LC03 – Polymères.

23 janvier 2018
Bruno Etcheverry & François Nicolas

Citation rigolote.
Auteur amusant.

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Y'enapas.

Bibliographie

- ✍ *1ère STL*, **Nathan** et **Hachette** ⟶ Pour être au point sur le programme de lycée.
- ✍ *Chimie PC-PC**, **Grécias** ⟶ Pour approfondir un peu.
- ✍ *Expérience de chimie organique 2*, **JFLM** ⟶ Nylon 6-10

Prérequis

- ➢ Types de liaisons ;
- ➢ Formules de Lewis et topologique.

Expériences

- Mise en évidence de propriétés thermomécaniques ;
- Synthèse du nylon 6-10 ;
- Synthèse et dissolution d'un polymère biodégradable.

Table des matières

1 Exemple et définitions **2**
1.1 Polyéthylène, polystyrène . . . 2
1.2 Définitions . . . 3

2 Synthèse des polymères **3**
2.1 Polyaddition . . . 3
2.2 Polycondensation . . . 4

3 Des propriétés microscopiques aux propriétés macroscopiques **5**
3.1 Lien structure - propriétés . . . 5
3.2 Aspects environnementaux . . . 6

Introduction

Les polymères regroupent une grande quantité de matériaux : il y a le caoutchouc par exemple, qui est un polymère naturel, mais aussi les plastiques utilisés pour le stockage alimentaire (pots de yaourts, bouteilles d'eau) ou pour le stockage de produits ménagers, et les matériaux utilisés dans l'industrie du textile, avec les bas en nylon par exemple, qui sont tous des exemples de polymères synthétiques. Ce qui est remarquable c'est la grande diversité de leurs propriétés thermomécaniques (exemples avec plastiques sur la paillasse) : un sac de courses est un peu élastique, alors qu'une bouteille de cosmétique est rigide ; certains plastiques sont thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ramollissent sous l'effet de la chaleur (et redurcissent en se refroidissant), et d'autres thermodurcissables, c'est-à-dire qu'ils durcissent ou n'ont aucune réaction particulière en chauffant (figure 1).

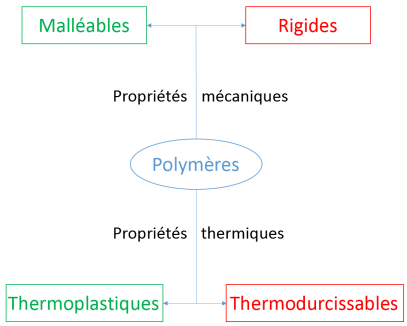

FIGURE 1 – Schéma des propriétés thermomécaniques des polymères.

Dans cette leçon, nous nous attacherons à définir la notion de polymère, avant de discuter de leur synthèse pour finalement nous intéresser à l'origine de leurs propriétés macroscopiques et les aspects environnementaux liés à leur utilisation.

I) Exemple et définitions

I) 1- Polyéthylène, polystyrène

Avant de donner des définitions, nous allons nous intéresser à une rapide étude du polyéthylène. Sa formule de Lewis est représentée figure 2 : c'est un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun deux hydrogènes, succession répétée un grand nombre de fois, ce qui leur donne l'appellation de macromolécule : cet enchaînement peut contenir jusqu'à plusieurs milliers d'atomes de carbone, alors que les molécules habituelles que l'on manipule en chimie organique en contiennent plutôt une dizaine, voire quelques dizaines pour les molécules du vivant.

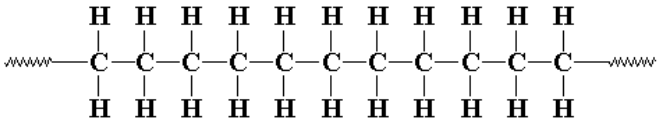

FIGURE 2 – Chaîne carbonée du polyéthylène – Wikipédia

On remarque que cette formule est composée de la répétition d'un certain enchaînement, qui nous permet d'écrire la totalité de la macromolécule par la juxtaposition d'un grand nombre de cette unité : c'est ce que l'on appellera le motif, qui sera défini tout de suite après, et le polymère peut alors s'écrire de la manière suivante (figure 3), avec n le nombre de motif dans la macromolécule. Un autre exemple est celui du polystyrène, qui s'écrira comme suit (figure 4).

