_w = 500 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 200 °C	4.10^6

Tableau 10.1. Ordre de grandeur typique de la viscosité de quelques fluides.

10.2.2.3. Variation de la viscosité newtonienne des polymères avec leur masse molaire

La FIG. 10.8a montre, pour des échantillons de poly(méthacrylate de méthyle) d'origine anionique (à peu près isomoléculaires), la dépendance de la viscosité

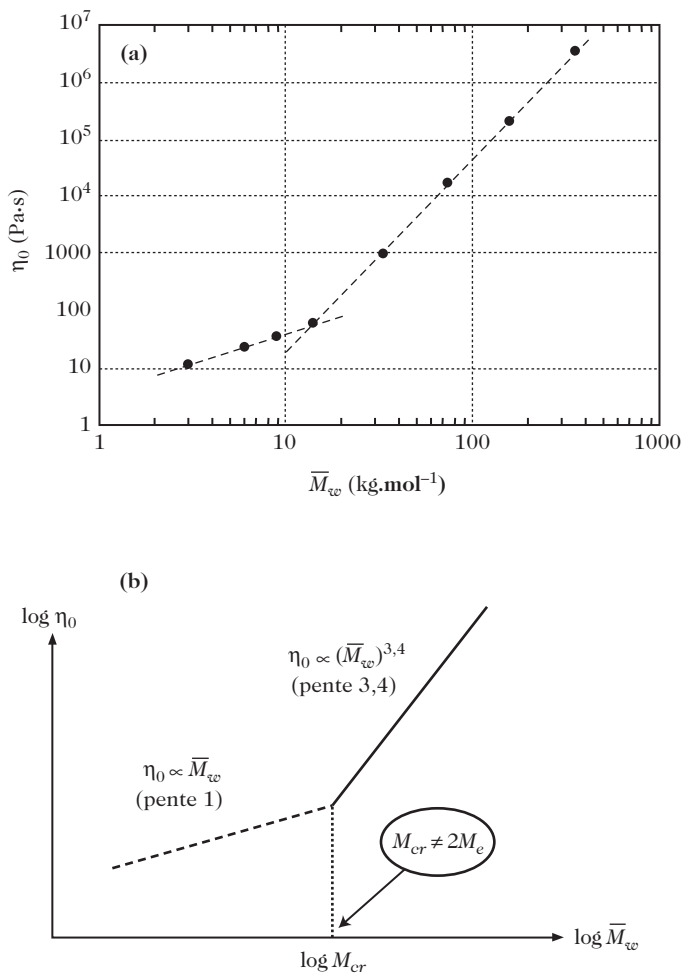


Figure 10.8. Évolution de la viscosité newtonienne d'un polymère linéaire en fonction de sa masse molaire. **(a)** Cas d'un poly(méthacrylate de méthyle) à 200 °C. **(b)** Représentation schématique générale.

newtonienne en fonction de la masse molaire moyenne en masse. Sur ce diagramme, deux régimes se distinguent nettement par leur pente, de part et d'autre d'une valeur critique M_{cr} .

En dessous de M_{cr} , la pente est très proche de 1, si bien que la loi observée expérimentalement est :

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w \quad (10.13)$$

Au-dessus de M_{cr} , la pente est de 3,4, et la loi tirée des observations expérimentales est de la forme :

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w^{3,4} \quad (10.14)$$

Enfin, la valeur de M_{cr} est sensiblement le double de la valeur de M_e déterminée à partir des mesures de module au plateau caoutchoutique.

Des mesures de viscosité réalisées pour de nombreux polymères ont montré la portée générale de ces conclusions (FIG. 10.8b) : le coefficient de la loi de puissance donnée par l'équation (10.14) est de $3,4 \pm 0,2$; quant au coefficient de proportionnalité entre M_{cr} et M_e , il est souvent de l'ordre de 2, bien que des valeurs extrêmes de 1,45 et de 3,5 aient été rapportées, respectivement pour le polyéthylène et le poly(cyclohexyléthylène) [2]. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, les modèles théoriques rendant compte de la dynamique des chaînes polymères au-dessus de T_g permettent de justifier ces observations.

10.3. Aperçus théoriques sur la dynamique des chaînes macromoléculaires au-dessus de T_g

Sous l'effet de l'agitation brownienne ou d'une contrainte extérieure, les petites molécules, à l'état liquide, se déplacent par des mouvements de translation. Ce type de mouvement ressemble à celui des molécules au sein d'un gaz, mais avec des longueurs de diffusion beaucoup plus courtes. Très clairement, cette « marche en crabe » n'est pas permise aux chaînes polymères en raison de leurs grandes dimensions et de leur flexibilité. Les mouvements thermiquement activés d'une chaîne correspondent soit à un changement conformationnel global, soit à un glissement de la chaîne relativement à ses voisines. La modélisation théorique de ces mouvements conduit à distinguer deux cas :

- a) celui des chaînes courtes, dont la masse molaire est inférieure à la masse entre enchevêtrements M_e , qui suivent le modèle de Rouse ;
- b) celui des chaînes enchevêtrées, dont le comportement n'est convenablement décrit que par des modèles de reptation.

10.3.1. Modèle de Rouse

Le modèle de Rouse [5], initialement conçu pour suivre la dynamique d'une chaîne en solution, a été étendu au cas des polymères fondus en considérant que les autres chaînes polymères jouent le rôle du solvant. Les résultats rapportés ici ont trait à cette dernière situation.

Les caractéristiques du modèle (FIG. 10.9) sont les suivantes :

- la chaîne polymère est arbitrairement découpée en N_R tronçons identiques (que nous appellerons « sous-chaînes ») ;
- le nombre de liaisons de chaque sous-chaîne est très supérieur au nombre de liaisons d'une unité de répétition du polymère, mais très inférieur au nombre de liaisons de la chaîne entière ; ainsi, la sous-chaîne peut être considérée comme une pelote statistique (voir chapitre 5) ;
- les jonctions entre les sous-chaînes sont matérialisées par des grains sphériques.

Considérons tout d'abord le déplacement d'une sous-chaîne dont les extrémités (c'est-à-dire les grains) sont initialement à une distance $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ l'une de l'autre. On suppose que l'une des extrémités se déplace de dR , de sorte que les deux

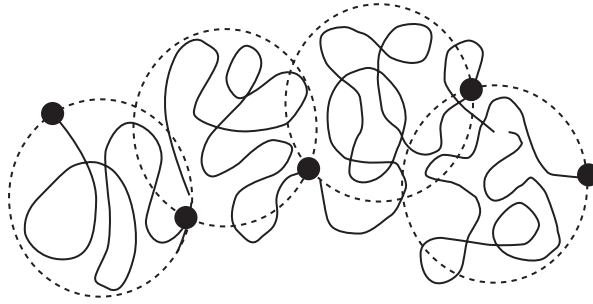


Figure 10.9. Schématisation d'une chaîne de Rouse, avec son découpage en sous-chaînes de taille identique. Chaque sous-chaîne, délimitée à ses deux extrémités par des grains, s'arrange en pelote statistique.

extrémités se trouvent à une distance R l'une de l'autre. Le nombre d'arrangements possibles, Λ , de la sous-chaîne est alors donné par la statistique gaussienne (voir chapitre 5, équation (5.3)) :

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp \left(-\frac{3 R^2}{2 \langle R_0^2 \rangle} \right) \quad (10.15)$$

Le facteur pré-exponentiel Λ_0 est une constante qui disparaîtra dans la suite des calculs.

L'entropie de la sous-chaîne est de la forme :

$$S = k \ln \Lambda = k \ln \Lambda_0 - \frac{3k R^2}{2 \langle R_0^2 \rangle} \quad (10.16)$$

où k est la constante de Boltzmann.

Connaissant la variation élémentaire d'entropie associée au déplacement dR et considérant les processus comme réversibles, on peut exprimer le travail élémentaire correspondant, dW , par la relation :

$$\left(\frac{dW}{dR} \right)_T = -T \left(\frac{dS}{dR} \right)_T = \frac{3kTR}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (10.17)$$

Finalement, la force F_e nécessaire pour maintenir les extrémités de la sous-chaîne à la distance R l'une de l'autre, s'écrit :

$$F_e = \left(\frac{dW}{dR} \right)_T = \frac{3kTR}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (10.18)$$

L'équation (10.18) est celle d'un ressort (puisque la force est proportionnelle à l'allongement) qui se déforme par effet entropique (la force est proportionnelle à kT). On peut aussi remarquer que F_e diminue lorsque la taille de la pelote augmente, puisque (voir à nouveau chapitre 5, équation (5.1)) :

$$\langle R_0^2 \rangle = j q_R b^2 \quad (10.19)$$

où j est le nombre de liaisons de longueur b par monomère et q_R le nombre de monomères par sous-chaîne de Rouse.

Ainsi, la chaîne de Rouse peut être assimilée à un « chapelet à ressorts » constitué d'un assemblage de grains et de ressorts (FIG. 10.10).

