

LC02 : Polymères

Niveau : Lycée (1ère STL/STI2D)

Pré requis :

- Liaisons chimiques
- Groupes fonctionnels
- Représentation des molécules
- Synthèse organique expérimentale

Bibliographie:

[1] MILLOT-LANGET. Physique Chimie, 1re STI2D-1re STL. Nathan technique, 2010

[2] Dunod PC Chimie (ou GRÉCIAS. Chimie, 2e année, PC-PC*. Lavoisier, 2014)

[3]http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user_upload/Physique-chimie/Ressources_RNSTL/Polymeres.pdf

-Plan PH Suet (Plan très différents des autres, intéressant car parle d'autres notions pour les questions éventuelles : À LIRE!)

Introduction

Dans ce chapitre, on garde pour objectif de comprendre le monde qui nous entoure, et ici plus particulièrement les matériaux, conformément au programme. Les polymères représentent une catégorie de matériaux omniprésents dans notre vie de tous les jours: ils correspondent aux plastiques comme le PVC, au Téflon dans vos poêles, aux fibres synthétiques pour des vêtements. On les retrouve aussi dans la nature, dans le bois (cellulose et lignine) par exemple. Dans cette leçon, on va chercher à définir les polymères, puis nous verrons comment est-ce qu'on les fabrique, puis nous nous pencherons sur leurs propriétés qui permettent d'expliquer en quoi ils sont intéressants.

I - Notion de polymères

[1],[3]

1) Polymères et définitions

Un polymère est un ensemble constitué de macromolécules.

Macromolécule : Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée. Elle n'est pas obligatoirement constituée d'un motif répétitif.

En effet, il existe des macromolécules où le motif ne se répète pas, ce ne sont pas des polymères. (Exemple : Dendrimère <https://fr.wikipedia.org/wiki/Dendrim%C3%A8re>)

Exemple : Prenons une molécule classique, la molécule d'eau. On sait que sa masse molaire de l'eau est de 18 g/mol. On compare avec la masse molaire du polystyrène qui est de $2,8 \times 10^5$ g/mol, soit plus de 10 000 fois plus élevée. On peut donc facilement distinguer les simples molécules des macromolécules !

Néanmoins, si tous les polymères sont des macromolécules, l'inverse n'est pas vrai. Les polymères ont une structure bien particulière, que l'on va expliquer à partir de la notion de

monomère : *Un monomère est une molécule qui, par enchaînements successifs avec des molécules identiques ou différentes, donne naissance à un polymère (création de liaisons covalentes).*

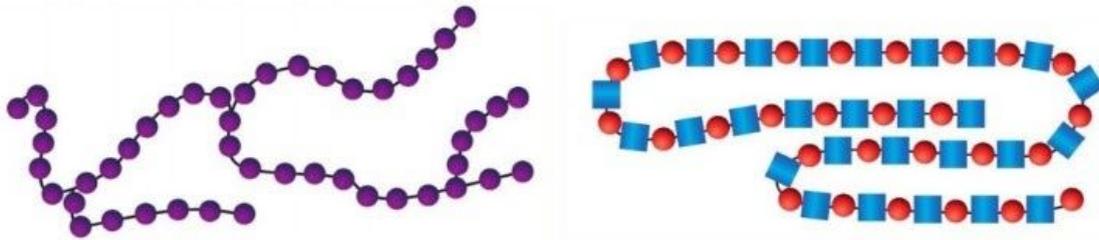


FIGURE 1 – Polymères avec 1 (Polyéthylène) ou 2 monomères (Nylon)

On peut donc définir un polymère de la sorte : *Un polymère est une molécule de masse molaire élevée, engendrée par la répétition d'un motif élémentaire (un ou plusieurs monomères) un grand nombre de fois.*

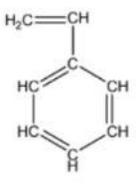
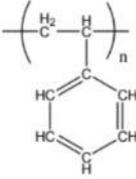
On peut classer les polymères en trois grandes catégories :

- Polymères naturels : ceux qu'on trouve directement dans la nature, formés par les organismes vivants (ex : cellulose du bois, kératine de la laine...)
- Polymères artificiels : obtenus par modification chimique d'un polymère naturel (ex : certains caoutchoucs).
- Polymères synthétiques : Polymères totalement créés par l'être humain (ex : PVC).

