

**Chimie**  
**et physico-chimie**  
**des polymères**



Michel Fontanille  
Yves Gnanou

# **Chimie** et **physico-chimie** des **polymères**

**3<sup>e</sup> édition**

DUNOD

Tout le catalogue sur  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)



Illustration de couverture :  
© Grisca Georgiew – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2002, 2005, 2010, 2013

ISBN 978-2-10-058915-9

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

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

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Avant-propos</b>	<b>IX</b>
<b>Chapitre 1 • Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Historique	1
1.2 Quelques définitions	3
1.3 Représentation des polymères	5
1.4 Classification des polymères organiques	6
1.5 Désignation des polymères	8
<b>Chapitre 2 • Cohésion des polymères</b>	<b>13</b>
2.1 Interactions moléculaires (rappels)	13
2.2 Énergie de cohésion des polymères	15
<b>Chapitre 3 • Structure moléculaire des polymères</b>	<b>19</b>
3.1 Topologie et dimensionnalité	19
3.2 Enchaînement des motifs constitutifs (motifs monomères)	21
3.3 Structures configurationnelles	26
3.4 Dispersité et masses molaires moyennes	36
3.5 Réseaux polymères	40
<b>Chapitre 4 • Thermodynamique des systèmes macromoléculaires</b>	<b>47</b>
4.1 Caractères généraux des solutions de polymères	47
4.2 Théorie de Flory-Huggins	48
4.3 Solutions macromoléculaires diluées	61
4.4 Solutions macromoléculaires semi-diluées	72
4.5 Mélanges polymère-polymère	75
<b>Chapitre 5 • Structures conformationnelles et morphologies</b>	<b>81</b>
5.1 Description d'une chaîne polymère désordonnée	81
5.2 Chaînes polymères à conformation régulière	98
5.3 Assemblage des chaînes	107
5.4 Morphologie des systèmes macromoléculaires	111
5.5 Polymères orientés	123

## Table des matières

5.6	Polymères cristaux liquides	126
<b>Chapitre 6 • Mesure des masses molaires et méthodes physiques d'étude des conformations et des morphologies</b>		<b>133</b>
6.1	Méthodes colligatives de mesure des masses molaires	133
6.2	Mesure des masses molaires et de la taille des macromolécules par diffusion du rayonnement	139
6.3	Spectrométrie de masse appliquée aux polymères	164
6.4	Viscosité des solutions diluées – Mesure des masses molaires par viscosimétrie	166
6.5	Application de la chromatographie d'exclusion stérique à l'étude des masses molaires et de leur distribution	175
6.6	Étude des structures conformationnelles régulières – Principe du cliché de fibre	180
6.7	Mesure du taux de cristallinité (c)	182
6.8	Étude des sphérolites	188
6.9	Mesure de l'orientation des chaînes	190
<b>Chapitre 7 • Polymérisations par étapes (polycondensations et polyadditions)</b>		<b>193</b>
7.1	Caractères généraux	193
7.2	Polymérisation des monomères bivalents	196
7.3	Polymérisation des monomères de valence moyenne supérieure à deux – « Point de gel »	202
7.4	Cinétique des polymérisations par étapes	208
7.5	Principales réactions utilisées pour les polymérisations par étapes	209
<b>Chapitre 8 • Polymérisations en chaîne</b>		<b>223</b>
8.1	Caractères généraux	223
8.2	Polymérisabilité	224
8.3	Stéréochimie des polymérisations en chaîne	228
8.4	Polymérisations « vivantes » et polymérisations « contrôlées »	229
8.5	Polymérisation radicalaire	233
8.6	Polymérisation anionique	274
8.7	Polymérisation cationique	290
8.8	Polymérisations par coordination	304
<b>Chapitre 9 • Réactivité et modification chimique des polymères</b>		<b>315</b>
9.1	Caractères généraux des réactions sur les polymères	315
9.2	Influence de l'état macromoléculaire sur la réactivité des polymères	316
9.3	Réactions de pontage	322
9.4	Réactions de dégradation des polymères	324
9.5	Éléments de stabilisation des polymères	332
<b>Chapitre 10 • Synthèse macromoléculaire</b>		<b>335</b>
10.1	Introduction	335