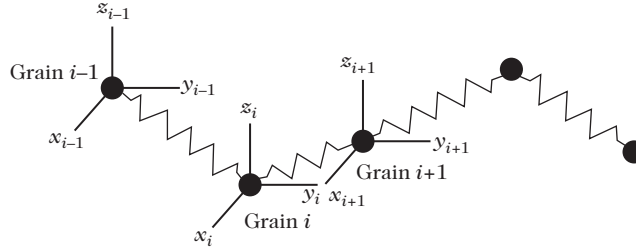


Figure 10.10. La chaîne de Rouse assimilée à un chapelet à ressorts ; repérage des coordonnées des grains.

La résistance opposée au déplacement d'une pelote par les chaînes environnantes est concentrée sur le grain adjacent. On lui associe une force visqueuse :

$$F_{vi} = \zeta \frac{dR}{dt} = q_R \zeta_0 \frac{dR}{dt} \quad (10.20)$$

où ζ et ζ_0 sont les coefficients de frottement exercés respectivement sur un grain et sur un monomère. Aucune interaction hydrodynamique entre grains n'est prise en compte dans ce modèle.

Envisageons maintenant le déplacement d'origine thermique du grain i suivant l'une des trois directions du référentiel, par exemple x . La force visqueuse à laquelle il est soumis s'écrit :

$$F_{vi} = q_R \zeta_0 \frac{dx_i}{dt} \quad (10.21)$$

Elle est contrebalancée par les forces élastiques agissant sur les ressorts séparant les grains $i + 1$ et i , d'une part, et $i - 1$ et i , d'autre part :

$$F_{ei} = \frac{3kT}{\langle R_0^2 \rangle} (x_{i+1} - x_i) + \frac{3kT}{\langle R_0^2 \rangle} (x_{i-1} - x_i) \quad (10.22)$$

L'équation permettant de décrire le mouvement du i -ème grain suivant l'axe x est donc :

$$q_R \zeta_0 \frac{dx_i}{dt} = \frac{3kT}{\langle R_0^2 \rangle} (-x_{i+1} + 2x_i - x_{i-1}) = 0 \quad (10.23)$$

Comme les mouvements suivant les axes x , y et z sont équivalents, ils peuvent être décrits par des équations indépendantes. De la même façon, trois équations de même type décrivent le déplacement de chaque grain.

Ainsi, $3N_R$ équations similaires à l'équation (10.23) définissent le mouvement de la chaîne ; elles sont fonction de $\frac{dx_1}{dt}$, $\frac{dy_1}{dt}$, $\frac{dz_1}{dt}$, $\frac{dx_2}{dt}$, \dots , $\frac{dx_N}{dt}$, $\frac{dy_N}{dt}$ et $\frac{dz_N}{dt}$.

La résolution du système conduit à la définition de N modes normaux discrets². À ces modes, sont associés N_R temps de relaxation τ_p (appelés temps de Rouse)

² Cette description en modes normaux, de portée spatiale plus ou moins grande, est analogue à celle de la déformation d'une corde vibrante.

de la forme :

$$\tau_p = \frac{\langle R_0^2 \rangle q_R \xi_0 N_R^2}{6 \pi^2 p^2 k T} \quad (1 \leq p \leq N_R) \quad (10.24)$$

Comme $\langle R_0^2 \rangle = j q_R b^2$ et $q_R N_R$ est égal au nombre total de motifs monomères (de masse molaire M_0) constituant la chaîne, il ressort de l'équation (10.24) que les temps de Rouse varient comme le carré de la masse molaire M de la chaîne :

$$\tau_p = \frac{j b^2 \xi_0 M^2}{6 \pi^2 p^2 k T M_0^2} \quad (10.25)$$

Les temps de Rouse peuvent également être exprimés en fonction de la viscosité newtonienne η_0 du polymère par la relation :

$$\tau_p = \frac{6 \eta_0 M}{\pi^2 p^2 \rho R T} \quad (10.26)$$

τ_1 , le plus long des temps de Rouse ($p = 1$), correspond au mouvement d'ensemble de la chaîne. Par identification des équations (10.25) et (10.26), il apparaît que la viscosité newtonienne η_0 varie comme la masse molaire du polymère. Ce résultat est conforme à l'équation (10.13) et aux observations de la FIG. 10.8 pour des chaînes non enchevêtrées.

Quant au module de cisaillement $G(t)$, mesuré en relaxation de contrainte, il prend la forme :

$$G(t) = \frac{\rho R T}{M} \sum_{p=1}^{N_R} \exp(-p^2 t / \tau_1) \quad (10.27)$$

Cette expression décrit convenablement la chute de module dans la région de la transition vitreuse et ne fait apparaître aucun plateau caoutchoutique.

10.3.2. Modèle de reptation

Dans le cas de chaînes suffisamment longues pour s'enchevêtrer ($M > M_e$), les propriétés qui dépendent de mouvements de portée spatiale relativement limitée, comme la transition vitreuse, ne sont pas affectées par les enchevêtrements. En revanche, les propriétés qui concernent la chaîne entière, comme la viscosité, dépendent de l'existence des enchevêtrements et, en conséquence, le modèle de Rouse n'est plus adapté. On fait alors appel au modèle de reptation, qui a été construit grâce aux contributions essentielles de de Gennes [6] et de Doi et Edwards³.

³ Sir Samuel Frederick Edwards (1928-), physicien britannique, a été formé en Angleterre (Cambridge) et aux États-Unis (Harvard). Après des premiers travaux sur la structure de l'électron et la théorie quantique des champs, il s'intéressa dès 1958 à la physique de la matière condensée et se livra à des études théoriques sur les matériaux complexes (polymères, gels, colloïdes, matériaux granulaires). En 1967, il introduisit le concept du tube dans lequel une macromolécule à l'état fondu est enfermée sous l'influence de ses voisins. Par un traitement quantitatif des concepts de tube et de reptation, « Sir Sam » élaborait avec le japonais Masuo Doi la première théorie complète de l'écoulement des polymères enchevêtrés. Ils finalisèrent leur théorie dans un ouvrage qui fait référence [1].

Dans sa forme la plus simple, le modèle de reptation (FIG. 10.11) repose sur les hypothèses suivantes :

- la chaîne dont on veut suivre la dynamique moléculaire est confinée dans un tube de diamètre a_{tube} constitué par les chaînes enchevêtrées qui l'entourent ;

- si l'on désigne par « chaîne primitive » l'axe passant par le centre du tube, les mouvements de la chaîne selon cet axe sont libres et suivent une dynamique de type Rouse. En revanche, les mouvements de liaisons (ou « segments ») perpendiculairement à la chaîne primitive sont considérablement gênés ; c'est pourquoi le déplacement de la chaîne se fait, comme celui d'un serpent, par reptation (FIG. 10.12) ;

- sous l'effet de l'agitation thermique, la chaîne peut sortir de son tube (indifféremment vers la droite ou vers la gauche comme le suggère la FIG. 10.12) pour s'affranchir d'une densité curviligne de segments (ou, si l'on préfère, d'un nombre de repliements de chaîne) trop importante en certains points de la chaîne ;

- le diamètre du tube est égal à la distance moyenne entre enchevêtrements et la longueur du tube, L_{tube} , est égale à :

$$L_{\text{tube}} = \frac{M}{M_e} a_{\text{tube}} \quad (10.28)$$

où M et M_e désignent à nouveau la masse molaire de la chaîne et sa masse entre enchevêtrements ;

- enfin, puisque les chaînes de polymère fondu présentent des dimensions non perturbées, on peut écrire :

$$\langle R_0^2 \rangle = \frac{M}{M_e} a_{\text{tube}}^2 = L_{\text{tube}} a_{\text{tube}} \quad (10.29)$$

On désigne par τ_{rep} le temps au bout duquel la chaîne repérée par la position initiale I_0J_0 sur la FIG. 10.12 a totalement renouvelé son tube, autrement dit le temps au bout duquel la chaîne a diffusé d'une longueur L_{tube} . Si D_{tube} désigne le coefficient de diffusion de la chaîne dans son tube, on peut écrire, en accord avec

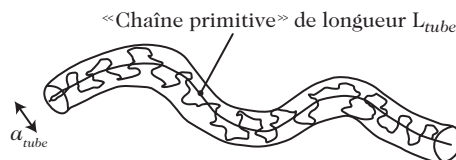


Figure 10.11. Schématisation du modèle de Gennes-Doi-Edwards : la chaîne dans son tube.

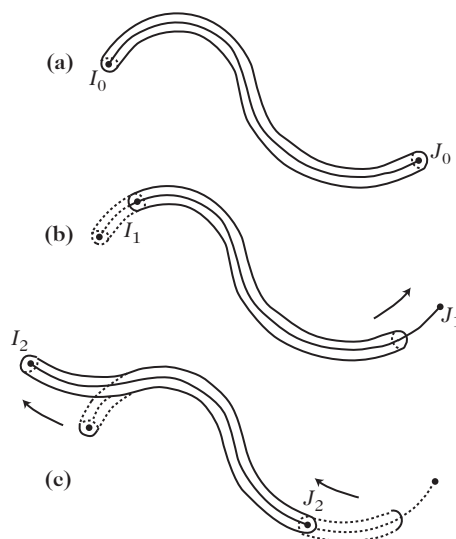


Figure 10.12. Schématisation de mouvements de reptation : (a) la chaîne I_0J_0 est piégée dans son tube ; (b) la chaîne se déplace vers la droite en I_1J_1 et une portion du tube initial disparaît ; (c) la chaîne se déplace vers la gauche et une portion du tube initial disparaît. Le passage des positions I_0 à I_2 est aléatoire.

la relation d'Einstein :

$$D_{\text{tube}} = \frac{L_{\text{tube}}^2}{2\tau_{\text{rep}}} \quad (10.30)$$

soit :

$$D_{\text{tube}} = \frac{kT}{\zeta_a} \frac{M_e}{M} \quad (10.31)$$

où ζ_a est le coefficient de frottement sur une « pelote » (parfois désignée par « blob ») de diamètre a_{tube} .