2) Unité de répétition et degré de polymérisation

Comme on a un grand nombre de monomères qui se répètent, on a une notation en " $()_n$ ". Le n est un entier qui signifie qu'on a n fois le motif dans notre polymère.

Exemple:

	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage

On remarque dans les deux cas la disparition de la double liaison qui sera expliquée plus tard. On a donc ici une écriture simplifiée du polymère.

→ Donner ODG du nombre de répétition.

Attention, on distingue:

- Les homopolymères: issus d'une seule espèce de monomère (polyéthylène, polystyrène..)
- Les copolymères: issus d'au moins 2 monomères (Nylon 6-6, ABS)

On va revoir ici le calcul de masse molaire, et on va l'appliquer au polymères.

La masse molaire moléculaire est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses molaires atomiques de tous les atomes présents dans la molécule.

On va faire l'exemple d'un polymère que l'on synthétisera tout à l'heure : le Nylon 6-6

Calcul de masse molaire du Nylon:

$n = 1500$ (1500 fois le même motif mais un peu arbitraire)

$$\begin{aligned}M_{\text{nylon}} &= 1500 * M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2) \\ &= 1500 * (12M(\text{C}) + 22M(\text{H}) + 2M(\text{O}) + 2M(\text{N})) \\ &= 339000 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Un autre outil pour décrire les polymères est le degré de polymérisation. Il faut savoir que la polymérisation des monomères ne conduit pas nécessairement à un produit unique : la valeur de "n" n'est pas connue/fixe à priori. On définit un degré de polymérisation DP correspondant à la valeur moyenne du nombre de motif par chaîne:

$$DP = \frac{\text{masse molaire moyenne du polymère}}{\text{masse molaire d'un motif}} = \frac{M}{M_o}$$

→ Réaliser le calcul dans le cas du Nylon.

Hors programme mais cette "distribution" de masse molaire de polymère amène à une description statistique, il existe la masse moléculaire moyenne en nombre et la masse moléculaire moyenne en masse. (Page 954 du Tout en 1 PC de Dunod).

3) Structure des polymères

On sait qu'un polymère résulte de l'association de nombreux monomères. Ces monomères peuvent s'organiser spatialement de plusieurs manières différentes. On note 3 structures polymères différentes influençant leurs propriétés (faire des schémas):

- Linéaire : les monomères sont tous liés les uns après les autres, formant une longue chaîne.
- Ramifié : présence de ramifications
- Réticulé (on parle de réticulation), avec des "boucles", on a des chaînes de polymères reliées entre elles.

La cohésion d'un polymère est dû aux interactions intermoléculaires : Van der Waals et/ou liaison hydrogène (il est possible ionique aussi). La plupart des propriétés des polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à leur cohésion que l'on évoquera en partie III.

(<https://www.dunod.com/sites/default/files/atoms/files/9782100589159/Feuilletage.pdf>)

On a donc ici un autre moyen de classer les polymères. On va maintenant voir comment se

forment nos polymères.

II - Synthèse des polymères

[1][2][3]

1) Polyaddition

Pour la polyaddition, les monomères doivent présenter au moins une liaison multiple (double ou triple) entre deux atomes de carbone. Il n'y a pas de sous produits pour ce type de synthèse.

On peut prendre l'exemple de l'éthène (qu'on a vu plus tôt).

Mécanisme : [Animation téléchargeable sur internet](#) :

<https://www.pedagogie.ac-nantes.fr/physique-chimie/enseigner/ressources-documentaires/polymerisations-126499.kjsp?RH=1309459107744> **Attention** : Description du mécanisme très schématique.

ou réaliser mécanisme avec modèle moléculaire.

[Protocole n°1](#) : synthèse du polystyrène

→ Citer d'autres polymères créés par polyaddition.