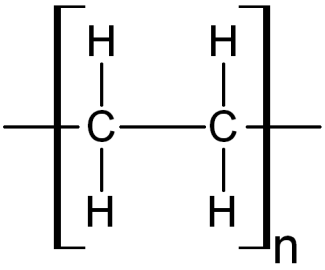

FIGURE 3 – Écriture simplifiée d'une macromolécule de polyéthylène.

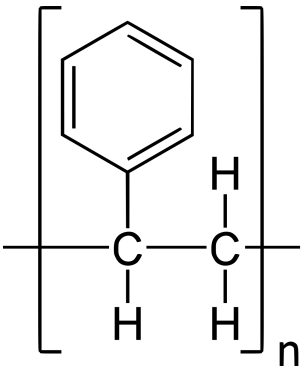

FIGURE 4 – Écriture simplifiée d'une macromolécule de polystyrène.

I) 2- Définitions

Ces propriétés sont en fait le cas de tous les polymères, ce qui nous amène à leur définition :

Définition : polymère
Un polymère est un ensemble de macromolécules, chacune engendrée par un nombre différent mais grand de motifs

C'est bien le cas du polyéthylène comme on l'a explicité en développant un peu sa chaîne. Il faut cependant bien distinguer la nature d'un motif et celle d'une molécule à proprement parler : les motifs sont issus de molécules que l'on appelle monomères. Pour le polyéthylène, le monomère qui engendre la macromolécule est justement l'éthylène (d'où son nom, « poly » venant du grec et signifiant « beaucoup »), dont on a une forme de Lewis figure 5. Ce qui nous amène à la définition d'un motif :

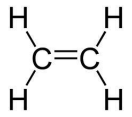

FIGURE 5 – Monomère du polyéthylène.

Définition : motif
Un motif est la plus petite unité consécutive dont la répétition conduit à une macromolécule régulière

Le cas de l'éthylène est en fait un peu particulier, puisque d'après cette définition le motif serait un simple CH_2. Il est en fait commode de le représenter comme on l'a fait pour représenter le monomère dont il est issu, comportant donc deux atomes de carbone.

Un polymère peut également être constitué de plusieurs motifs, donc de plusieurs monomères ; on en verra un exemple dans la deuxième partie. Cependant, dans la définition du polymère, nous avons dit que les macromolécules n'avaient pas le même nombre de motifs, ce que l'on expliquera en s'intéressant à leur synthèse. On définit donc le degré de polymérisation comme suit :

Définition : degré de polymérisation
C'est le nombre moyen de motif dans les macromolécules d'un polymère, qui s'écrit :

$$\mathrm{DP} = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}} \tag{1}$$

Par exemple, le polypropylène, dont la formule est écrite figure 6, a une masse molaire $M_{\text{poly}} \approx 58.8\,\text{kg·mol}^{-1}$, et son motif une masse molaire $M_{\text{motif}} = 6 \times 12.0 + 6 \times 1.0 = 42\,\text{g·mol}^{-1}$, et possède donc un degré de polymérisation $\mathrm{DP_{PP}} = 1400$: en moyenne, les macromolécules du polypropylène contiennent 1400 motifs. Usuellement, une macromolécule contient entre quelques centaines et quelques milliers de motifs.

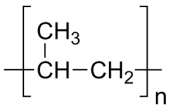

FIGURE 6 – Formule du polypropylène.

Nous venons donc de voir le critère définissant un polymère, et introduit la notion de degré de polymérisation ; nous allons voir comment la synthèse des polymères permet de comprendre la différence du nombre de motifs et leurs propriétés thermomécaniques.

II) Synthèse des polymères

Selon la nature des monomères mis en jeu, on peut distinguer deux types principaux de synthèse : la polyaddition et la polycondensation.