Par conséquent (en combinant les équations (10.28), (10.30) et (10.31)) :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{a_{\text{tube}}^2 \zeta_a M^3}{2kT M_e^2} \quad (10.32)$$

Ainsi, le temps de reptation varie comme le cube de la masse molaire de la chaîne. Ce temps caractéristique présente donc une dépendance avec la longueur de la chaîne, différente de celle d'un temps de Rouse τ_p , qui varie comme le carré de la masse molaire de la chaîne (équation (10.25)).

À partir de ce modèle de reptation, il est également possible, suivant des calculs qui ne sont pas développés ici, d'accéder au module de cisaillement $G(t)$ en relaxation de contrainte et à la viscosité, qui varie comme le produit $G_N^0 \tau_{\text{rep}}$.

Comme G_N^0 est indépendant de M (équation (10.7)) et que τ_{rep} varie comme M^3 (équation (10.32)), le modèle de reptation présenté ici prédit donc une variation de la viscosité avec le cube de la masse molaire, alors que l'expérience révèle une variation en $M^{3,4}$. On peut aussi noter que les valeurs de viscosité prévues par ce modèle sont systématiquement surestimées par rapport à celles mesurées expérimentalement. Par ailleurs, le modèle offre l'intérêt de prédire, *via* l'expression de $G(t)$, l'existence d'un plateau caoutchoutique pour les chaînes enchevêtrées. Toutefois, les valeurs numériques du module au plateau sont un peu sous-estimées.

Des modifications mineures ont été ultérieurement apportées au modèle de reptation pour mieux l'adapter aux réalités expérimentales. En particulier, l'exposant 3,4 de la loi de puissance a pu être retrouvé en tenant compte du fait que la chaîne présente des fluctuations à l'intérieur du tube, à des échelles de temps comprises entre le temps le plus court de la relaxation et le temps τ_{rep} . Alors que les fluctuations ne concernent pas la partie centrale du tube, les extrémités de la chaîne relaxent beaucoup plus vite. Lorsque M augmente, le poids relatif des fluctuations de bout de chaîne dans la réponse de la chaîne entière diminue, ce qui explique l'existence d'un exposant supérieur à 3.

Pour terminer ce paragraphe, il nous paraît souhaitable de formuler une remarque relative à des objets que nous avons rencontrés en différents endroits de l'ouvrage, à savoir les chaînes en forme d'étoiles et celles présentant des ramifications longues. La reptation d'une étoile composée de (au moins) trois branches de même longueur est évidemment impossible : la diffusion par reptation de deux branches hors du tube initial est empêchée par la troisième branche qui agit comme un point d'ancrage. En revanche, une branche (pas trop longue) d'un polymère ramifié ne peut pas s'opposer à la reptation, car elle peut complètement relaxer par

fluctuations et, à partir de là, la chaîne peut à nouveau se déplacer dans son tube : la ramification joue le rôle d'un point de frottement supplémentaire et conduit à un accroissement substantiel de la valeur de τ_{rep} .

10.4. Relations entre les enchevêtrements et la structure chimique

Comme cela a été fait dans les chapitres précédents pour les températures de transition vitreuse et de fusion, il est important de préciser les relations existant entre les caractéristiques des enchevêtrements et la structure chimique des polymères. Un facteur essentiel à cet égard est la flexibilité dynamique des chaînes.

10.4.1. Valeurs de la masse molaire entre enchevêtrements

Les quelques exemples considérés dans le paragraphe 10.2 laissent présager d'une grande sensibilité de M_e à la structure chimique : rappelons que les valeurs de M_e déterminées pour le polypropylène isotactique, le poly(méthacrylate de méthyle) et le polystyrène sont respectivement de 4,9 kg.mol⁻¹, 9 kg.mol⁻¹ et 18 kg.mol⁻¹. Le tableau 10.2 regroupe quelques valeurs typiques de M_e collectées dans la littérature pour différents polymères [2 et 7].

Il convient de noter que de larges incertitudes (jusqu'à ± 15 % pour certains polymères) affectent les valeurs moyennes indiquées dans ce tableau. Quoi qu'il en soit, sans même parler du cas extrême du poly(méthacrylate de dodécyle), très peu enchevêtré, des différences considérables apparaissent entre le polyéthylène et le polystyrène ou le poly(méthacrylate d'hexyle).

Une première analyse des données du tableau 10.2 montre qu'il n'y a pas de relation entre la masse entre enchevêtrements et la température de transition vitreuse T_g des chaînes. Ainsi, alors qu'ils présentent des valeurs faibles et quasiment identiques de M_e , le polybutadiène cis-1,4 ($T_g = -85$ °C) et le poly(carbonate de bisphénol-A) ($T_g = 149$ °C) se caractérisent par des T_g très différentes. Un autre exemple est donné par des polymères moins enchevêtrés, comme le poly(diméthylsiloxane) et le poly(méthacrylate de méthyle) syndiotactique : à une même valeur de M_e correspondent des T_g très différentes (respectivement -123 °C et 130 °C, voir tableau 7.1). En conclusion, aucune corrélation n'existe donc entre les sensibilités de M_e et de T_g à la structure chimique du polymère.

10.4.2. Densité d'enchevêtrements

Dans la perspective de relier la présence d'enchevêtrements aux propriétés mécaniques, il est raisonnable (au vu de l'équation (10.7)) de considérer, préférentiellement à M_e , la densité d'enchevêtrements ν_e , définie comme le nombre de points d'enchevêtrements par unité de volume du matériau :

$$\nu_e = \frac{N_A \rho}{M_e} \quad (10.33)$$

ρ désigne la masse volumique du polymère et N_A le nombre d'Avogadro.

Polymère	ρ (kg.m^{-3})	M_e (kg.mol^{-1})	$10^{25} \nu_e$ (enchevêtrements. m^{-3})	N_e
Polyéthylène	800	1,2	40	85
Poly(éthylène téréphtalate)	990	1,5	40	-
Poly(oxyde d'éthylène)	1060	1,8	35	125
Poly(carbonate de bisphénol-A)	1140	2,1	33	-
Polybutadiène cis-1,4	895	2,2	24	-
Polyamide-6	985	2,5	24	-
Poly(carbonate de tétraméthyl bisphénol-A)	1 100	4	17	-
Poly(isobutène)	850	8	6	285
Poly(diméthylsiloxane)	970	9,2	6,5	250
Poly(acétate de vinyle)	1 080	9	7	210
Poly(méthacrylate de méthyle) [<i>syndiotactique</i>]	1 130	9,2	7	185
Poly(acrylate de méthyle) [<i>atactique</i>]	1 110	11	6	255
Poly(méthacrylate de méthyle) [<i>atactique</i>]	1 130	12,5	5	250
Polystyrène	970	19	3	365
Poly(méthacrylate d'hexyle) [<i>atactique</i>]	955	33	2	390
Poly(méthacrylate de dodécyle) [<i>atactique</i>]	930	145	0,5	1140

Tableau 10.2. Caractérisation des enchevêtrements dans divers polymères (valeurs moyennes). ν_e est la densité d'enchevêtrement (voir paragraphe 10.4.2) et N_e est le nombre de liaisons entre enchevêtrements (voir paragraphe 10.4.3).

Selon cette expression, ν_e prend des valeurs de 10^{25} à 10^{26} enchevêtrements par m^3 (tableau 10.2).

Comme les valeurs de ρ varient en définitive assez peu d'un polymère à l'autre, la considération de ν_e plutôt que de M_e ne change rien aux conclusions du paragraphe précédent.

10.4.3. Nombre de liaisons entre enchevêtrements

Il est évident que la quantité M_e , telle qu'elle a été définie par l'équation (10.1), ne se prête pas à des comparaisons quantitatives entre polymères. En effet, d'une part la masse molaire M_{ur} de l'unité de répétition peut varier beaucoup d'un polymère à l'autre (par exemple, de 28 g.mol^{-1} à 254 g.mol^{-1} en passant du polyéthylène au poly(carbonate de bisphénol-A) ou au poly(méthacrylate de dodécyle). D'autre part, le nombre, j , de liaisons de la chaîne principale que contient une unité de répétition du polymère dépend aussi, de façon substantielle, de la structure chimique (par exemple, j évolue de 2 pour le polyéthylène et les autres polymères vinyliques à 5 pour le poly(oxyde de butylène)).