10.2	Fonctionnalisation terminale des chaînes (synthèse de précurseurs réactifs)	335
10.3	Copolymères à blocs et greffés	339
10.4	Les polymères à topologie complexe	345
<b>Chapitre 11 • Propriétés thermomécaniques des polymères</b>		<b>359</b>
11.1	Caractères généraux	359
11.2	La transition vitreuse	361
11.3	Fusion des polymères semi-cristallins	370
11.4	Cristallisation des polymères cristallisables	373
<b>Chapitre 12 • Propriétés mécaniques générales des polymères</b>		<b>381</b>
12.1	Origine de l'élasticité dans les polymères	381
12.2	Comportement élastique des élastomères	385
12.3	Viscoélasticité des polymères	391
12.4	Propriétés mécaniques à grandes déformations	406
<b>Chapitre 13 • Rhéologie, élaboration et mise en forme des polymères</b>		<b>415</b>
13.1	Dynamique des polymères à l'état fondu	415
13.2	Élaboration des matériaux polymères	424
13.3	Principales techniques de mise en forme des matériaux polymères	430
<b>Chapitre 14 • Polymères naturels et polymères artificiels</b>		<b>439</b>
14.1	Le caoutchouc naturel et ses analogues	439
14.2	Les polysaccharides et leurs dérivés	442
14.3	La lignine	449
14.4	Les matériaux protéiques	451
<b>Chapitre 15 • Polymères synthétiques monodimensionnels</b>		<b>457</b>
15.1	Les polyoléfines	457
15.2	Les poly(diènes conjugués)	465
15.3	Les polymères vinyliques et assimilés	472
15.4	Polyéthers aliphatiques et analogues	494
15.5	Les Polycondensats linéaires	497
<b>Chapitre 16 • Polymères synthétiques tridimensionnels</b>		<b>521</b>
16.1	Polyesters saturés (résines glyptal)	521
16.2	Polyesters insaturés (UP)	523
16.3	Phénoplastes (PF)	525
16.4	Aminoplastes	528
16.5	Polyuréthanes (PUR)	531
16.6	Polyépoxydes (EP)	532
16.7	Polysiloxanes (silicones tridimensionnels) (SI)	538

## Table des matières

<b>Chapitre 17 · Polymères conducteurs</b>	<b>543</b>
17.1 Les polymères conducteurs ioniques	543
17.2 Les polymères conducteurs électroniques	546
<b>Index</b>	<b>559</b>



# AVANT-PROPOS

Cet ouvrage, publié dans sa troisième édition, s'adresse aux étudiants des second et troisième cycles des universités, aux élèves ingénieurs ainsi qu'aux chercheurs dont les travaux font appel aux notions de base de la science des polymères.

Il se concentre sur les concepts fondamentaux de la science des polymères et est construit autour de trois idées-forces.

Il insiste, en premier lieu, sur les exigences de sélectivité qu'impose la synthèse d'un polymère, tant pour la chimio- que la régio- ou la stéréosélectivité du mécanisme de croissance des chaînes macromoléculaires. La spécificité de l'acte réactionnel – de multiple – fois répété ; d'addition d'une unité monomère, conditionne en effet la taille du polymère formé, sa régularité, sa tacticité et donc ses propriétés macroscopiques. Par comparaison, la Nature commet un taux d'erreur qui peut être cent, mille, dix mille fois inférieur à celui des polymères de synthèse dans ceux – parfois extrêmement complexes – qu'elle produit (protéines, ARN, ADN, etc.) et utilise. C'est dire la marge de progrès du polymériste et le chemin qui lui reste à parcourir avant de parvenir à des exigences de sélectivité comparables.

La seconde idée-force tient à la nature ambivalente des polymères, tout à la fois visqueux *et* élastiques. Par essence, un polymère ne saurait se comporter comme un matériau purement élastique (à l'instar d'un métal) ou encore comme un fluide visqueux idéal. Selon la température et la pression considérées, selon, bien entendu, la nature chimique du polymère (sa masse molaire en particulier) et, surtout, la durée ou la fréquence de la sollicitation, c'est plutôt la composante élastique ou visqueuse qui va dominer.

La troisième caractéristique propre aux polymères est l'extraordinaire variété d'organisations que peuvent adopter un ensemble de chaînes macromoléculaires réunies dans un échantillon macroscopique. Depuis les cas presque idéaux des polymères semi-cristallins où l'ordre propre à la maille élémentaire se propage à plus longue distance par la formation de lamelles pour aboutir aux entités tridimensionnelles que sont les sphérolites, jusqu'à l'autre extrême où l'on trouve les polymères totalement désordonnés et donc amorphes, il existe nombre de situations intermédiaires entre cristal et liquide donnant des organisations mésomorphes. À ce titre, les polymères entrent tout à fait dans la catégorie des matériaux supramoléculaires.

Les trois idées-forces que nous venons d'évoquer expliquent la part importante accordée, dans cet ouvrage, tant à la synthèse des polymères qu'aux structures conformationnelles et morphologiques ou aux propriétés mécaniques des polymères à l'état solide.

Les polymères en solution occupent également une place significative non pas tant par l'importance de leurs applications qu'en raison de leur charge cognitive et de leur caractère emblématique : c'est de l'étude des solutions de polymères qu'est née la notion de pelote statistique, que leur taille et leur forme ont pu être, pour la première fois, déterminées. L'état fondu et les paramètres rhéologiques qui s'y rapportent (viscosité, modules, complaisance, etc.) sont abordés en introduction de la partie consacrée à la mise en forme, assurant ainsi une sorte de continuum depuis les aspects moléculaires jusqu'aux grands procédés de transformation des polymères. Enfin, une série de monographies sur les grands polymères industriels, destinées à

renseigner le lecteur sur leurs caractéristiques de base ainsi que sur leurs procédés de fabrication et leurs principales utilisations, complètent ce panorama.

