

LC03 – POLYMÈRES

30/03/17

Antoine Essig & Louisiane Devaud

*Le père était sûrement très gros, regardez toutes la graisse
avec sa chemise en polyester... Ça fait très art
contemporain.*
FIGHT CLUB

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Bibliographie

♣ <i>PC</i> , Grécias	→ complément pour les questions
♣ <i>BUP 790</i> ,	→
♣ <i>1er STL/STI2D</i> , Nathan	→ base
♣ <i>Même titre</i> , Hachette	→ base
♣ <i>JFLM 2</i> , JFLM	→ expériences
♣ <i>Chimie et physique-chimie des polymères</i> , Michel Fontanille , Yves Gnanou	→
♣ <i>JFLM 2</i> , JFLM	→ expériences
♣ <i>PC/PC*</i> , HPrépa	→ tableau des polymères avec nom, abréviation, formule et utilité

Prérequis

- nomenclature
- types de liaisons
- formule de Lewis, développée, semi-développé et topologique
- chromatographie

Table des matières

1	Notion de polymère et aspect statistique	2
1.1	Définition	2
1.2	Aspect statistique	2
2	Synthèse	3
2.1	Polyaddition	3
2.2	Polycondensation	3
3	Relation structure propriété	4
3.1	Interactions entre chaînes	4
3.2	Influence de la température et recyclage	4

Introduction

Les polymères sont omniprésents autour de nous. Qu'ils soient naturels (cellulose, amidon, soie...) ou synthétiques (plastique, polystyrène, ...). Le début de leur étude en tant que telle, et leur nomination date du début du XIX siècle (1932 Berzelius introduit le nom polymère pour qualifier une molécule multiple sous référence de taille). A partir de là les découvertes se succèdent et il y a une véritable explosion de la chimie et de la physique des polymères à partir de 1945. La production mondiale atteint 100Mt/an en 1995 et continue d'augmenter. Il est alors essentiel de s'y intéresser.

Problématique : Nous allons voir ce qu'est exactement un polymère, nous pencher sur le problème de sa description et mettre en évidence son caractère statistique. Nous allons ensuite nous intéresser à sa synthèse et essayer de tisser un lien entre sa structure et ses propriétés.

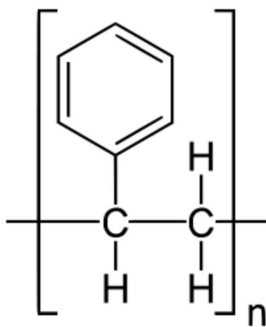
1 Notion de polymère et aspect statistique

1.1 Définition

Déf : Un polymère est un ensemble de macromolécules engendrées par la répétition d'une unité structurale appelée motif unitaire. Le nombre moyen n de motifs est appelé degré de polymérisation.

Exemple : Le polystyrène est obtenu à partir du styrène (monomère).

Les motifs sont reliés par des liaisons covalentes.



n est le nombre de motifs dans la chaîne, il n'est pas fixe et il est impossible de synthétiser des macromolécules d'une seule longueur.

Attention

Ne pas confondre motif et monomère

n n'est pas fixé, cela pose des problèmes si l'on souhaite appliquer au polymère les définitions habituelles de masse molaire entre autres. Il nous faut faire une étude statistique.

1.2 Aspect statistique

Comme il est impossible de fixer le nombre de motifs par polymère, on parle plutôt en termes de moyennes.

Pour cela on utilise le **degré de polymérisation**

$$\overline{DP_n} = \frac{\overline{M_n}}{\overline{M_o}}$$

Avec $\overline{DP_n}$ le degré moyen de polymérisation, $\overline{M_n}$ la masse molaire moyenne et M_o la masse molaire du monomère.

Remarque

Mais à notre niveau, nous ne pourrions pas observer cette dispersion statistique. Comment se rendre alors compte de cette dispersion ? Il est possible de la faire avec une CCM, qui donnera une tache beaucoup plus étalée à cause de cette dispersion.

Avec cette méthode on mesure donc la dispersion autour du nombre moyen de motifs, mais cela ne nous apprend pas grand chose sur la valeur de ce nombre. Pour cela d'autres techniques s'offrent à nous :

- Des mesures physiques (viscosité, osmose, ...)
- Le spectre RMN

On va s'intéresser à cette seconde méthode.

