

Glossaire pour la chimie des polymères

Polymère

Substance macromoléculaire dont le nombre de molécules constitutives différentes (monomères) est très petit (quelques unités).

Unité de répétition

Séquence répétée dans un polymère, on dit aussi unité ou motif monomère. Il peut provenir d'une (cas du polyéthylène) ou de plusieurs molécules « élémentaires » (cas des polyesters).

Par exemple dans le polystyrène l'unité de répétition est $\text{CH}_2\text{-CH}\Phi$ avec une liaison simple entre les deux C de la chaîne. Le monomère est lui $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$, nuance !

Homopolymère, copolymère

On utilise ces substantifs selon que le polymère est constitué d'une ou de plusieurs unités de répétition.

Polymère linéaire, ramifié, réticulé

Une chaîne linéaire ne présente pas de branchement, une chaîne ramifiée en présente. Un polymère réticulé présente des ponts entre les chaînes.

Séquence

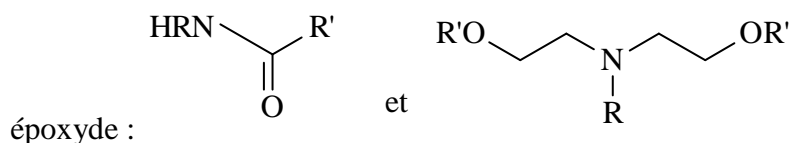
Assemblage dans une chaîne polymère de quelques unités de répétition. On parle de diade, triade, tétrade, pentade...

Oligomère

Chaîne constituée de quelques unités (2 à quelques dizaines). Contrairement aux polymères, leurs propriétés chimiques et physiques dépendent beaucoup de leur degré de polymérisation.

Fonctionnalité

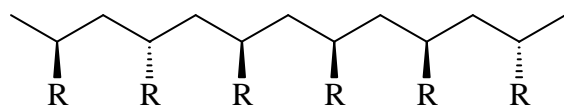
Nombre de liaisons covalentes que peut engendrer un monomère ou un groupe fonctionnel. Un alcène a une fonctionnalité de 2, un trialcool de 3. Une amine primaire a une fonctionnalité de 1 vis à vis d'une fonction trivalente dérivée d'acide et une fonctionnalité de 2 vis à vis d'un



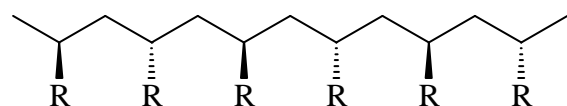
Tacticité

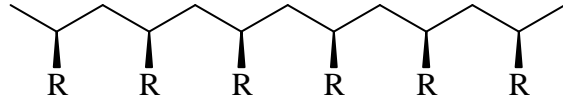
La tacticité définit l'existence d'une **régularité configurationnelle relative** au niveau des carbone asymétriques des unités monomères successives identiques dans une chaîne macromoléculaire.

Une distribution aléatoire est dite atactique :



Une distribution alternée est dite syndiotactique :





Une distribution régulière est dite isotactique :

Degré de polymérisation

Nombre d'unités de répétition constitutives d'une chaîne polymère.

Degré moyen de polymérisation (en nombre)

Pour un ensemble de macromolécules de degré de polymérisation propre k , le degré moyen est

$$\bar{n} = \frac{\sum_k N_k k}{\sum_k N_k}$$

défini par :

Masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{M} = \frac{\sum_k N_k M_k}{\sum_k N_k}$$

Fraction en masse des chaînes

$$w_k = \frac{N_k M_k}{\sum_k N_k M_k}$$

Masse molaire moyenne en masse

$\bar{M}_w = \sum_{k=1}^{\infty} w_k M_k$, cette définition augmente le poids statistique des chaînes longues.

Indice de polymolécularité

$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}}$. Un polymère isomoléculaire a un indice de 1 (un ensemble de protéines identiques par exemple). Les polymères courants présentent des indices de 1 à 30.