Les concepts de la chimie et de la physique des polymères dont fait état cet ouvrage, ont notamment été couronnés par l'attribution de cinq prix Nobel : H. Staudinger (1953), K. Ziegler et G. Natta (1963), P.-J. Flory (1974), P.-G. de Gennes (1991). Leur impact sur la vie quotidienne est considérable même si le grand public ne le conçoit qu'à travers le prisme réducteur des polymères « de commodité ». L'attribution, en 2000, du Prix Nobel de Chimie à A.-G. McDiarmid, H. Shirakawa et A.-J. Heeger, puis à Y. Chauvin, R.-H. Grubbs et R.-R. Schrock en 2005, marque une nouvelle ère : celle de l'avènement désormais irréversible des polymères dans les matériaux à fonctions nobles, c'est-à-dire destinés aux applications électroniques, optiques, biomédicales, etc. Cette ère, peut-on espérer, suscitera une perception plus positive du grand public à l'égard des polymères.

Nous sommes conscients que certains lecteurs ne trouveront pas toujours les informations détaillées qui leur auraient été nécessaires, en particulier s'agissant des applications ; ils auront la ressource de s'adresser à la série des dix-sept volumes édités par la commission « Enseignement » du *Groupe Français d'Études et d'Applications des polymères* (GFP), ou bien de se tourner vers les livres ou mises au point dont les références sont données à la fin de chaque chapitre. En effet, nous avons préféré une bibliographie générale donnant la référence d'ouvrages publiés par des auteurs reconnus, plutôt que des publications primaires plus difficiles à exploiter par des non-spécialistes, même si cela est injuste pour leurs auteurs.

D'un point de vue pratique – et toujours dans un souci didactique – nous avons utilisé plusieurs manières de représenter les polymères, considérant que toutes sont couramment employées dans la littérature scientifique et doivent donc être familières au lecteur de publications primaires. Nous avons aussi introduit, dans le texte, quelques *appendices* qui nous ont permis d'aller plus avant dans certains concepts bien que ces développements ne soient pas indispensables à la compréhension des autres notions abordées. Dans le même ordre d'idées, des *remarques* ont été insérées qui ont pour objet d'attirer l'attention du lecteur sur certains points délicats ou controversés. Lorsque cela a été nécessaire, nous avons numéroté les équations, cette numérotation n'étant valable qu'à l'intérieur d'un même chapitre. Enfin, il nous a paru souhaitable de terminer cet ouvrage par un ensemble de monographies ; nous avons dû faire un choix difficile dans la multitude d'informations disponibles, ne retenant que celles permettant au lecteur de se faire une opinion sur l'importance relative des différentes familles.

Cet ouvrage a été écrit avec le souci permanent de l'emploi d'une terminologie aussi rigoureuse que possible (malgré quelques dérogations qui sont justifiées dans le texte), en accord avec les règles et définitions issues des travaux de la commission « Enseignement » du GFP.

Nous avons conscience de l'impossibilité d'éviter toute erreur, faute, omission, maladresse... et nous demandons à tous ceux qui relèveront de telles imperfections de nous les signaler ; nous serons réceptifs à leurs remarques et commentaires et, par avance, nous les remercions pour leur aide constructive.

Michel Fontanille, Yves Gnanou

[fontani@enscbp.fr](mailto:fontani@enscbp.fr)  
[gnanou@enscbp.fr](mailto:gnanou@enscbp.fr)

Les auteurs remercient Pierre Beaujuge, Éric Cloutet, Georges Hadziioannou et Daniel Taton pour leur aide à la réalisation de cette nouvelle édition.

# INTRODUCTION

# 1

## 1.1 HISTORIQUE

Le terme de polymère est très ancien puisque, dès 1866, Berthelot mentionnait que « *le styrolène* (aujourd'hui appelé styrène), *chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux* ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de H. Staudinger (prix Nobel 1953), pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée.

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

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

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

Quelques noms de chercheurs, retenus par les jurés du prix Nobel, sont restés célèbres : outre Staudinger, on peut citer Ziegler et Natta, Flory ainsi que McDiarmid, Shirakawa, Heeger et enfin, très récemment, Chauvin, Grubbs et Schrock. Les Français ne peuvent pas ignorer le patronyme du physicien Pierre-Gilles de Gennes, dont les polymères n'ont pas été le seul centre d'intérêt mais dont une partie de la notoriété est due aux travaux qu'il a réalisés dans ce domaine. Très nombreux sont les chercheurs dont le nom n'est connu que des seuls spécialistes

mais qui ont apporté leur pierre à l'édifice de la science des polymères. Celle-ci est fortement soutenue par l'industrie car l'importance économique de ces matériaux est telle qu'elle surpasse celle de tous les autres secteurs de l'industrie chimique. Les polymères sont partout ; ils sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et il n'est plus question de les ignorer. Avec l'amélioration de leurs propriétés, ils ont perdu leur mauvaise réputation et, plus que jamais, on peut dire : « *Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications* ».