2) Polycondensation

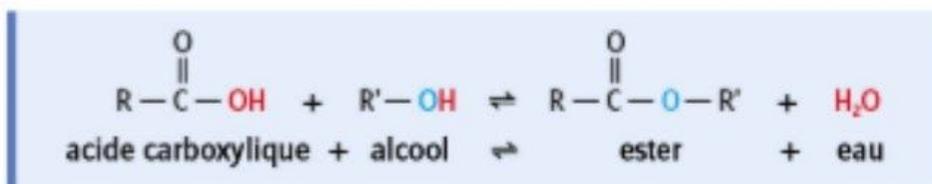
Pour la polycondensation, on a deux réactions typiques à l'origine de la polymérisation.

Dans tous les cas, ces réactions ne nécessitent pas la présence de liaisons multiples carbone-carbone, et on a une petite molécule en sous produit (l'eau dans nos exemples, ça peut être du chlorure d'hydrogène qui est dangereux...).

a) Réaction d'estérification : Synthèse d'un polyester

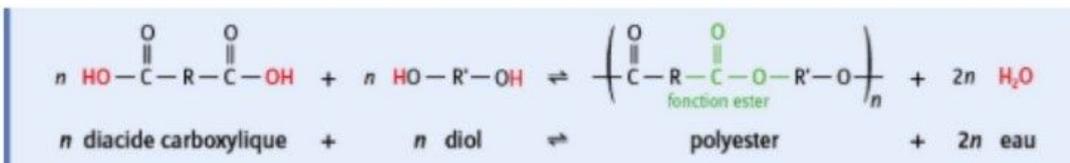
Pour ce type de polymérisation, la réaction en jeu est une estérification :

● Réaction d'estérification



R et R' = chaînes carbonées quelconques

Dans le cas de la formation d'un polyester, on a :

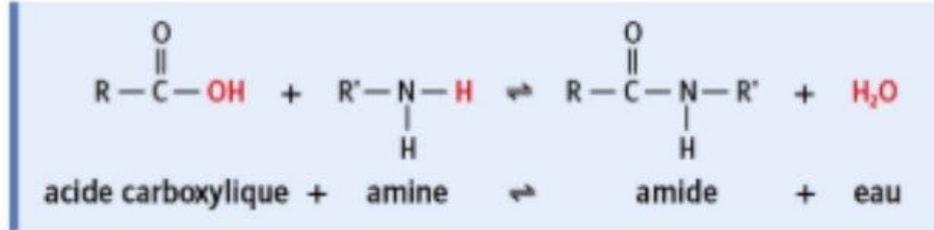


Pour que ça soit plus visuel (et si le temps le permet), on peut aussi utiliser l'animation "poly-esters" dispo dans l'animation montrée précédemment.

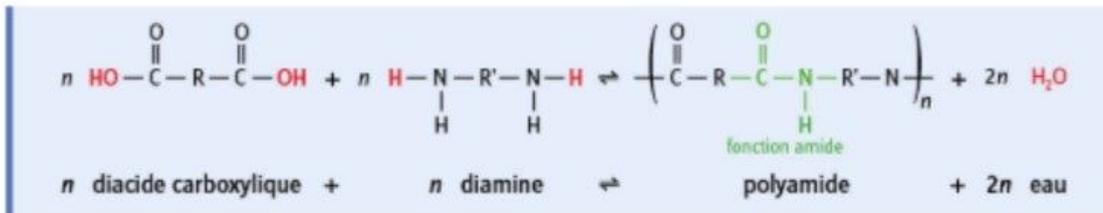
b) Réaction de formation d'un amide : Synthèse d'un polyamide

Pour ce type de polymérisation, la réaction en jeu est :

● **Réaction de formation d'un amide**



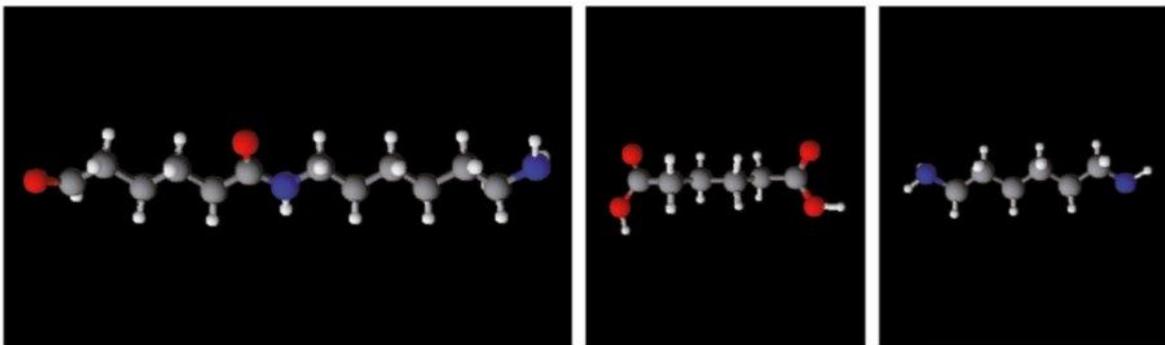
Dans le cas de la formation d'un polyester, on a :