Aussi est-il judicieux de considérer le nombre de liaisons covalentes de la chaîne principale entre enchevêtrements, N_e , défini par la relation :

$$N_e = j \frac{M_e}{M_{\text{ur}}} \quad (10.34)$$

L'observation des valeurs de N_e figurant dans le tableau 10.2 montre des différences significatives entre certains polymères considérés jusqu'alors comme très proches en termes de M_e (par exemple, le poly(diméthylsiloxane) et le poly(méthacrylate de méthyle) syndiotactique).

10.4.4. Nombre de liaisons équivalentes entre enchevêtrements

Pour des polymères ayant un ou plusieurs cycles dans leur chaîne principale (poly(carbonate de bisphénol-A), par exemple), il est impossible de calculer N_e , puisque j n'est pas défini. Pour pallier cette difficulté, Flory a proposé de caractériser le nombre de liaisons du motif de répétition en introduisant au besoin la notion de liaison virtuelle. Par définition, une liaison virtuelle est un axe local de la molécule autour duquel peuvent se faire des changements conformationnels de type trans-gauche. Ainsi, les liaisons virtuelles concernent non seulement les cycles, mais aussi les motifs conjugués qui sont plans (par exemple, le groupe CO-NH du polyamide-6). Sur ces bases, j doit être remplacé dans l'équation (10.34) par $n_r + n_v$, somme des nombres de liaisons réelles et virtuelles constituant le motif de répétition. On définit ainsi le nombre de liaisons équivalentes, N_{eq} , par la relation :

$$N_{eq} = (n_r + n_v) \frac{M_e}{M_{ur}} \quad (10.35)$$

Lorsque le motif de répétition ne comporte pas de liaison virtuelle, N_{eq} est évidemment égal à N_e . Le tableau 10.3 illustre la détermination de n_r et n_v pour ceux des polymères du tableau 10.2 dont le motif de répétition comporte une ou plusieurs liaisons virtuelles.

Le tableau 10.4 regroupe les valeurs de N_{eq} relatives à l'ensemble des polymères considérés dans le tableau 10.2. La quantité N_{eq} est une grandeur pertinente pour relier l'état d'enchevêtrement des chaînes à leur structure chimique. Sur des considérations empiriques et expérimentales portant sur l'examen de 44 polymères offrant une grande variété de motifs de répétition et de microstructures (isomérisie cis-trans, tacticité), Wu [7] a proposé une relation entre N_{eq} et le facteur de structure C_N , défini dans le chapitre 5 (équation (5.10)) :

$$N_{eq} = 3 C_N^2 \quad (10.36)$$

Le tableau 10.4 donne les valeurs de C_N ainsi calculées à partir de celles de N_{eq} . Il est intéressant de noter que les ordres de grandeur des C_N sont en bon accord avec les valeurs déterminées de façon beaucoup plus directe, en particulier avec celles issues de calculs conformationnels. Soulignons que l'implication de C_N dans la relation entre la structure de la chaîne et son état d'enchevêtrement a été également avancée dans différents modèles théoriques de description des polymères fondus et des solutions concentrées de polymères.

10.4.5. Cas des copolymères statistiques

Pour illustrer le calcul de N_{eq} dans le cas de copolymères statistiques, reprenons l'exemple des copolymères méthacrylate de méthyle-stat-N-cyclohexylmaléimide déjà considérés dans le chapitre 8 (paragraphe 8.4.1).

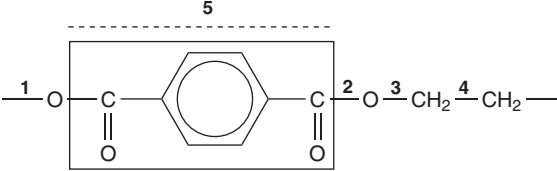
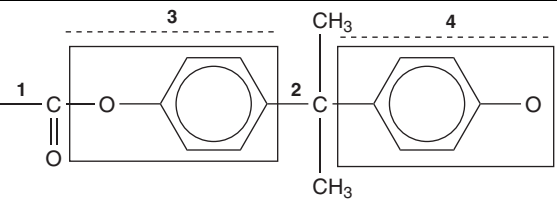
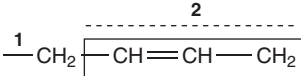
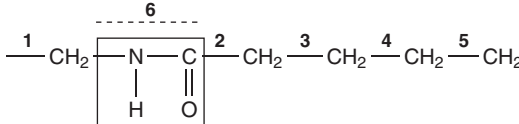
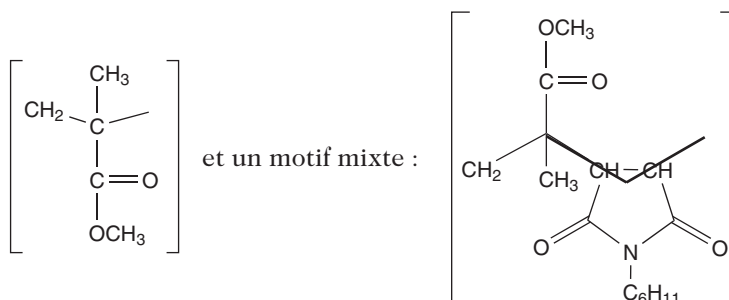
Polymère	n_r et n_v
Poly(éthylène téréphtalate)	 $n_r = 4, \quad n_v = 1$
Poly(carbonate de bisphénol-A)	 $n_r = 2, \quad n_v = 2$
Polybutadiène cis-1,4	 $n_r = 1, \quad n_v = 1$
Polyamide-6	 $n_r = 5, \quad n_v = 1$

Tableau 10.3. Exemples de dénombrement de liaisons réelles, n_r , et virtuelles, n_v .

Pour aboutir à un calcul exact de N_{eq} en fonction de la fraction molaire x en unités maléimide, l'unité de répétition du copolymère doit être décomposée en un motif méthacrylate de méthyle qui compte deux liaisons réelles :



qui compte une liaison réelle et deux liaisons virtuelles [8]. Dans ces conditions :

Polymère	N_{eq}	C_N
Polyéthylène	86	5,4
Poly(éthylène téréphtalate)	39	3,6
Poly(oxyde d'éthylène)	123	6,4
Poly(carbonate de bisphénol-A)	33	3,3
Polybutadiène cis-1,4	81	5,2
Polyamide-6	133	6,7
Poly(carbonate de tétraméthyl bisphénol-A)	51	4,1
Poly(isobutène)	286	9,8
Poly(diméthylsiloxane)	249	9,1
Poly(acétate de vinyle)	209	8,3
Poly(méthacrylate de méthyle) [syndio]	184	7,8
Poly(acrylate de méthyle) [atactique]	256	9,2
Poly(méthacrylate de méthyle) [atactique]	250	9,1
Polystyrène	365	11
Poly(méthacrylate d'hexyle) [atactique]	388	11,4
Poly(méthacrylate de dodécyle) [atactique]	1142	19,5

Tableau 10.4. Calcul semi-empirique du facteur de structure C_N à partir du nombre de liaisons équivalentes, N_{eq} (liaisons réelles et virtuelles), entre deux enchevêtrements.

– la masse molaire (en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'unité de répétition du copolymère de fraction molaire x en maléimide a pour expression :

$$M_{ur}(x) = \frac{0,100(1-2x) + 0,279x}{1-x} = \frac{0,100 + 0,079x}{1-x} \quad (10.37)$$

– le nombre moyen de liaisons (réelles ou virtuelles) par unité de répétition est :

$$[n_r + n_v](x) = \frac{2(1-2x) + 3x}{1-x} = \frac{2-x}{1-x} \quad (10.38)$$

Le nombre moyen de liaisons entre enchevêtrements est donc donné par la relation :

$$N_{eq}(x) = \frac{M_e}{M_{ur}(x)} [n_r + n_v](x) = \frac{M_e(2-x)}{0,100 + 0,079x} \quad (10.39)$$

La FIG. 10.13 montre une croissance régulière de M_e et de $N_{eq}(x)$ en fonction de la fraction molaire x en unités maléimide. Ce résultat corrobore parfaitement l'image des cheveux donnée au début du chapitre : les cheveux souples et le poly(méthacrylate de méthyle) s'enchevêtrent beaucoup, les cheveux raides et les copolymères riches en maléimide s'enchevêtrent peu.

10.5. Conclusions

À l'issue de ce court chapitre, qui achève la description des caractéristiques moléculaires des chaînes non réticulées, le lecteur doit retenir l'importance du

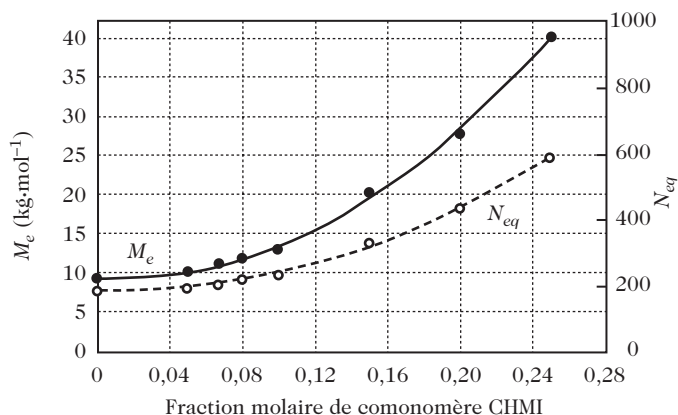


Figure 10.13. Caractérisation des enchevêtrements dans les copolymères méthacrylate de méthyle-stat-N-cyclohexylmaléimide. D'après [8].

phénomène d'enchevêtrement des chaînes sur deux propriétés du polymère : les caractéristiques de son plateau caoutchoutique, d'une part, et son comportement dans le domaine newtonien d'écoulement, d'autre part.