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

**Tableau 1.1 – Grandes dates de l'histoire des polymères**

1838 : A. Payen réussit à extraire du bois un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ auquel il donne le nom de cellulose.
1844 : C. Goodyear met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846 : C. Schonbein obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.
1866 : M. Berthelot découvre que « le styrolène, chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».
1883 : H. de Chardonnet obtient une « soie artificielle » par filage d'un collodion à base de nitrocellulose.
1907 : A. Hofmann réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
1910 : L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formo-phénoliques sont produits sous le nom de « bakélite ».
1919 : H. Staudinger (Prix Nobel 1953) introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1925 : Th. Svedberg apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928 : K. Meyer et H. Mark relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
1933 : E. Fawcett et R. Gibson, ingénieurs de ICI (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938 : W. Carothers (Du Pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylons »).
1942 : P. Flory (Prix Nobel 1974) et M. Huggins proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1943 : O. Bayer synthétise les premiers polyuréthanes.
1947 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.

1953 : F. Crick et J. Watson (tous deux Prix Nobel de Médecine 1962) identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie aux rayons X.
1953 : K. Ziegler (Prix Nobel 1963) découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954 : G. Natta (Prix Nobel 1963) obtient et identifie le polypropène isotactique.
1955 : M. Williams, R. Landel et J. Ferry proposent une relation (équation WLF) entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse.
1956 : M. Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes », à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
1957 : A. Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959 : J. Moore met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.
1970-1980 : P.-G. de Gennes (Prix Nobel 1974) formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu.
1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.
1980 : W. Kaminsky et H. Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.
1982 : Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée par O. Webster, découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le départ à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1982 : T. Otsu introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires. Cette notion sera appliquée par E. Rizzardo et D. Solomon (1985) puis par M. George (1992), à la polymérisation contrôlée du styrène.
1986 : D. Tomalia réalise la synthèse des premiers dendrimères.
1992 : D. Tirrell synthétise le premier polymère parfaitement isomoléculaire par ingénierie génétique.
1994 : M. Sawamoto et K. Matyjaszewski mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
2000 : Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. McDiarmid sont récompensés par le Prix Nobel de Chimie.
2005 : Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock reçoivent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application à la préparation de nouveaux polymères.

## 1.2 QUELQUES DÉFINITIONS

Qu'appelle-t-on *polymère* ? Plusieurs réponses peuvent être fournies mais, pour l'instant, seule l'une d'elles est donnée. La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille,

issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'*unités répétitives* plus communément appelées *unités* (ou *motifs*) *monomères*. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples ; il en résulte, pour le polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux.

Il n'est pas possible de définir avec précision le passage de l'état simple à l'état macromoléculaire ; en effet, selon la propriété considérée, l'état macromoléculaire exerce son effet pour une masse molaire plus ou moins élevée. Pour fixer les idées, l'ordre de grandeur des masses molaires de la plupart des polymères linéaires produits industriellement est de  $\sim 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Remarques

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

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

### Remarque

Le symbole recommandé par l'IUPAC pour désigner le nombre moyen d'unités monomères est  $\bar{x}$ , DP étant l'abréviation de *degré de polymérisation*.

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

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

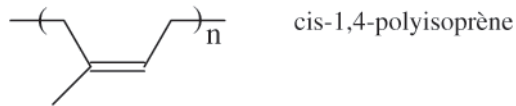
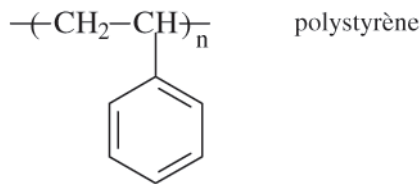
### Remarque

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

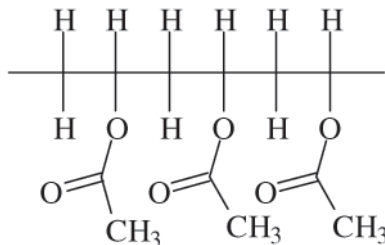
## 1.3 REPRÉSENTATION DES POLYMÈRES

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

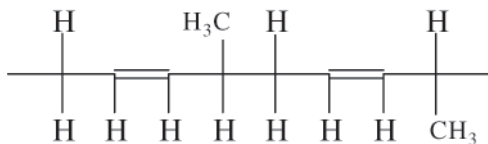
Lorsque la structure chimique du composé macromoléculaire est concernée, la chaîne est figurée par l'unité monomère mise entre parenthèses et affectée de l'indice  $n$ , lequel correspond au degré de polymérisation ; cette représentation revient à négliger les extrémités des chaînes, obligatoirement différentes, ainsi que les éventuelles imperfections de la structure moléculaire des enchaînements (voir § 3.2). Les trois exemples suivants utilisent les conventions habituelles de la chimie organique :