(On peut avoir un dérivé d'acide plutôt qu'un acide (par exemple : OH remplacé par Cl).

C'est ce type de réaction qui a lieu dans le cas la synthèse du Nylon (=polyamide), très utilisé en industrie

textile. On peut présenter les modèles moléculaires de la réaction en jeu :



▲ Motif du Nylon

▲ Acide hexanedioïque

▲ Hexane-1,6-diamine

→ Intéressant je pense de ne montrer que les réactifs en modèle moléculaire, et de faire le motif du nylon en direct. Sinon on peut utiliser l'animation aussi.

Protocole n°2 : synthèse du nylon

On a vu comment fabriquer des polymères, on va maintenant s'intéresser à leurs propriétés qui les rendent si utilisées.

III - Propriétés des polymères

[2]

1) Propriétés thermiques

Dans cette partie, on va s'intéresser aux comportements de certains polymères lorsqu'une variation de température s'opère.

-Thermoplastiques : Si T augmente, ils se ramollissent et deviennent malléables. En se refroidissant, ils se durcissent en conservant la forme donnée à chaud. Ils sont linéaires ou ramifiés. Exemple : polystyrène, nylon

Lorsque les polymères sont froids, les chaînes sont proches grâce aux interactions intermoléculaires (Van Der Waals ou liaisons H si possible) : interactions faibles. La chaleur a pour effet de rompre les interactions, ce qui rend les polymères malléables. En refroidissant, les interactions intermoléculaires reviennent.

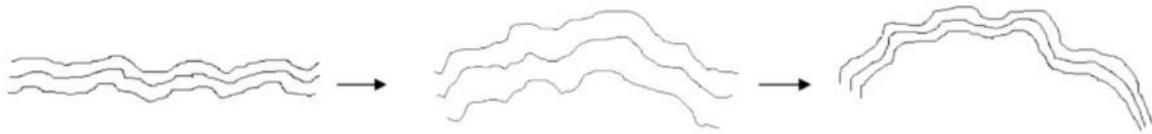


FIGURE 2 – Comportement des thermoplastiques

-Thermodurcissables : Si T augmente, ils se durcissent de manière irréversible, une trop forte température les détruit. Ils sont réticulés. Exemple : Polyuréthane

Avant chauffage, les chaînes ne sont pas reliées entre elles, mais le chauffage entraîne des réactions chimiques qui "réticulent" nos polymères, en créant des liaisons covalentes qui ne se rompent pas avec la chaleur. Les chaînes sont alors reliées entre elles, le matériau est plus dur.

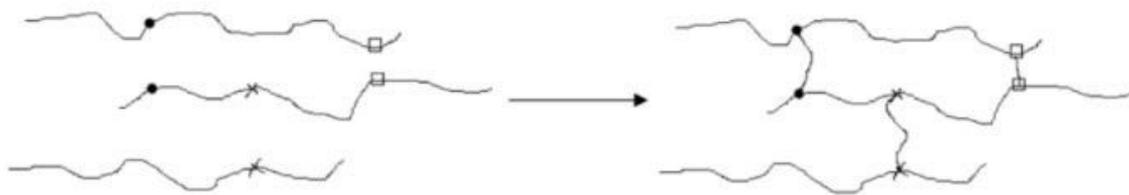


FIGURE 3 – Comportement des thermodurcissables

Hors programme, mais on peut mentionner l'existence d'une température de transition vitreuse (on passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux) →

<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-transition-vitreuse-2895/>

2) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont régies par le type de liaisons intra et inter moléculaires mises en jeu. Ces propriétés peuvent être modifiées par ajout de substances (stabilisant, durcissant...). Les polymères thermodurcissables sont souvent rigides et cassants (comportement que l'on peut qualifier de ductile). Les polymères thermoplastiques quant à eux sont déformables, souples et parfois élastiques.