Il doit être capable de déterminer la valeur de la masse molaire entre enchevêtrements, M_e , connaissant la valeur du module au plateau caoutchoutique.

Disposant de valeurs de la viscosité newtonienne η_0 pour différents échantillons d'un même polymère, à peu près isomoléculaires et de masse molaire variable, il doit savoir évaluer l'ordre de grandeur de M_e en analysant la pente des courbes $\log \eta_0 = f(\log \overline{M}_w)$.

De l'aperçu succinct qui a été donné des modèles théoriques de dynamique moléculaire, le lecteur doit conserver l'idée qu'une chaîne, si elle est suffisamment longue pour être enchevêtrée, ne peut pas se déformer dans un cisaillement en faisant des « boucles » comme le prédit le modèle de Rouse. Limitée dans ses mouvements par les contraintes topologiques que lui imposent ses voisines, elle ne peut se déplacer que par des mouvements de reptation.

Un autre point important est la relation existant entre les caractéristiques des enchevêtrements et la structure chimique des polymères, ce qui, en pratique, peut donner des vertus prédictives aux études. Il importe de retenir que le meilleur descripteur des enchevêtrements (de loin supérieur à M_e ou à la densité d'enchevêtrements v_e) est le nombre moyen N_{eq} de liaisons (réelles ou virtuelles) de la chaîne principale séparant deux points d'enchevêtrement. En effet, N_{eq} est relié au facteur de structure C_N de la chaîne : plus C_N est grand, plus le nombre de liaisons entre deux enchevêtrements consécutifs est élevé et plus la capacité de repliement de la chaîne est faible.

À de rares exceptions près, une à quelques centaines de liaisons séparent deux enchevêtrements. Cet ordre de grandeur appelle une conclusion d'ensemble sur la hiérarchie existant entre mouvements moléculaires, fondée sur leur portée spatiale (tableau 10.5).

Mouvements moléculaires	Échelle
Relaxation secondaire	Une à quelques liaisons
Transition vitreuse	10 à 20 liaisons
Réseau d'enchevêtrements	Une centaine de liaisons ou plus

Tableau 10.5. Hiérarchie spatiale des mouvements moléculaires.

Par ordre de température croissante, on voit apparaître successivement les relaxations secondaires (chapitre 8), la transition vitreuse (chapitre 7) et enfin la mobilité des points d'enchevêtrements (le présent chapitre). Chacun de ces phénomènes obéit à une loi d'équivalence temps-température. Les enchevêtrements physiques considérés dans ce chapitre sont labiles si on les observe durant un temps suffisamment long à une température donnée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. DOI, S.F. EDWARDS, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon (1986).
- [2] L.J. FETTERS, D.J. LOSHE, R.H. COLBY, *Chain dimensions and entanglement spacings* dans : *Physical properties of polymers handbook*, 2^e édition, J.E. Mark Ed., AIP Press Springer (2006).
- [3] J.D. FERRY, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^e édition, Wiley (1980).
- [4] J.L. HALARY, A.K. OULTACHE, J.F. LOUYOT, B. JASSE, T. SARRAF, R. MULLER, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. 29, p. 933 (1991).
- [5] P.E. ROUSE, *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1272 (1953).
- [6] P.G. DE GENNES, *J. Chem. Phys.*, vol. 55, p. 572 (1971).
- [7] S. WU, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. 27, p. 723 (1989).
- [8] L. MONNERIE, J.L. HALARY, H.H. KAUSCH, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 187, p. 215-364 (2005).

Ouvrages généraux

- L.H. SPERLING, *Introduction to physical polymer science*, 2^e édition, Wiley-Interscience (1992).
- M. DOI, S.F. EDWARDS, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon (1986).
- I.M. WARD, D.W. HADLEY, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons (1993).
- J.D. FERRY, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^e édition, Wiley (1980).

ANNEXE

A

SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX ACRONYMES UTILISÉS

ABS	terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène
AIBN	azo-bisisobutyronitrile
AP	molécule antiplastifiante
ATRP	polymérisation radicalaire par transfert d'atome
CHMI	N-cyclohexylmaléimide
DEA	analyse diélectrique dynamique
DGEBA	diglycidyléther de bisphénol-A
DMA	analyse mécanique dynamique
DSC	analyse enthalpique différentielle
DOP	dioctylphalate
EPDM	terpolymère éthylène-propène-diène
GPC	chromatographie par exclusion stérique
HA	1-aminohexane (ou hexylamine)
HMDA	1,6-diaminohexane (ou hexaméthylène diamine)
<i>IP</i>	indice de polymolécularité
<i>LP</i>	longue période
NOE	effet Overhauser nucléaire
PA-6	polyamide-6
PA-6,6	polyamide-6,6

P α MS	poly(α -méthyl styrène)
PAN	polyacrylonitrile
PB	poly(butadiène)
PBO	poly(oxyde de butylène) ou poly(tétrahydrofurane)
PC	poly(carbonate de bisphénol-A)
PE	polyéthylène
PEA	poly(acrylate d'éthyle)
PEBD	polyéthylène basse densité
PEHD	polyéthylène haute densité
PEO	poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxirane)
PET	poly(téréphtalate d'éthylèneglycol) ou poly(éthylène téréphtalate)
PI	polyisoprène
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PP	polypropylène
PPO	poly(oxyde de propylène) ou poly(méthyl oxirane)
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PTFE	poly(tétrafluoroéthylène)
PVAc	poly(acétate de vinyle)
PVC	poly(chlorure de vinyle)
PVME	poly(vinyl méthyl éther)
RAFT	transfert par addition-fragmentation réversible
RMN	résonance magnétique nucléaire
RX	rayons X
SANS	diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS	diffusion des rayons X aux petits angles
TDPE	tétrachlorophalate de diméthyle
TEMPO	radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TMPC	poly(carbonate de tétraméthyl bisphénol-A)
TMS	tétraméthylsilane
UV	ultra violet
VFT	équation de Vogel, Fulcher et Tamman
WAXS	diffusion des rayons X aux grands angles
WLF	équation de Williams, Landel et Ferry

ANNEXE

B

SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS

a_{T/T_0}	Facteur de glissement dans la construction de courbes maîtresses
a_{tube}	Diamètre du tube dans le modèle de reptation
a, b, c	Distances caractéristiques d'un système cristallin
A_2	Second coefficient du viriel
A_3	Troisième coefficient du viriel
b	Dans une chaîne polymère, longueur d'un chaînon
$\langle b^2 \rangle$	En RMN du carbone 13, force de l'interaction dipolaire entre un carbone 13 et un proton qui lui est directement lié
b_i	En diffusion des neutrons, longueur de diffusion cohérente de l'espèce i
b_{JH}	Constante d'ajustement de l'équation de Jenckel et Heusch
b_k	Longueur du segment de Kuhn
C_{ijkl}	Tenseur des constantes élastiques
C_N	Facteur de structure d'une chaîne réelle
C_p	Capacité calorifique
C_{pol}, C_0	Capacités d'un condensateur, soit rempli de polymère, soit sous vide
C_{trT}	Constante de transfert à une espèce T
C_1^g, C_2^g	Coefficients viscoélastiques de l'équation WLF
c_2	Concentration en polymère dans un mélange polymère-solvant

D_p	Degré de polymérisation
\overline{Dp}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
\overline{Dp}_w	Degré de polymérisation moyen en masse
D_{tube}	Dans le modèle de reptation : coefficient de diffusion d'une chaîne dans son tube
E	Module d'Young
E'	Module de conservation
E''	Module de perte
E_a	Énergie d'activation d'un processus arrhénien
E_c	Module d'Young sur le plateau caoutchoutique
e_{coh}	Densité d'énergie cohésive
E_{coh}	Énergie cohésive
f	Fréquence d'une sollicitation sinusoïdale
$\langle f \rangle$	Fonctionnalité moyenne d'un mélange de monomères
f_a	Facteur d'efficacité d'un amorceur de polymérisation en chaîne
f_i	Fonctionnalité d'un monomère i
F_i	Force appliquée à un objet i
G	Module de cisaillement
g	Nombre d'extrémités de chaîne d'un polymère en étoile ; nombre (approximatif) d'extrémité de chaîne d'un polymère ramifié
G_N^0	Module de cisaillement sur le plateau caoutchoutique
$G(i)$	Constante d'attraction molaire de groupe
h	Constante de Planck ; $h = 6,626.10^{-34}$ J.s
H_N	Champ magnétique ressenti par un noyau au sein d'une molécule
H_0	Champ magnétique externe dans les expériences de RMN
$[i]$	Concentration en une espèce i (monomère, amorceur, radical, etc.)
IP	Indice de polymolécularité
j	Nombre de liaisons de chaîne principale par motif de répétition
J	Complaisance
J'	Complaisance de conservation
J''	Complaisance de perte
k	Constante de Boltzmann ; $k = 1,3807.10^{-23}$ J.K $^{-1}$
k_d	Constante de vitesse de décomposition d'un amorceur
K_{GT}	Constante d'ajustement de l'équation de Gordon-Taylor
k_{ij}	Constante de vitesse de propagation en copolymérisation
k_p	Constante de vitesse de polymérisation
k_t	Constante de vitesse de terminaison
L_{tube}	Longueur du tube dans le modèle de reptation
M_{cr}	Masse critique
M_e	Masse entre enchevêtrements
M_r	Masse entre points de réticulation
M_{ur}	Masse molaire d'une unité de répétition du polymère
m_i	Masse d'un objet i (atome par exemple)
M_i	Masse molaire d'un polymère i