Polymérisation de type Ziegler Natta

Ce sont des procédés en solution dont le centre actif de polymérisation est un complexe métallique. Ces procédés, en constante évolution depuis les années 60, conduisent à des polymères linéaires souvent stéréo réguliers (iso ou syndiotactiques). *Ils ne sont pas au programme.*

Comportement élastomère ou plastique ?

Un polymère déformé qui reprend sa forme initiale est qualifié d'élastomère. Tous les polymères vitreux à $T > T_g$ sont élastomères aux temps courts. Ils ne le sont aux temps longs que si ils sont réticulés.

Les polymères déformables de façons permanentes à chaud sont qualifiés de plastique ou d'élasto-plastique. C'est le cas des polymères vitreux non réticulés à $T > T_g$

Rapport de réactivité r_i

Notion utile dans les copolymérisation en chaîne entre deux monomères différents $M_1 M_2$.

Si k_{ij} est la constante de vitesse de l'acte de propagation du polymère en croissance terminé par M_i sur le monomère M_j on a : $r_1 = k_{11} / k_{12}$ et $r_2 = k_{22} / k_{21}$. des valeurs de r proche de 1 engendrent des copolymères statistiques, des valeurs inférieures à 1 engendrent des polymères

alternés, des valeurs supérieures à 1 entraînent la création de blocs alternés et la copolymérisation est très difficile quand $r_i > 1$ et $r_j < 1$ ou l'inverse.

Longueur de chaîne

Ce terme est employé dans les réactions en chaîne. Il représente le rapport de la vitesse de propagation sur celle d'amorçage. Il peut atteindre 10^5 .

Polymérisation par étape

Autre nom pour la **polycondensation**. C'est ainsi que sont créés, par exemple, les polyesters. En général, lors de la condensation entre deux molécules présentant des fonctions antagonistes (par exemple acide et alcool) il y a élimination d'une petite molécule (souvent de l'eau). Ce n'est pas toujours le cas (par exemple dans l'addition d'un alcool sur un anhydride pour la synthèse des résines glycérophtaliques).

Polymère amorphe, cristallin ou semi-cristallin

Les polymères amorphes (ou **vitreux**) ont une structure complètement désordonnée, le plus souvent en pelote statistique. Les polymères cristallins sont des solides ordonnés à grande distance. Les polymères semi-cristallins présentent des zones cristallisées (cristallites) et des zones amorphes.

Température de transition vitreuse (T_g , g pour glass)

Elle est définie pour les polymères amorphes ou semi-cristallins. C'est la température à partir de laquelle le polymère peut découler. Elle est inférieure à la température de fusion. Les valeurs courantes vont de 30°C à 110°C .

Transition thermodynamique de premier et de second ordre

Si les fonctions thermodynamiques primaires telles la chaleur spécifique, le volume molaire... en fonction de T subissent un saut on parle de transition primaire (exemple fusion, ébullition...). Si elles ne font que changer de pente on parle de transition de second ordre. C'est le cas de la transition vitreuse.

Rhéologie

Étude de la réponse des matériaux vis à vis de diverses contraintes

État caoutchouteux

État déformable réversible.

Fluage

Déformation permanente d'un solide soumis à des contraintes.

Viscoélastique

Comportement **élastique** aux temps courts (déformation réversible quand la contrainte cesse) et visqueux aux temps longs (déformation permanente par écoulement ou reptation des chaînes).

Module d'Young

Soit une éprouvette de section initiale S_0 soumise à une force de traction de module F . La contrainte σ vaut F/S_0 . Elle s'exprime donc en Pa. L'allongement relatif de l'éprouvette : $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ est relié à σ par la loi de **Hooke** : $\sigma = E \varepsilon$ ou E est le module d'Young. E est en Pa. Les valeurs courantes vont du méga à la centaine de giga Pa pour les polymères.