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

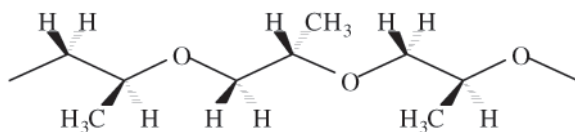


**Séquence de trois unités successives (triade) de poly(acétate de vinyle) présentant la même configuration.**



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

La méthode de représentation ci-dessus est d'une utilisation plus aisée que celle mettant en œuvre les principes établis par Cram, dont un exemple est cependant donné ci-après :



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

## 1.4 CLASSIFICATION DES POLYMÈRES ORGANIQUES

### 1.4.1 Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

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

### 1.4.2 Selon leur domaine d'application

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

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



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

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

### 1.4.3 Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- celle des polymères **linéaires** (ou **monodimensionnels**), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1.1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme *dispersité*<sup>1</sup> ;

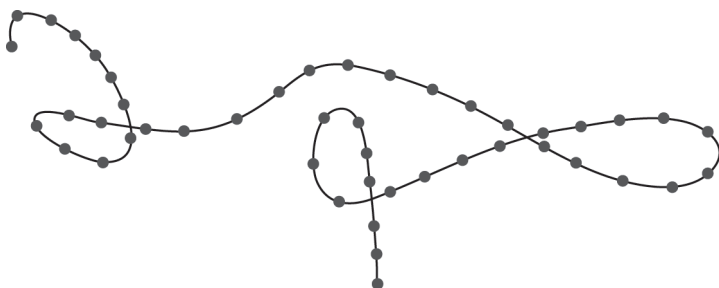


Figure 1.1 - Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

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

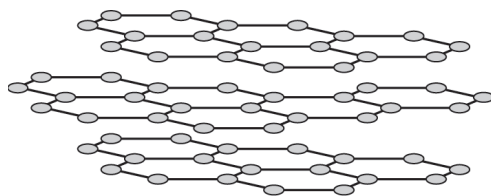


Figure 1.2 - Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.

- celle des polymères **tridimensionnels** naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent aussi être obtenus par la **réticulation** (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou

1. Terme récemment proposé par la commission de nomenclature de l'IUPAC.

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

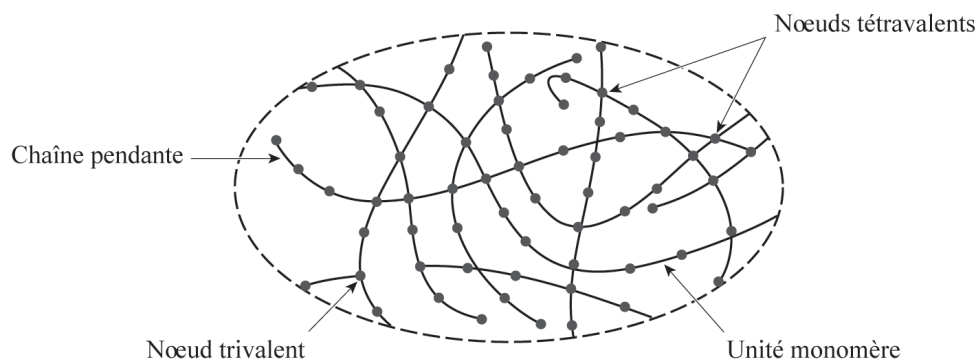


Figure 1.3 - Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

Cette dernière classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par leur *dimensionnalité*. Pour bien le souligner, les monographies des familles des polymères synthétiques correspondants, seront présentées dans deux chapitres différents.

### Remarque

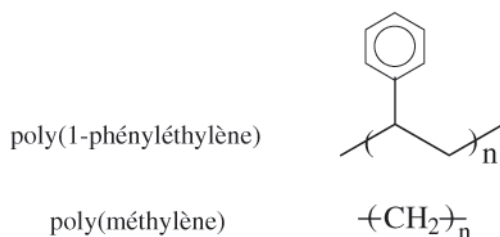
Indépendamment de leur dimensionnalité ou de leur topologie, les polymères synthétiques peuvent être séparés, selon leur structure moléculaire, en homopolymères et en copolymères (voir § 3.2).

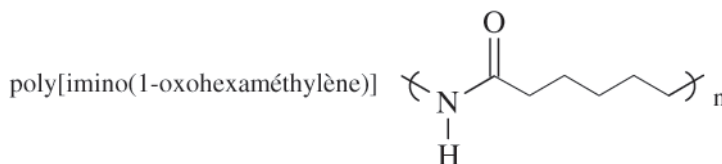
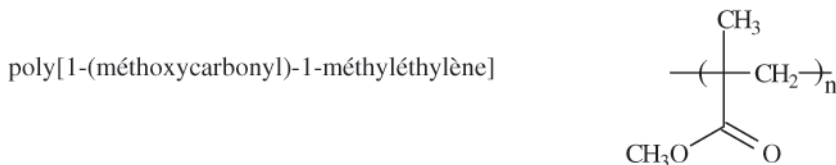
## 1.5 DÉSIGNATION DES POLYMÈRES

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

### 1.5.1 Nomenclature officielle

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

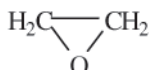




Cette méthode est fondée sur la structure du polymère, quelle que soit la voie suivie pour l'obtenir.