\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse
\overline{M}_z	Masse molaire moyenne en z
M_0	Masse molaire d'un monomère
N	Nombre de chaînons d'une chaîne polymère
\bar{n}	Indice de réfraction
N_A	Nombre d'Avogadro ; $N_A = 6,02.10^{23}$
$\langle n_e \rangle$	Nombre de motifs de répétition entre enchevêtrements
N_e	Nombre de liaisons covalentes de la chaîne principale entre enchevêtrements
N_{eq}	Nombre de liaisons équivalentes entre enchevêtrements
n_i	Nombre de moles d'une espèce i
n_i^0	Nombre de moles de monomères de l'espèce i
N_k	Nombre de segments de Kuhn de la chaîne équivalente à une chaîne réelle
N_R	Nombre de sous-chaînes dans le modèle de Rouse
n_r, n_v	Nombre de liaisons, respectivement réelles et virtuelles, dans la chaîne principale d'un motif de répétition
p	Degré d'avancement d'une réaction de polymérisation
p_g	Degré d'avancement d'une polymérisation par étapes au point de gel
P_m	Probabilité d'existence d'une diade méso
P_{mm}	Probabilité d'existence d'une triade méso
P_{mr+rm}	Probabilité d'existence d'une triade hétérotactique
P_r	Probabilité d'existence d'une diade racémique
P_{rr}	Probabilité d'existence d'une triade racémique
$P(N, R)$	Probabilité d'existence d'une chaîne de N chaînons dont la distance entre les extrémités est comprise entre R et $R + dR$
$P(\theta)$	Facteur de forme associé à la diffusion d'une solution de polymère
q	En polymérisation par étapes, taux de monomère monofonctionnel
\vec{q}	Vecteur de diffusion
q_R	Nombre de motifs de répétition par sous-chaîne de Rouse
r	En polymérisation par étapes, rapport des concentrations initiales des monomères
R	Constante des gaz parfaits ; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\langle R^2 \rangle$	Distance quadratique moyenne entre les extrémités d'une chaîne polymère
r_i	Rapport de réactivité en copolymérisation
R_θ	Rapport de Rayleigh
$\langle S^2 \rangle$	Rayon de giration quadratique moyen
S_{ijkl}	Tenseur des complaisances
t	Durée
T	Température
T_f^0	Température de fusion d'un cristal de taille infinie
T_g	Température de transition vitreuse
T_{gAB}	Température de transition vitreuse d'un mélange miscible de deux polymères A et B, ou d'un copolymère statistique A-stat-B

T_{pl}	Température plafond
$t_{1/2}$	Temps de contact en RMN du carbone 13
T_{∞}	Température à laquelle les mouvements de transition vitreuse ne seraient observés qu'au bout d'un temps infiniment long
$\tan \delta$	Tangente de l'angle de perte
u_{ij}	Énergie moléculaire d'interaction de paire
v	Volume
v_a	Vitesse d'amorçage d'une polymérisation en chaîne
V_{ij}	Énergie d'interaction entre deux atomes non liés distants de r_{ij}
v_p	Vitesse de polymérisation
$v_{tr}T$	Vitesse de la réaction de transfert à une espèce T
$V(b_i)$	Énergie d'élongation d'une liaison de longueur b_i
$V(\Phi_i)$	Énergie de torsion autour de liaisons simples
$V(\theta_i)$	Énergie de déformation d'un angle de valence θ_i
w_i	Dans un mélange, fraction massique de l'espèce i
x	Nombre de motifs de répétition d'une chaîne polymère
x, y, ℓ	Dimensions caractéristiques d'une lamelle cristalline
x_i	– Dans un mélange, fraction molaire de l'espèce i – En copolymérisation radicalaire, fraction molaire de l'espèce i dans le mélange de monomères
X_i	En copolymérisation radicalaire, fraction molaire de l'espèce i dans le copolymère
z	Nombre de voisins dans un modèle de réseau
α	Coefficient d'expansion d'une pelote macromoléculaire en bon solvant
α_f	Coefficient d'expansion du volume libre au-dessus de T_g
α, β, γ	Angles caractéristiques d'un système cristallin
γ	Rapport gyromagnétique d'un atome
$\dot{\gamma}$	vitesse de déformation ou gradient de vitesse de cisaillement
γ_i	Accélération ressentie par un objet i
δ_i	Paramètre de solubilité d'une espèce i
δ_N	Déplacement chimique dans une expérience de RMN
ΔE_{bh}	Différence d'énergie entre les conformations b et h
ΔG_f^0	Enthalpie libre de fusion
ΔG_a	Énergie libre d'activation
ΔG_{mel}	Variation d'enthalpie libre de mélange
ΔG_r	Variation d'enthalpie libre de polymérisation
ΔH_f^0	Enthalpie de fusion
ΔH_{vap}	Enthalpie molaire de vaporisation
ΔH_a	Enthalpie d'activation
ΔH_{mel}	Variation d'enthalpie de mélange
ΔH_r	Variation d'enthalpie de polymérisation
$\Delta R_{\theta, obs}$	Caractéristique de diffusion par une solution de polymère

ΔS_a	Entropie d'activation
ΔS_f^0	Entropie de fusion
ΔS_{mel}	Variation d'entropie de mélange
ΔS_r	Variation d'entropie de polymérisation
$\Delta \mu_i$	Différence de potentiel chimique de l'espèce i
ε_{ij}	Déformation élongationnelle
ζ_i	Coefficient de frottement de l'espèce i
η	Viscosité
η_0	Viscosité newtonienne
η_{red}	Viscosité réduite
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
θ	Angle de valence entre deux liaisons
θ_f	Volume libre associé à une extrémité de chaîne
Θ	Température Θ de Flory
λ	Longueur d'onde d'un rayonnement
Λ	Nombre d'états
μ	Potentiel chimique
ν	Fréquence
ν_e	Densité d'enchevêtrements
Π	Pression osmotique
ρ	Masse volumique
ρ_i^e	En diffusion des rayons X, densité électronique d'une espèce i
σ_{ij}	Contrainte principale
σ_{or}	Énergie de surface des chaînes orientées
σ_{re}	Énergie de surface des repliements de chaîne
σ_N	Facteur d'écran en RMN
τ_c	Temps caractéristique des mouvements moléculaires
τ_p	Temps caractéristiques du modèle de Rouse
τ_{rep}	Temps de renouvellement du tube dans le modèle de reptation
φ_i	Fraction volumique de l'espèce i
$\varphi_{i,critique}$	Fraction volumique de l'espèce i au point critique
φ_f	Fraction de volume libre dynamique
Φ_i	Angle de rotation interne associé à la liaison i d'une chaîne principale
Φ_{FF}	Constante « universelle » de Flory et Fox
χ_i	Angle de rotation interne associé à la liaison i d'une chaîne latérale
χ_{12}	Coefficient d'interaction polymère-solvant
$\chi_{12,critique}$	Valeur critique du coefficient d'interaction
ω	Vitesse angulaire (rad.s ⁻¹)

INDEX

A

accélérateur, 81
activateur, 81
algorithme de Verlet, 150, 179
amorçage, 39, 41, 51, 55
amorceur de polymérisation
 cationique, 55
amorceur de polymérisation
 radicalaire, 41
amorceur en polymérisation
 anionique, 51
amorphe contraint, 293
amorphe libre, 293
analyse diélectrique
 dynamique, 234
analyse enthalpique
 différentielle, 198, 266,
 288
analyse mécanique
 dynamique, 202, 204, 231
angle de rotation interne, 137,
 151, 153, 180–182,
 194–196, 257
angle magique, 237, 278
anhydride maléique, 66, 69
anisotropie de déplacement
 chimique, 238
antiplastifiant, 246, 252, 255
atactique, 58