II) 1- Polyaddition

Dans le cas de la polyaddition, ce sont de nombreuses molécules d'un seul type de monomère qui vont s'ajouter à la suite les unes des autres pour former une macromolécule. C'est le cas du polyéthylène, donc la réaction est décrite figure 7. Dans les faits, on commence par amorcer la réactivité d'une molécule ; elle va alors pouvoir s'ajouter à une molécule non transformée tout en recréant un nouveau site réactif en bout de chaîne, ce qu'on appelle la propagation, et qui mène à une macromolécule linéaire. Après un certain nombre d'additions, la chaîne peut finir de croître en rencontrant un autre site réactif amorcé, qui vont réagir l'un avec l'autre pour une étape dite de terminaison, où les deux réactivités s'annulent. La terminaison arrivant de manière aléatoire, on comprend pourquoi la longueur des chaînes l'est aussi. D'une manière générale, plus on amorce de molécules, plus l'on aura de petites chaînes puisque l'on lance l'addition à plein d'endroits différents, alors que si l'on amorce que quelques molécules on aura tendance à avoir de longues chaînes. On peut définir la polyaddition comme suit :

Définition : polyaddition
Une réaction de polyaddition correspond à la réaction d'un type de monomère avec lui-même par croissance linéaire de la chaîne carbonée par réorganisation des liaisons covalentes, sans création d'autres molécules.

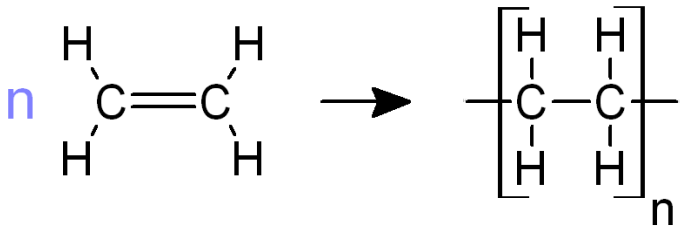

FIGURE 7 – Schéma de synthèse du polyéthylène.

II) 2- Polycondensation

La polycondensation nécessite des réactifs qui sont polyfonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent au moins deux sites réactifs de natures différentes. C'est le cas du nylon-6-10, où l'on fait réagir un dichlorure d'acyle avec une diamine. La synthèse est résumée figure 8.

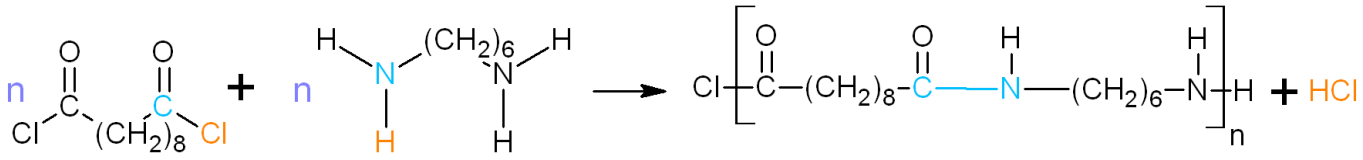

FIGURE 8 – Schéma de la formation du nylon 6-10.

Le premier monomère possède deux sites réactifs de même nature, ce sont des chlorures d'acyle, et comporte 10 atomes de carbone sur sa chaîne principale. Le second monomère présente deux sites amine. Lors de la réaction de l'un sur l'autre, on va avoir création d'une liaison azote-carbone (en bleu clair sur la figure), et chacun de ces atomes va en libérer un (pour respecter la règle de l'octet) : le carbone libère un ion chlorure et l'azote un ion oxonium, ce qui va former de l'acide chlorhydrique dans le milieu (en orange). Ici, les bouts de chaînes restent inchangés, donc la macromolécule garde sa réactivité durant toute la polymérisation. On dit que le polymère est vivant. On peut donc donner une définition de la polycondensation :

Définition : polycondensation
Une réaction de polycondensation correspond à la réaction de molécules par deux sites réactifs de natures différentes, créant une nouvelle liaison avec création de petites molécules.