### 1.5.2 Désignation selon le type de polymérisation

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

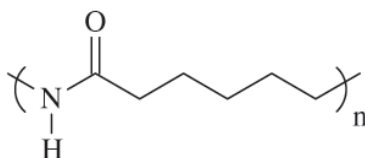


Le polyéthylène  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$  est obtenu par polymérisation de l'éthylène  $\text{H}_2\text{C=CH}_2$  (qui devrait être appelé *éthène*). Le polypropylène et le poly(chlorure de vinyle) résultent respectivement de la polymérisation du propylène (*propène*) et du chlorure de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



#### Remarques

- Lorsque le nom du monomère est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de « poly ».
- Un même polymère peut avoir plusieurs noms s'il existe plusieurs méthodes pour le synthétiser. Ainsi, le polyamide ci-dessous,



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

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

### 1.5.3 Désignation par sigles

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

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

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

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

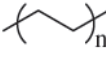
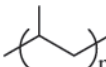
#### Remarques

a) Les sigles NR et BR, qui désignent respectivement le polyisoprène naturel et le polybutadiène, correspondent respectivement à l'abréviation de *natural rubber* (caoutchouc naturel) et à celle de *butadiene rubber* (caoutchouc de butadiène).

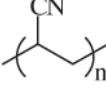
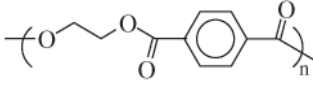
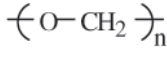
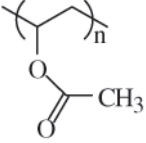
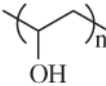
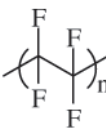
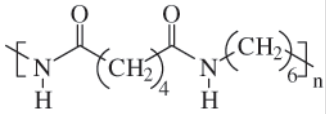
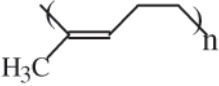
b) En général, les chaînes des polydiènes synthétiques contiennent des proportions variables de motifs de type 1,2 et 1,4 et 3,4.

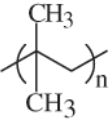
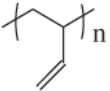
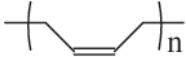
c) Les désignations des polymères autres que les homopolymères linéaires font l'objet de règles particulières. Certaines d'entre elles seront données au moment de la présentation de la structure correspondante.

Tableau 1.2 - Désignations de quelques polymères de base.

Structure de l'unité monomère	Désignation IUPAC	Désignation courante	Sigle
	poly(méthylène)	polyéthylène	PE
	poly(1-méthyléthylène)	polypropylène	PP

## 1.5 Désignation des polymères

Structure de l'unité monomère	Désignation IUPAC	Désignation courante	Sigle
	poly(1-cyanoéthylène)	polyacrylonitrile	PAN
	poly(oxyéthylène oxytéréphtaloyle)	poly(téréphtalate d'éthylène)	PET
	poly(oxyméthylène)	polyformaldéhyde	POM
	poly(1-acétoxyéthylène)	poly(acétate de vinyle)	PVAc
	poly(1-hydroxyéthylène)	poly(alcool vinylique)	PVAI
	poly(difluorométhylène)	polytétrafluoroéthylène	PTFE
	poly[imino(1,6-dioxohexa méthylène)iminohexaméthylène]	polyhexaméthylène adipamide	PA-6,6
	poly(1-méthylbut-1-énylène)	1,4- cis-polyisoprène	NR

Structure de l'unité monomère	Désignation IUPAC	Désignation courante	Sigle
	poly(1,1-diméthyléthylène)	polyisobutène	PIB
	poly(1-vinyléthylène)	1,2-polybutadiène	BR
	poly(buténylène)	1,4-cis-polybutadiène	BR

### Bibliographie

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

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

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

Encyclopédie de référence en science des polymères :

<http://www.sciencedirect.com/science/referenceworks/9780080878621>.

# COHÉSION DES POLYMÈRES

# 2

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

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

## 2.1 INTERACTIONS MOLÉCULAIRES (RAPPELS)

Trois types d'interactions peuvent servir pour donner de la cohésion aux polymères.