C

capacité calorifique, 198
carte de relaxation, 236, 237
carte d'énergie
 conformationnelle, 141
cellule amorphe, 193, 194, 257
cellule cristalline, 279, 282
chaîne à articulations libres,
 135
Chaîne à rotations internes
 génées symétriques, 137
chaîne à rotations internes
 libres, 136

chaîne équivalente de Kuhn,
 138
chromatographie d'exclusion
 stérique, 87, 187
cinématique coopérative, 153,
 180
cisaillement simple, 200
cliché Debye-Scherrer, 264
coefficient de frottement, 179,
 311
coefficient de Poisson, 202,
 303
coefficient d'expansion, 139,
 177, 186, 187
coefficient d'interaction, 162,
 220, 223
coefficient viscoélastique, 207
complaisance, 203
complaisance élongationnelle,
 202
condition de Guinier, 175
conformation, 139, 141, 144
constante de couplage, 95, 96,
 146
coopérativité des
 mouvements, 247, 248,
 252, 254
coopérativité intermoléculaire,
 255, 259
coopérativité intramoléculaire,
 253
copolymère, 63
copolymère à blocs, 64, 69, 73,
 103, 226, 270
copolymère
 acide-méthacrylique-stat-
 acrylonitrile, 104, 105
copolymère alterné, 64, 69
copolymère butadiène-bloc-
 styrène-bloc-butadiène,
 227
copolymère dibloc, 64, 76, 115
copolymère fumarate
 d'éthyle-méthacrylate de
 méthyle, 70
copolymère fumarate
 d'éthyle-styrène, 70

copolymère greffé, 64, 77, 103,
 116
copolymère méthacrylate de
 méthyle-fumarate
 d'éthyle, 72
copolymère méthacrylate de
 méthyle-stat-
 cyclohexylmaléimide,
 320
copolymères méthacrylate de
 méthyle-stat-N-
 cyclohexylmaléimide,
 253, 254, 317
copolymère statistique, 64, 69,
 104, 116, 129, 226, 270
copolymère
 styrène-acrylonitrile, 70
copolymère styrène-anhydride
 maléique, 70, 72
copolymère styrène-bloc-
 butadiène-bloc-styrène,
 227
copolymère
 styrène-butadiène, 70, 71
copolymère styrène-fumarate
 d'éthyle, 72
copolymère
 styrène-méthacrylate de
 méthyle, 70–72, 305
copolymère tribloc, 64, 66,
 115, 227
copolymérisation radicalaire
 par transfert d'atome, 129
cotacticité, 104
couplage scalaire, 95
courbe maîtresse, 208, 250
cristal de taille infinie, 284
cristallisation par étirage, 270
cycloalcane, 38

D

découplage, 237, 278
défaut cristallin, 276, 278
dendrimère, 124

densité d'enchevêtrements, 315
 déplacement chimique, 94
 diade, 100, 141
 diagramme d'états, 192, 296
 diagramme de phases, 163, 166
 diagramme de Zimm, 176, 177
 diffraction des rayons X, 264, 281
 diffusion de la lumière, 172, 173, 175
 diffusion des neutrons, 172, 174, 175, 193
 diffusion des rayons X, 172, 174, 175
 diffusion Rayleigh, 173
 dimensions non perturbées, 187, 193
 diméthacrylate
 d'éthylèneglycol, 74
 distance quadratique
 moyenne, 135, 186
 divinylbenzène, 74
 dynamique brownienne, 179
 dynamique locale, 197
 dynamique moléculaire, 150, 195, 257

E

effet Overhauser, 239
 effet Trommsdorff, 45, 48
 enchaînement queue-à-queue, 40, 97, 103
 enchaînement tête-à-queue, 40
 enchaînement tête-à-tête, 40, 97, 103
 enchevêtrement, 299
 énergie cohésive, 161, 168, 194
 énergie conformationnelle, 139, 279
 équation de Fox, 225
 équation de Gordon-Taylor, 221, 225
 équation de Jenckel-Heusch, 221, 225
 équation de Karasz, 225
 équation VFT, 210
 équation WLF, 207, 209, 213
 équivalence temps-température, 207, 321
 espèce dormante, 109, 113
 étalonnage universel, 188
 état caoutchoutique, 192
 état de contrainte, 199
 état de déformation, 200
 état fondu, 191, 304
 état vitreux, 191
 extrémité de chaîne, 215, 289

F

facteur de glissement, 209, 251
 fonctionnalité, 26, 30, 89
 fusions multiples, 287

G

gonflement, 15, 157

H

hélice, 273, 275, 276
 hétérocycle, 29, 34, 52, 56, 57
 hiérarchie des mouvements
 moléculaires, 321
 hybride organique-inorganique, 126

I

indice de polymolécularité, 86, 90, 91, 93, 114, 115, 187
 interaction rayonnement-matière, 172
 interaction spécifique, 220, 223
 interpénétration des pelotes, 301
 isomère de rotation, 147, 195
 isométrie géométrique, 34, 37, 53, 183, 184
 isotactique, 58, 60, 61, 146, 275

L

lamelle cristalline, 281, 282, 285
 liaison hydrogène, 273, 292
 liaison réelle, 318, 319
 liaison virtuelle, 318, 319
 libration, 151, 180, 181, 196
 loi de Bragg, 264
 loi de Mark-Houwink, 185
 loi d'échelle, 177
 longue période, 286

M

macrocycle, 117, 118
 macrocycle polystyrène, 119, 120, 122
 macrocycle
 poly(vinylalkyléther), 121
 macromonomère, 77, 80, 105
 masse molaire entre
 enchevêtrements, 302, 315

masse molaire moyenne, 178
 masse molaire moyenne en
 masse, 86, 178, 187, 188
 masse molaire moyenne en
 nombre, 86, 114, 115, 171, 178, 187, 188, 290
 mélange de polymères, 222
 mélange de polymères
 incompatibles, 222
 mélange de polymères
 miscibles, 222
 métallocène, 60, 93, 269
 méthode convergente, 119, 121, 125
 méthode de Monte-Carlo, 147, 193
 méthode divergente, 119, 123, 125, 126
 modèle de reptation, 312
 modèle de Rouse, 309
 modélisation dynamique, 196
 modélisation moléculaire, 151, 179, 193, 257
 module de cisaillement, 202, 302
 module de conservation, 203
 module de perte, 203
 module d'Young, 202, 204, 303
 moment dipolaire, 234
 monocristal, 281
 mouvement coopératif, 206, 212
 mouvement segmentaire, 181

N

n-ade, 102, 144
 nombre de liaisons entre
 enchevêtrements, 316
 nombre de liaisons
 équivalentes entre
 enchevêtrements, 317

O

oscillation de cycle, 245, 247

P

paramètre de solubilité, 161, 167, 169
 pelote statistique, 135, 157
 perles expansibles, 49
 phase smectique, 276, 279
 plastifiant, 220
 poids statistique, 147
 point de gel, 32

- polarisation croisée, 237, 278
 polyacétal, 25
 poly(acétate de vinyle), 35, 48, 197, 218, 316, 319
 poly(acrylate de butyle), 218
 poly(acrylate de méthyle), 218, 316, 319
 poly(acrylate d'éthyle), 35
 polyacrylonitrile, 35, 218
 poly(4-alkyl styrène), 219
 poly(α -méthyl styrène), 35, 217, 218
 polyamide, 25
 polyamide aromatique, 65, 134
 polyamide-5,7, 292
 polyamide-6, 29, 30, 36, 273, 274, 292, 316, 318, 319
 polyamide-6,6, 27, 30, 65, 218, 273, 274, 292
 poly(amide-ester), 67, 68
 polybutadiène, 34, 36, 48, 99, 105, 106, 181, 183, 184, 215, 218, 315, 316, 318, 319
 poly(caprolactone), 36
 polycarbonate, 25
 poly(carbonate de bisphénol-A), 27, 218, 224, 242, 243, 255, 315, 316, 318, 319
 poly(carbonate de tétraméthyl-bisphénol-A), 224, 256, 316, 319
 poly(4-chlorométhylstyrène), 127
 polychloroprène, 218
 poly(chlorure de vinyle), 19, 35, 46, 48, 218, 220, 221
 poly(chlorure de vinylidène), 104
 poly(diméthylitaconate), 152
 poly(diméthylsiloxane), 29, 217, 218, 315, 316, 319
 polyester, 25
 polyester insaturé, 66, 82
 polyéther, 25
 polyéthylène, 19, 35, 46, 48, 61, 97, 98, 138, 151, 153, 166, 177, 180, 181, 218, 269, 271, 272, 278, 280, 281, 292, 316, 319
 polyéthylène basse densité, 61, 270, 291
 poly(éthylène glycol), voir poly(oxyde d'éthylène)
 polyéthylène haute densité, 61, 270, 287, 288, 291
 poly(éthylène isophthalate), 292
 poly(éthylène téréphthalate), 19, 27, 218, 243–247, 255, 270, 272, 273, 288, 292, 316, 318, 319
 poly(fluorure de vinyle), 97, 102, 103
 poly(fluorure de vinylidène), 97, 218, 225, 277, 287, 293
 poly(hexaméthylène adipate), 292
 poly(hexaméthylène téréphthalamide), 292
 poly(hexaméthylène téréphthalate), 292
 polyimide, 25, 218
 polyisobutène, 56, 104, 171, 316, 319
 polyisoprène, 37, 48, 53, 80, 151, 152, 180, 182, 196, 218
 polymère en étoile, 119, 216
 polymère hyper-ramifié, 126
 polymère linéaire, 26
 polymère non réticulé, 192, 204
 polymère semi-cristallin, 263
 polymère « vivant », 52, 74
 polymérisabilité, 34, 42
 polymérisation anionique, 40, 51, 74, 91, 118, 120, 121
 polymérisation cationique, 40, 55, 93, 119, 121, 126, 127
 polymérisation en chaîne, 34
 polymérisation en émulsion, 47, 49
 polymérisation en masse, 47
 polymérisation en solution, 47, 48
 polymérisation en suspension, 47, 48
 polymérisation par complexe de coordination, 40, 58, 93
 polymérisation par étapes, 24, 65, 89
 polymérisation radicalaire, 40, 41, 91
 polymérisation radicalaire contrôlée, 109, 118, 122
 polymérisation radicalaire par transfert d'atome, 112, 126
 poly(méthacrylate d'alkyle), 219
 poly(méthacrylate de cyclohexyle), 232, 239, 240
 poly(méthacrylate de dodécyle), 316, 319
 poly(méthacrylate de méthyle), 19, 35, 48, 59, 79, 98, 100–102, 128, 218, 225, 233–237, 240, 253, 254, 304, 307, 308, 315, 316, 319
 poly(méthacrylate d'hexyle), 316, 319
 polymorphisme cristallin, 276, 287
 poly(oxyde de butylène), 36, 38
 poly(oxyde de diméthylphénylène), 143, 144, 218, 292
 poly(oxyde de phénylène), 143, 144
 poly(oxyde de propylène), 36, 218
 poly(oxyde d'éthylène), 36, 54, 80, 218, 269, 292, 293, 316, 319
 poly(paraxylylène), 292
 polypropylène, 19, 35, 59–61, 144–146, 194, 195, 218, 275, 276, 279, 292, 295, 302, 315
 polypropylène-bloc-polyamide-6, 287
 polysiloxane, 25, 208
 polystyrène, 35, 42, 48, 80, 88, 92, 118, 166, 168, 169, 177, 188, 193, 208, 209, 215–218, 224, 248, 302, 304, 315, 316, 319
 polystyrène isotactique, 141
 polystyrène syndiotactique, 141
 poly(tétrafluoroéthylène), 35, 138, 269, 273, 275
 poly(tétrahydrofurane), voir poly(oxyde de butylène)
 polyuréthane, 25, 106
 poly(vinyl méthyl éther), 35
 potentiel chimique, 162, 170, 289
 prépolymère, 76
 prépolymère à terminaisons réactives, 105
 pression osmotique, 157, 170
 production de polymères, 18
 propagation, 39, 111