Selon la force et la présence des liaisons intermoléculaires, il existe deux types de polymères :

-Structures amorphes: faible et peu de liaison, ce qui donne une structure désordonnée. Le polymère est malléable et résistant aux chocs : plastique mous (souvent linéaires ou ramifiés comme les sac poubelle).

-Structures semi-cristallines: forte liaison et plus nombreuses, ce qui donne une structure localement organisée. Le polymère est dur et cassant : plastique durs (souvent réticulés comme PVC rigide pour les canalisations).

Il existe un 3ème type de polymères : les Elastomères, ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. (exemple : Slime que l'on peut faire en TP par exemple).

(Enfin, on a parlé avant du polyéthylène, il faut savoir qu'il est présent dans les sac des poubelles, les bouteilles de shampoing mais aussi dans les canoë-kayak, jouets : 2 propriétés mécaniques totalement différentes, on différencie le polyéthylène haute densité et basse densité : c'est la masse molaire qui varie (basse densité $M = 15000 - 30000$ g/mol et haute densité M beaucoup plus grande) entraînant des propriétés mécaniques opposées.. Le Polyéthylène Basse densité est moins rigide (film plastique, sac poubelle) car plus ramifié et réticulé tandis que le Polyéthylène Haute densité est plus rigide (jouets..)

3) Recyclage

On sait qu'aujourd'hui, pour des raisons écologiques et économiques, le recyclage est nécessaire (valorisation de la matière pour économiser énergies fossiles, stockage des déchets). Il faut savoir que tous les polymères thermoplastiques, qui représentent 80% des plastiques dans le monde, sont tous recyclables ! Il existe différentes méthodes de recyclage:

-Méthode mécanique : par broyage

-Méthode thermique : par brûlage

-Méthode alternative : régénération des monomères (dépolymérisation)

Depuis 1950, l'Homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques, les polymères dégradables sont donc un enjeu du XXIème siècle.

(On peut éventuellement trouver une manip de dépolymérisation du PMMA, mais la leçon est déjà bien complète.)

Conclusion :

Dans cette leçon, nous avons découverts les polymères, leur fabrication (polyaddition et polycondensation), et leurs propriétés, qui expliquent leur utilisation massive. Il sont encore aujourd'hui un enjeu de demain puisque certains permettent le recyclage. Néanmoins, dans cette leçon, nous nous sommes uniquement intéressés aux polymères dans les matériaux. Ils sont néanmoins très présents dans d'autres domaines tel que la biologie (ne serait-ce que l'ADN) ou en médecine (point de sutures biodégradables en acétate de cellulose).

Questions :

-Comment on note un polymère ? Poly-nom du monomère

-Bois : Cellulose → motif sucre et Lignine → motif aromatique (type phénol..)

-Facile de dépolymériser la lignine? On utilise beaucoup le bois pour produire des phénols, mais très difficile à réaliser et loin d'être écologique comme procédé (rendement faible et beaucoup de déchets).

-Comment calculer expérimentalement une masse molaire ? Chromatographie à exclusion stérique: on fait migrer le polymère sur une colonne chromatographique

https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_d%27exclusion_st%C3%A9rique → on peut en parler dans la leçon (ou RMN) : Méthode non destructive du polymère.

-Synthèse polyester: on sait que pour une réaction d'estérification il ya un équilibre (produit $\frac{2}{3}$, réactif restant $\frac{1}{3}$), y'a-t-il un équilibre aussi dans la polymérisation d'estérification? Non équilibre moins marqué, qu'est ce qui entraîne la réaction vers la formation du polymère? On élimine le polymère par précipitation pour déplacer l'équilibre.

-Synthèse du nylon : Pourquoi plus un chlorure d'acyle qu'un acide carboxylique? beaucoup plus réactif et plus facile car il y a une réaction en compétition acide carbox + amine : réaction acide-base → déprotonation de l'acide par l'amine.