### 2.1.1 Interactions de van der Waals

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

$$\epsilon_K = -(2\mu^4/3RT)r^{-6}$$

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

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels les poly(acrylates d'alkyle), les esters cellulosiques, etc. L'énergie de cohésion correspondante varie de ~0,5 à 3 kJ.mol<sup>-1</sup>. La figure 2.1 schématise une telle interaction dans un polyester :

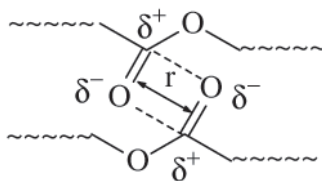


Figure 2.1 - Interaction de Keesom dans un polyester linéaire.

Les *forces de Debye* (ou *forces d'induction*) correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin :

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

$\alpha$  étant la polarisabilité du groupement moléculaire polarisable. L'énergie de cohésion correspondante varie de 0,02 à 0,5 kJ mol<sup>-1</sup>. La figure 2.2 donne un exemple d'une telle interaction.

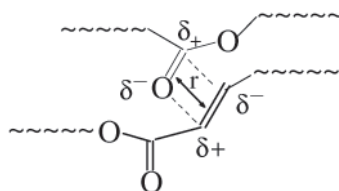


Figure 2.2 - Interaction de Debye dans un polyester insaturé.

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

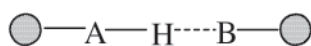
$$\epsilon_L = -3/2[\alpha_1\alpha_2I_1I_2/(I_1 + I_2)]r^{-6}$$

relation dans laquelle  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  représentent les polarisabilités des groupements interactifs,  $I_1$  et  $I_2$  les énergies d'ionisation correspondantes. Ces forces sont plus énergétiques que les précédentes (0,5 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>) et interviennent dans tous les composés, en particulier ceux qui ne possèdent pas de groupements polaires (polyéthylène, polybutadiène...).

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

### 2.1.2 Liaisons hydrogène

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



(A et B sont des éléments fortement électronégatifs)

Quelle qu'en soit l'origine, ces liaisons H représentent une énergie qui peut varier de 5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, valeur élevée trouvant sa cause dans la forte polarité des liaisons mises en jeu et la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet son rapprochement des groupes interactifs. Les liaisons H induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères qui les contiennent. De telles interactions se développent dans les protéines et le chimiste a copié la nature lorsqu'il a synthétisé les polyamides (figure 2.3). L'existence de ces liaisons H permet aussi d'expliquer la grande ténacité des fibres à base de cellulose ainsi que leur hydrophilie élevée malgré leur insolubilité dans l'eau.



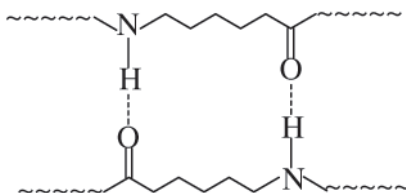


Figure 2.3 - Liaisons hydrogène dans le polycaprolactame (PA-6).

### 2.1.3 Liaisons ioniques

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

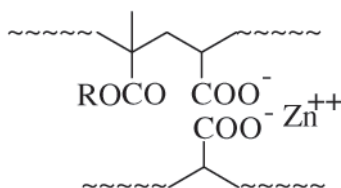


Figure 2.4 - Liaisons ioniques dans un copolymère (méth)acrylique portant des groupements carboxylate de zinc.

## 2.2 ÉNERGIE DE COHÉSION DES POLYMÈRES

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

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

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

RT correspondant au travail des forces de pression.

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

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

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

ou bien encore par le paramètre de solubilité  $\delta$  (théorie de Hildebrand) :

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

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

Si on admet que l'énergie de cohésion est une grandeur additive,  $E_{co}$  est égale à la somme des contributions des différents groupements constitutifs du motif monomère. Connaissant l'énergie de cohésion due à chaque groupement, il devrait ainsi être possible de calculer  $E_{co}$ . En réalité, on a pu montrer que ce ne sont pas les énergies de cohésion molaires qui sont additives, mais la valeur

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

que l'on appelle *constante d'attraction molaire*. Par exemple,

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

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

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

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

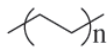
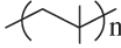
Les composés qui possèdent une faible densité d'énergie cohésive sont utilisables sous forme d'élastomères, à la condition qu'ils soient *vulcanisables* et non-cristallins en absence de contrainte : polyalcadiènes, caoutchoucs EPDM, polyisobutène, polysiloxanes...

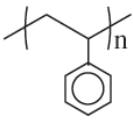
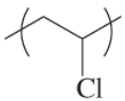
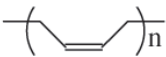
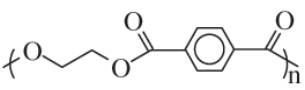
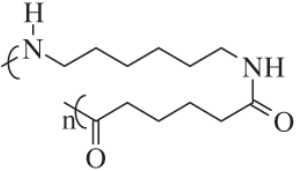
Les matériaux ayant une cohésion un peu supérieure, peuvent être utilisés comme matières plastiques [polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle), poly(chlorure de vinyle)...].