Dans ce cas, on a formé un polyamide, puisque la liaison d'intérêt qui a été formée ici correspond à une fonction amide. Cette réaction est très rapide et facile à effectuer, et c'est ce qu'on va faire maintenant.

Formation du nylon 6-10

✍ *Chimie Organique 2*, **JFLM** ⏲ 5 minutes

Matériel :

- 2 erlenmeyers de 50 mL pour les deux solutions à faire ;
- 1 moyen bécher de 250 mL où l'on va faire le mélange ;
- 2 éprouvettes pour mesurer les solvants ;
- Soude solide (0.28 g) ;
- Hexan-1-6-diamine (0.8 g) ;
- Chlorure de Sébacoyle (1.7 mL) ;
- Cyclohexane ou dichlorométhane (20 mL) pour solvater le dichlorure.

En préparation, on prépare la solution 1 avec 1.7 mL du dichlorure dans 20 mL de dichlorométhane dans un erlenmeyer (nocif et volatile ! À faire sous hotte. Attention ça traverse le latex. Enfin bon moi j'ai quand même pris tout ça à la main après et j'ai rien senti). Une fois préparée on peut la mettre dans le bécher où se fera la solution. Ensuite, on passe mille ans à gratter l'intérieur du pot de diamine parce que c'est tout collé mais c'est normal, et on dissout les 0.8 g obtenus avec les 0.28 g de soude dans 20 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer (pas besoin d'agitation magnétique, secouer à la main suffit) : c'est la solution 2.

Pendant la présentation, avec beaucoup d'amour, on verse lentement la solution 2 dans le bécher contenant la solution 1, en la faisant couler sur la paroi : la réaction se passe à l'interface, si on met tout malproprement on a de la convection et ça va prendre en masse rapidement. Avec une baguette de verre, on récupère la première couche de l'interface (elle est normalement un peu moche) et en la tirant on régénère l'interface entre les deux composés donc on peut continuer à tirer.

Pour faire ça joliment, je vous conseille de prendre une deuxième baguette en verre pour enrouler le film avec le même mouvement de quand on se tourne les pouces. D'ailleurs j'ai jamais vu quelqu'un se tourner vraiment les pouces. On avait déjà fait une synthèse au préalable en sortant tout le produit, on l'avait rincé à l'eau (le dichlorométhane part bien à l'eau) et fait sécher en l'entourant autour d'un gros bécher pour le montrer le jour J : on peut alors le manipuler avec les mains. J'avais laissé le nylon formé pendant la présentation dans le bécher, mais on peut éventuellement en couper un bout pour le tremper dans un bécher d'eau mis sous la hotte.

↓ *À la lumière de ces types de synthèse, comment peut-on en déduire les propriétés d'un polymère ?*

III) Des propriétés microscopiques aux propriétés macroscopiques

III) 1- Lien structure - propriétés

On connaît déjà les différents types de liaisons susceptibles d'intervenir entre molécules :

- Les liaisons fortes (ce sont les liaisons covalentes), d'énergie $\approx 100\,\mathrm{kJ;mol^{-1}}$;
- Les liaisons faibles, c'est-à-dire les liaisons hydrogène ($\approx 10\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) et les interactions de Van der Waals ($\approx 1\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$).

Les chaînes linéaires ne forment pas beaucoup de liaisons covalentes, les chaînes seront donc reliées entre elles par des liaisons faibles. À l'inverse, un polymère 3D est créé par des liaisons covalentes entre les chaînes, par exemple avec un polymère composé d'au moins un monomère trifonctionnel avec un site réactif au milieu et deux en bouts de chaîne : on peut avoir polycondensation depuis le milieu et avoir réticulation. C'est ce type d'interactions qui donne aux polymères leurs propriétés thermiques : les liaisons faibles étant basses en énergie, un apport de chaleur peut rompre la cohésion des chaînes et leur permettre de se réorganiser, alors que les liaisons covalentes ne vont pas pouvoir se défaire sans détruire la structure du polymère, une fois formés ils ont donc leur forme définitive.