-Quel avenir pour les polymères ? Polymère biodégradable

-Quelles sont les grandes voies de synthèses de polymères? voie radicalaire : très utilisé mais donne les polymères les moins régulières (souvent à haute température), voie ionique (cationique ou anionique) → **Connaître les mécanismes en général!**

-Que signifie AIBN? Que signifie azo dans son nom? Azo fait référence à un groupe $R-N=N-R'$

-Quel est l'ordre de grandeur d'une liaison covalente ? Liaison de Van der Waals ? Liaison H ? Liaison covalente 100aine de kJ/mol 150 pm > Liaison hydrogène qqd dizaine kJ/mol et 200 pm > Liaison Van der Waals qqd dizaine kJ/mol.

-Prenons le papier par exemple, de quoi c'est fait ? Cellulose Est-ce que c'est un polymère ? La cellulose est un polymère de glucose.

-Qu'est ce que c'est qu'une protéine ? Protéines est un enchaînement d'acides aminés liée par des liaisons peptidiques. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Prot%C3%A9ine#Biochimie> Est-ce que c'est un polymère ? Oui Quels sont les monomères ? Acide aminé

https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_amin%C3%A9

--Quand on achète un objet en plastique, il y a du plastique qui sent le plastique (le neuf) et d'autre qui ne sente rien. Lequel est de meilleur qualité et pourquoi ? L'odeur du neuf vient plus particulièrement des plastiques et des colles utilisées qui dégagent des composants organiques volatils. C'est ce que l'on appelle les COV, et ils sont responsables de l'odeur que certains aiment tant. Les COV peuvent avoir des effets sur la santé comme des maux de tête, des réactions allergiques, des vomissements. Une exposition à plus long terme pourrait entraîner un cancer.

<https://www.ecohabitation.com/guides/1725/sante-grandes-familles-de-polluants-interieurs/>

-Est-ce que tous les thermoplastiques ont une température de transition vitreuse et une température de fusion ? Non pas forcément une température de fusion, elle est uniquement observée pour des polymères présentant des états semi-cristallins. Si je fais chauffer un solide amorphe, il devient visqueux, est-ce que c'est une température de transition vitreuse ou une température de fusion ? Température de transition vitreuse.

Remarques:

-Ne pas hésiter à donner davantage les écritures des monomères et des polymères associés.

- Ne pas hésiter si il faut à montrer un polymère avec 2 ou 3 motifs pour montrer la fonction qui se répète par exemple dans les polyamides.
- L'écart entre la valeur moyenne de la masse d'un polymère et les masses des polymères est la polydispersion.
- Le Tertbutylcatéchol (synthèse du polystyrène) est un inhibiteur, il empêche la polymérisation du styrène en piégeant les radicaux (il donne un H•).
- L'AIBN (azobisisobutyronitrile) n'est pas un catalyseur puisqu'il n'est pas restitué à la fin. C'est un amorceur de notre polymérisation, qui est radicalaire : https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9risation_radicalaire
- Le toluène sert de solvant, pour que la réaction de formation du polystyrène soit homogène.
- Estérification avec acide carboxylique : réversible, lente et athermique alors qu'avec chlorure d'Acyle : rapides et totales.
- Connaître les formules des espèces que l'on cite : Téflon ((C₂F₄)_n), AIBN (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>), PVC (Polychlorure de vinyle (C₂H₃Cl)_n)
- Polycondensation en milieu acide pour activer le carbonyle.
- Il n'existe pas 2 modes de polymérisation, il y en a 3: une des grande façon de faire des polymère à l'heure actuelle : la méthode ziegler natta (permet d'avoir des polymères plus régulier - pas ramifié- donc plus résistant.) = polimérisation assistée par des métaux de transition https://fr.wikipedia.org/wiki/Catalyse_de_Ziegler-Natta
- Polymère atactique, syndiotactique, isotactique : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Tacticit%C3%A9>

LES PROTOCOLES

Protocole n°1: synthèse du polystyrène

Maréchal + https://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf

C'est une manipulation assez longue (chauffage à reflux pendant 45 min). On peut faire l'isolement et le rendement en live .

D'abord on doit l'extraire car on a que du commercial!