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

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

Tableau 2.1 - Énergie cohésive molaire de quelques grands polymères

Polymère	Formule	V (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\delta_{exp}$ (J <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> )	$E_{co}$ (J.mol <sup>-1</sup> ) (calcul à partir de $\delta$ )	$E_{co}$ (J.mol <sup>-1</sup> ) (calcul à partir de F)
Polyéthylène		33,0	16,5	9 000	8 500
Polyisobutène		66,8	16,3	17 800	18 200

Polymère	Formule	V (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\delta_{\text{exp}}^{1/2}$ (J <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> )	E <sub>co</sub> (J.mol <sup>-1</sup> ) (calcul à partir de $\delta$ )	E <sub>co</sub> (J.mol <sup>-1</sup> ) (calcul à partir de F)
Polystyrène		98,0	18,2	32 000	36 000
Poly(chlorure de vinyle)		45,2	21,3	19 300	17 800
1,4-cis-polybutadiène		60,7	17,1	17 500	17 600
Poly(téréphtalate d'éthylène)		143,2	20,5	62 000	60 500
Poly(hexaméthylène adipamide)		208,3	28,0	161 000	150 000

### Bibliographie

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



# STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES POLYMÈRES

## 3

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

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

### 3.1 TOPOLOGIE ET DIMENSIONNALITÉ

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

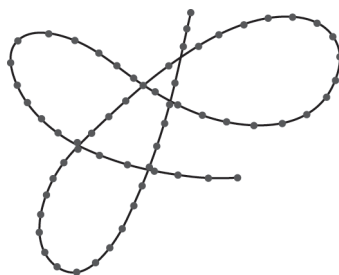
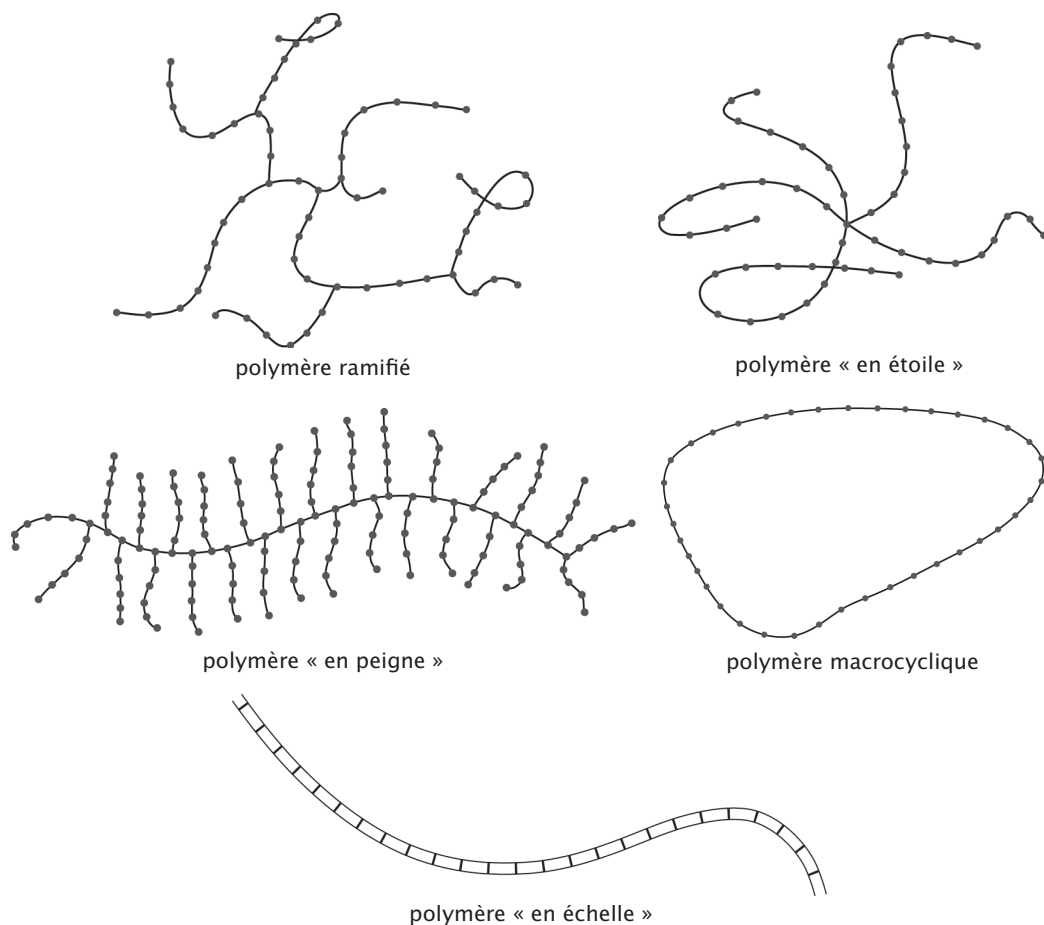


Figure 3.1 – Structure vermiculaire d'un polymère linéaire.

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



**Figure 3.2 - Représentation schématique de différentes architectures macromoléculaires.**

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

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

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