R

- radical nitroxyle, 110
 ramification, 97, 289
 rapport de réactivité, 69, 73, 116, 129
 rayon de giration, 136, 174, 176, 178, 193
 recuit, 268, 280, 281, 287
 relation d'Arrhenius, 233
 relation entre T_f et T_g , 295
 relaxation β , 233, 240, 252, 254, 255

relaxation γ , 232, 239, 254
 réseau diamant, 137
 réseau époxy-amine, 129, 130, 198, 205, 219, 248, 250–253, 255
 réseau tridimensionnel, 30, 73, 128, 192, 204, 217
 résine époxy-amine, 25
 résine phénolique, 25
 réticulation, 16, 78
 réticulation sous rayonnement, 82
 retournement, 245, 247
 RMN à deux dimensions, 102, 240, 241
 RMN du deutérium, 242, 256
 RMN en solution, 94, 181
 RMN haute résolution dans les solides, 237, 278, 294

S

saut conformationnel, 148, 151, 180, 181
 second coefficient du viriel, 171, 175
 silice, 128
 silsesquioxane, 129, 130
 solution athermique, 158, 159
 solution réelle de petites molécules, 159
 solution réelle de polymère, 161
 solvant Θ , 139, 165, 187
 sphérolite, 282, 283
 Starkweather, 247, 250
 statistique conformationnelle, 135

statistique de Maxwell-Boltzmann, 142, 151, 210
 stéréoisomère, 34
 syndiotactique, 58, 61, 146, 275
 système cristallin, 271, 272

T

tacticité, 58, 98
 tan δ , 203
 taux de cristallinité, 265, 269, 282
 température de fusion, 284
 température de transition vitreuse, 192
 température plafond, 37, 38
 temps de contact, 244, 252
 temps de relaxation
 spin-réseau, 239
 temps de relaxation spin-spin, 239
 terminaison, 39, 42, 55, 111
 terminaison par combinaison, 42, 91
 terminaison par dismutation, 43, 91
 terpolymère, 63
 terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène, 64
 terpolymère éthylène-propène-diène, 82
 théorie de Flory et Fox, 186
 théorie de Flory-Huggins, 162
 théorie de Gibbs et Di Marzio, 210
 traction uniaxiale, 199, 200
 trajectoire, 151, 152, 257–259

transfert, 39, 55
 transfert à l'amorceur, 45
 transfert au monomère, 46
 transfert au polymère, 46, 97
 transfert au solvant, 45, 55
 transfert par
 addition-fragmentation réversible, 112
 transition vitreuse, 192, 197, 267
 transition vitreuse des copolymères, 226
 transition vitreuse des polymères
 semi-cristallins, 293
 trempe, 267, 281
 triade, 100
 triallylcyanurate, 74

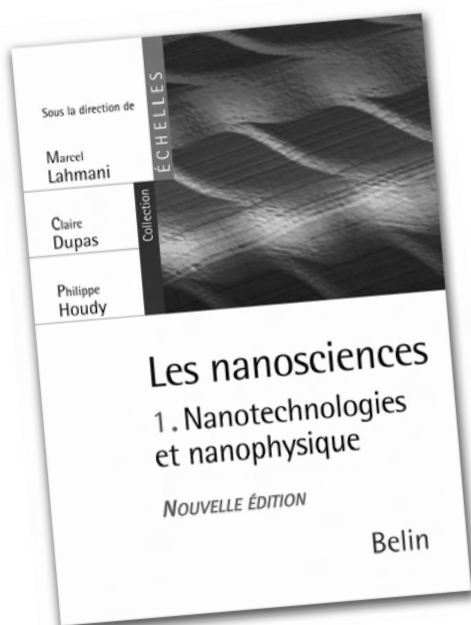
V

viscosité en solution, 182
 viscosité intrinsèque, 185
 viscosité newtonienne, 182, 304, 306
 viscosité réduite, 185
 viscosité relative, 185
 viscosité spécifique, 185
 volume libre dynamique, 212
 volume massique, 197, 211, 213
 vulcanisation, 16, 80

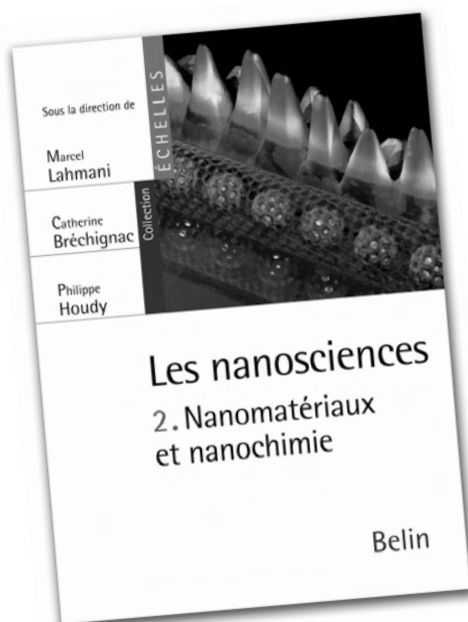
Z

Ziegler-Natta, 60, 93, 269
 zigzag planaire, 271

Dans la même collection



736 p. • 49,50 € • Code 004386



688 p. et un cahier couleur • 49,50 € • Code 003831

► Retrouvez la table des matières
détaillée de ces ouvrages sur :

www.editions-belin.com



Advanced Functionnal Minerals est l'une des Strategic Business Unit du Secteur Chimique de SOLVAY S.A., groupe impliqué dans les secteurs chimique (carbonate de sodium, persels, eau oxygénée...), plastique (synthèse: PVC, polymères spéciaux... et transformation) et pharmaceutique.

L'activité principale de la SBU-AFM est la production de carbonate de calcium précipité (CCP) sous les marques SOCAL® et WINNOFIL®. Les CCP que nous produisons sont essentiellement utilisés comme charges multifonctionnelles dans des domaines comme :

- l'industrie du bâtiment: peintures, mastics, PVC rigides (menuiserie, goulottes électriques, écoulements);
- l'industrie automobile (plastisols pour calage et protection anti-gravillonnaire, mastics pour calage et étanchéité, polymères d'habillage de surfaces);
- la vie quotidienne (papier, encres d'imprimerie, pharmacie, parapharmacie, cosmétiques, alimentaire).

Les CCP sont recherchés pour les avantages qu'ils confèrent :

- soit lors de la mise en œuvre des matériaux (rhéologie);
- soit vis-à-vis des propriétés physiques des matériaux (aspect, propriétés mécaniques);
- soit du fait de leurs grandes surfaces spécifiques et de leurs fonctionnalités via des traitements de surface appropriés (nanocomposites).