Dans une ampoule à décanter : Styrène commercial + base forte en solution aqueuse
On récupère le styrène pur (au dessus de la phase aqueuse contenant 4-tertbutylcatéchol)

-Base forte : soude à 1 mol/L

-Puis séchage On sèche la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre

Synthèse du polystyrène

On ajoute de

On ajoute de l'éthanol (styrène soluble, polystyrène insoluble)

Ballon+réfrigérant+chauffe ballon

45 min à 105°C. Introduire du toluène à la fin.

Isolement:

Filtration Büchner : on ajoute de l'éthanol (styrène soluble, polystyrène insoluble)

→ Calcul de rendement

Dans un premier temps, il est nécessaire d'extraire le styrène pur du styrène commercial. En

effet, ce dernier contient du 4-tertbutylcatéchol. On ajoute de la soude pour faire la séparation (réaction acide/base), puis on décante. On récupère la phase liquide (plus dense donc en bas) dans un bécher, puis la phase organique contenant le styrène dans un erlen-meyer. On sèche la phase organique avec du $MgSO_4$. Ensuite, pour synthétiser le polystyrène, on met dans un ballon notre styrène pur, et on ajoute l'AIBN. On procède un montage à reflux pendant 45 min. (Remarque : L'AIBN est ici un amorceur radicalaire qui permet la réaction de formation du polystyrène). On introduit du toluène à la fin, comme solvant.

On finit par récupérer le polystyrène par filtration Buchner ; on utilise de l'éthanol car le polystyrène n'est pas soluble mais le styrène si. Calcul de rendement possible ensuite.

-Attention à l'extraction du styrène: A quoi sert le tert butyl de catéchol ? il sert à stabiliser le styrène

En ajoutant une base forte au styrène commercial que se passe-t-il? *le tert butyl de catéchol (acide) réagit avec la base et devient soluble dans la phase aqueuse.*

pK_a (phénol) = 9-10 , pK_a (alcool)=15

Aromatique plus stabilisée, donc quand on ajoute une base forte en solution : Base pour la déprotonation du catéchol (alcool) pour donner un catécolate (ion alcoolate) et dire qu'on a éliminé un ion alcoolate qui est soluble dans l'eau !!

Synthèse styrène : il faudrait sécher le styrène avant de faire le rendement car gorgé d'éthanol (même après buchner)

Protocole n°2 : Synthèse du nylon

Matériel: balance + coupelles (x2) petit cristalliseur baguette en verre éprouvettes 50 mL (x2) erlenmeyers 50 mL (x3) Bechers 50 mL (x2) et 100 mL fil de fer Produits : chlorure de l'acide décanoïque (chlorure de sebacoyl $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$) hexan-1,6-diamine ($C_6H_{16}N_2$) hydroxyde de sodium dichlorométhane phénolphtaléine

Livre : le maréchal 2 ou [2]

Vidéo : synthèse du nylon (port de lunettes + gants)

→ La décrire

On réalise ensuite en live sous la hotte (dégagement de dichlore...) la synthèse du nylon (pas

très compliqué et classique au lycée).

Quand vous avez mélangé les deux réactifs pour la synthèse du nylon, il y a une fumée blanche qui est apparue, qu'est-ce que c'était ?

On peut suivre le protocole présenté dans http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user_upload/Physique-chimie/Ressources_RNSTL/Polymeres.pdf page 8. Dans cette synthèse, les réactifs ne sont pas exactement les mêmes : les chaînes carbonées sont plus

longues et les fonctions OH de l'acide sont remplacée par du chlore, mais le mécanisme reste le même.

Un autre protocole de synthèse du nylon est proposé dans le livre 1ère S12D/STL de Nathan, page

183. En visio, vidéo possible : <https://www.youtube.com/watch?v=xZU3ujzluV8>. Je conseillerais ce dernier protocole car clairement fait pour des lycéens.

Dans tous les cas on a un dégagement de chlorure d'hydrogène, corrosif et toxique : travailler sous hotte avec tout l'équipement de sécurité.

Protocole Slime: cf biblio

http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user_upload/Physique-chimie/Ressources_RNSTL/Polymeres.pdf tout à la fin, ou bien dans le Nathan 1ère STL