Pour l'instant nous n'avons pas pris en compte que le motif mais le polymère n'est pas infini et l'étude des groupements terminaux nous renseigne.

Grâce aux protons des fonctions terminales dont on connaît le nombre et des courbes d'intégration on peut remonter à n .

Cette méthode nécessite de connaître la formule du polymère.

↓ *Maintenant il faut s'intéresser à leur méthode de synthèse*

2 Synthèse

2.1 Polyaddition

Pour réaliser une polymérisation en chaîne, il faut commencer par créer un centre réactif sur le monomère (étape d'amorçage), il y a ensuite réaction du monomère avec un second puis un troisième et ainsi de suite. Il y a croissance de la chaîne. C'est la propagation. La terminaison correspond à l'arrêt de la croissance de la chaîne par désactivation des centres actifs.

Remarque

Cette synthèse est rapide et permet d'obtenir de longues chaînes allant de mille à un million de motifs.

Exemple du polystyrène

2.2 Polycondensation

Elle correspond à une véritable réaction entre molécules bifonctionnelles avec élimination d'un résidu à chaque étape de croissance.

Schéma générale :

Attention ! la macromolécule se construit ainsi et elle est toujours vivante (fonction réactive à ces extrémités). On parle de polymère vivant.



Synthèse du nylon 6/10

🔧 JFLM 2

⌚ 5 min

On synthétise du nylon 6/10 sous la hotte pour montrer la polycondensation. On remarquera en particulier que le polymère n'apparaît qu'au niveau de l'interface prouvant que c'est une réaction entre les deux liquides qui permet de créer le polymère.



Nous allons maintenant nous intéresser aux différents comportements mécaniques de ces polymères.

3 Relation structure propriété

3.1 Interactions entre chaînes

Vous savez déjà qu'il existe différents types d'interactions, et qu'elles sont plus ou moins faibles. Il existe les liaisons covalentes ($\sim 100 \text{ kJ/mol}$) les liaisons hydrogènes ($\sim 10 \text{ kJ/mol}$) et les forces de van der Waals ($\sim 1 \text{ kJ/mol}$). Ces interactions ont de fortes répercussions sur les caractéristiques physiques des polymères.

Dans le cas des liaisons covalentes il est possible d'avoir des polymères branchés ou réticulés. Plus le polymère est réticulé et plus il sera rigide.



Polyamide

🔗 JFLM 2

⌚ 5 min

On synthétise 5 polyamides en augmentant à chaque fois le degré de réticulation. On observe que le polymère devient de plus en plus rigide.

Dans le cas des forces de van der Waals et des liaisons hydrogènes, ces forces peuvent donner une cohésion aux polymères (cela dépend de la température). Les polymères peuvent alors adopter une structure cristalline (structure rigide et cassante) ou bien une structure amorphe.



Qu'elle est l'influence de la température sur ces liaisons ?

3.2 Influence de la température et recyclage

On constate deux familles de polymères distinctes par le comportement lorsqu'on les chauffe :

Les thermodurcissables : polymères réticulés, très résistants à la chaleur. En augmentant trop la chaleur on dégrade le polymère.

Les thermoplastiques : polymères linaires ou branchés. En augmentant la température on peut casser les liaisons hydrogènes ou de van der Waals, le polymère devient alors amorphe. On appelle la température associée à cette transition de phase température de transition vitreuse.

Remarque

Il existe des polymères avec une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. On parle alors d'élastomère.

Cette propriété des thermoplastiques, qui représentent 80% des polymères, est très intéressante car elle rend possible leur recyclage.

Propriété importante car il faut 2kg de pétrole pour faire 1kg de PET et que la France en produit 240 000 tonnes/an

Méthode de recyclage :

- tri, vérification, lavage -broyage, séchage, transformation en granules par chauffage -réutilisation

Commentaires

Nous avons présenté ici ce qu'est un polymère et la nécessité d'une approche statistique pour définir ses grandeurs associées. Nous avons présenté les deux types de synthèses avec leurs caractéristiques. Pour finir nous avons étudié les liens entre la structure du polymère et ses propriétés mécaniques. Nous avons fini par étudier le recyclage des polymères importants étant donné leurs nombreuses utilisations.