Les propriétés mécaniques viennent d'un arrangement à plus grande échelle. On distingue deux types de structure :

- Amorphe : désorganisé, enchevêtré (comme un plat de spaghettis cuits, ou comme des cheveux bouclés), le polymère est malléable ;
- Semi-cristallin : localement organisé et ordonné (spaghettis à moitié cuits dans l'eau, ou cheveux lisses), le polymère est rigide et cassant.

Un polymère peut très bien être linéaire et semi-cristallin, donc thermoplastique mais rigide. On donne quelques exemples dans le tableau suivant (sur transparent) :

Nom	Structure	Liaisons	Mécanique	Thermique
Polyéthylène	Linéaire, Semi-cristallin	Faibles	Rigide	Thermoplastique
Polyéthylène téréphtalate	Linéaire, Amorphe	Faibles	Malléable	Thermoplastique
Époxyde	3D, Semi-cristallin	Fortes	Cassant	Thermodurcissable
Caoutchouc	3D, Amorphe	Fortes	Élastique	Thermodurcissable

On peut donc créer des polymères aux propriétés thermomécaniques aussi variées que l'on veut, en essayant de contrôler le taux de semi-cristallinité ou la réticulation par exemple.

III) 2- Aspects environnementaux

Cependant, la création de ces polymères coûte en matériaux fossiles : pour 1 kg de PET, il faut 2 kg de pétrole ! Il apparaît donc important de recycler ces polymères. D'après ce que l'on a dit précédemment, on voit que seuls les thermoplastiques sont recyclables, mais ils constituent 80% des polymères donc c'est une bonne nouvelle. Le cycle de vie d'une bouteille en PET va être le suivant :

- Tri sélectif, où l'on met la bouteille dans les fameuses poubelles jaunes ;
- Collecte, les camions poubelle en prennent le contenu pour l'acheminement vers la prochaine étape ;
- Centre de tri, on sépare les différents matériaux en fonction de leur nature (carton, aluminium, PET...) ;
- Centre de régénération : c'est ici que la transformation se fait :
  - On commence par laver les bouteilles, pour éliminer tout résidu de nourriture par exemple ;
  - On broie ensuite les bouteilles pour en faire des copeaux ;
  - On les chauffe pour finalement en faire des granules, qui sont envoyés aux industriels.
- Industries : on peut alors former de nouveaux produits grâce à des moules qui peuvent leur donner une nouvelle vie !

Par exemple, il faut 27 bouteilles de 1.5 L pour faire un pull.

On peut également éviter les déchets et le stockage en créant des polymères biodégradables.

Synthèse d'un polymère biodégradable

✍ *Kit Jeulin*, **Jeulin ?** ⏲ 10 minutes pour la dissolution

Matériel : Kit Jeulin.

Protocole : Kit Jeulin.

En préparation on fait la synthèse et on en met à l'étuve. Pendant la présentation, si on a du temps on peut faire le mélange et montrer comment c'est hyper facile. L'intérêt principal est de montrer la biodégradabilité, et ça prend longtemps : il est conseillé de montrer le polymère, ses propriétés, et d'en mettre directement un bout à dissoudre sur la paillasse (erlenmeyer, agitation magnétique + chauffage) avant de faire la synthèse en direct.

Pour ce polymère, on a utilisé de l'amidon de maïs et du glycérol, avec simplement un peu d'acide et un peu de base. Le polymère obtenu est thermodurcissable (on montre la différence avant et après étuve), élastique, et évidemment biodégradable : en en mettant un morceau dans l'eau il va se dissoudre pour redonner de la fécule de maïs et du glycérol, non dangereux pour l'environnement. Il reste que sa fabrication nécessite des matières premières issues de l'agroalimentaire, et qu'on ne revalorise pas les produits. Il faut donc comparer judicieusement le fait que l'on ait pas de déchets et le coût énergétique dû à leur fabrication.

Conclusion

Durant cette leçon nous avons ainsi éclairer la définition d'un polymère et leurs différentes synthèse, ce qui nous a permis d'en déduire l'origine de leurs propriétés si diverses et de montrer qu'il était possible de les contrôler plus ou moins, ce qui explique l'intérêt industriel de la recherche sur ces composés. Les aspects environnementaux que l'on a évoqués montrent également que dans une optique de chimie durable, il est possible d'utiliser ces polymères pour éviter aux générations futures d'avoir à gérer nos déchets et de subir notre impact environnemental définitif.

Questions

- Pouvez-vous citer des polymères naturels ? Le caoutchouc, la cellulose...
- C'est quoi l'amidon ? En fait c'est un polymère.
- Et la Maïzena ? C'est de l'amidon de maïs (de la fécule de maïs). Attention Maïzena c'est une marque, mieux vaut utiliser le terme générique.

- Du coup la réaction amidon + glycérol, c'est quoi ? Bah c'est pas une polymérisation puisqu'on part d'un polymère ; c'est une condensation.
- Pouvez-vous détailler le protocole de synthèse du polymère biodégradable ? Oui. Avec le temps qu'il vous restait, il aurait mieux fallu faire la manipulation en direct, au moins en partie.
- À quelle catégorie de polymères appartient le nylon ? C'est un copolymère, puisque formé à partir de plusieurs monomères, et particulièrement un polyamide.
- Qu'est-ce que le PET ? C'est du polyéthylène téréphtalate. Est-il formé par polyaddition, comme le PE ? Pas du tout ! Il est formé par polycondensation. Le vrai nom serait plutôt polytéréphtalate d'éthylène.
- Quel type de polymères peut-on utiliser pour les matières textiles ? Les polyesters et polyamide linéaires, pas ramifiés. Ils doivent être étirables, malléables, et faire des fibres. Pas le PET en gros.
- Y a-t-il seulement des polymères dans les matériaux plastiques ? Non, il peut y avoir des colorants (comme dans notre polymère biodégradable), mais également des phtalates, agents plastifiants, ou du bisphénol.
- Comment obtenir les matériaux thermodurcissables ? À l'inverse des thermoplastiques qui prennent leur forme en refroidissant, il faut d'abord les mettre en forme puis les chauffer.
- Exemple de polymérisation en chaîne ? Amorçage par HOOH pour former deux radicaux, puis les électrons célibataires vont réagir avec ceux de la double liaison carbone en laissant un -OH en bout de chaîne. On peut faire une terminaison en liant deux radicaux ensemble.
- Pourquoi le motif du polyéthylène contient 2 C ? Le motif pourrait n'en contenir un seul. C'est pour mettre en évidence le monomère dont il est issu. On ne peut pas avoir un nombre impair de carbones dans la chaîne, le motif avec 1 C sera forcément répété 2n fois.
- Que signifie le nombre à l'intérieur du triangle qu'on peut trouver sur la polymères ? C'est une méthode de classification. Par exemple, le nombre 6 indique que c'est du polystyrène.
- Peut-il y avoir des polymères sans squelette carboné ? Oui, la silicone qui a un squelette de silicium (juste en-dessous dans la classficiation périodique).
- Qu'est-ce que le PVC ? Polychlorure de vinyle. Se recycle-t-il bien ? Non, bien qu'il soit thermoplastique il contient des atomes de chlore, le chauffer est donc très dangereux.

Commentaires

- Bien mettre les liaisons formées en couleur (je l'ai fait sur le poly. Enjoy).
- Bonne idée de montrer la déformation de la bouteille en chauffant en intro. Chewing-gum marche aussi.
- Parler plus des aspects environnementaux.
- On peut parler des protéines, mais ce ne sont pas des polymères, plutôt des macromolécules.
- Pour déterminer la masse molaire d'un polymère, on peut faire une chromatographie sur colonne.
- Le terme « nylon » est aussi un terme commercial, mais accepté dans la nomenclature.
- Si les bas étaient en nylon pur, sans additif, ils seraient très résistants et ne s'effileraient pas. L'industrie et le capitalisme ont changé ça (ok j'ai rajouté ce commentaire, mais c'était largement sous-entendu).