

Matériaux polymères

Bibliographie

- [1] BUP 790.
- [2] Tec et Doc. *PC/PC** p800.
- [3] Hachette. 1ère STL p23.
- [4] JFLM. *La chimie expérimentale : Chimie organique et minérale.*
- [5] Mesplède. *100 manipulations de chimie : Organique et inorganique.*
- [6] Nathan. 1ère STL *physique-Chimie* p 189.

Prérequis

- Groupes caractéristiques
- Règles du duet et de l'octet
- Matériaux naturels et artificiels
- Liaisons covalentes (simples et doubles)
- Formules de Lewis

Plan de la leçon

1	Polymères : généralités	2
1.1	Définitions	2
1.2	Degré de polymérisation	2
2	Polymérisation par polyaddition	3
2.1	La réaction	3
2.2	Exemples de quelques polymères	3
3	Polymérisation par polycondensation	4
3.1	Polyamide	4
3.2	Polyester	5
4	Propriétés des polymères	5
4.1	Les interactions intermoléculaires	5
4.2	Propriétés thermiques	6
4.3	Propriétés mécaniques	6

* *

*

Introduction

Pour inscrire cette leçon dans une progression pédagogique d'une classe de 1ère STL, nous aurons vu lors d'un cours précédent intitulé, "Comment s'habiller, naturel ou synthétique?" les notions de matériaux naturels et artificiels, de squelette carboné, de groupes caractéristiques, de liaisons covalentes simples et doubles, et les formules de Lewis.

Ainsi les objectifs de cette leçon sont d'étudier les réactions de polymérisation, les interactions intermoléculaires, les structures de polymères ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques. Les notions de masse molaire moléculaire et degré de polymérisation sont également étudiées.

Le terme de polymère est introduit par Berzélius en 1832 pour désigner une molécule multiple d'une plus petite molécule.

A la fin du XIXème siècle certains polymères sont découverts sans être clairement identifiés comme le PVC (polychlorure de vinyle), le polystyrène. Au cours du XXème l'homme comprend l'importance des polymères au travers de leur utilisation multiple.

La production en 1995 atteignait 100 méga tonnes par an, elle double tous les 5 ans.

[2] [3]

1 Polymères : généralités

1.1 Définitions

[3] [2] [6]

Un **polymère** est un ensemble de macromolécules engendrées par la répétition d'une unité structurale appelé **motif élémentaire**. Les motifs sont formés par l'enchaînement d'une ou de plusieurs molécules appelées **monomères**.

Le symbole de polymère est : $(motif)_n$ avec n le nombre de motifs par chaîne, qui peut varier de quelques centaines à quelques milliers.

Appliquons ces définitions à l'exemple du polypropylène (figure 1) :

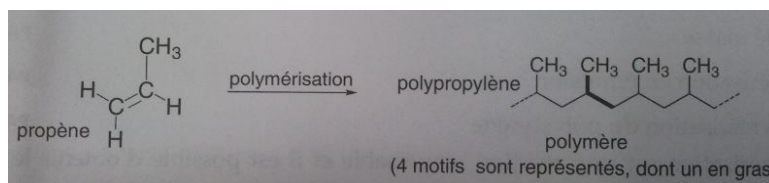


FIGURE 1 – Exemple du polypropylene

1.2 Degré de polymérisation

[6]

Le degré de polymérisation est une grandeur qui va déterminer les propriétés physique du polymères. Elle correspond à la valeur moyenne du nombre de motifs par chaîne et on la note DP, on la définit comme :

$$DP = \frac{\text{masse molaire moléculaire moyenne du polymère}}{\text{masse molaire d'un motif}} = \frac{M_{poly}}{M_{motif}} \quad (1)$$

Reprenons l'exemple précédent du polypropylène : $M_{poly} = 58,8 kg.mol^{-1}$ et $M_{motif} = 6 + 3 * 12 = 42 g.mol^{-1}$ donc $DP = \frac{58800}{42} = 1400$.

2 Polymérisation par polyaddition

2.1 La réaction

[6]

Elles concernent les monomères possédant une double liaison covalente C-C. Les monomères s'additionnent les uns aux autres par l'ouverture de la double liaison.

Expérience :

synthèse du polystyrène (figure 2.1 et 2)

Mode opératoire : Dans le ballon muni d'une ampoule de coulée surmontée d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , introduire 3mL de styrène bien sec et 5 mL de cyclohexane.

Ajouter lentement une pointe de spatule de chlorure d'aluminium anhydride. Une coloration rouge brique apparaît et la température du mélange augmente rapidement.

Quand la réaction vive est terminée, ajouter 25 mL d'éthanol par l'ampoule de coulée. La coloration disparaît et le polystyrène précipite sous forme d'une masse blanche visqueuse. Eliminer le surnageant. Transvaser ce polymère dans une fiole à vide que l'on bouche.

Tirer doucement au début afin d'éliminer les traces de solvant. Le polymère gonfle montrant la possibilité de formation de polystyrène expansé. De même montrer que le polymère est soluble dans le toluène et peut précipiter dans l'éthanol.

Caractérisation : Dissolution dans le toluène et précipitation dans l'éthanol.

Remarque : Pour ce type de polymérisation, il n'est pas nécessaire d'éliminer l'hydroquinone qui est un inhibiteur de radicaux libres. Le chlorure d'aluminium doit être parfaitement anhydride. Le sublimer si nécessaire.

[5]

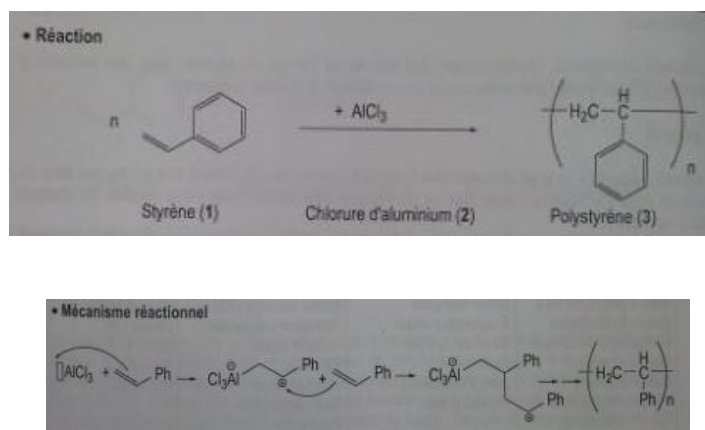


FIGURE 2 – Protocole synthèse du polystyrène

Remarque : Le toluène, apolaire et aprotique est un bon solvant du polystyrène. A contrario l'éthanol, polaire et protique, provoque sa précipitation.

2.2 Exemples de quelques polymères

[3]

Voici quelques exemples de polymères obtenus par polyaddition (figure 3)
Montrer sur transparent

Polymère	Équation bilan	Utilisation
Polyéthène  PEHD PEBD	$n (\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \longrightarrow \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	
Polypropène  PP	$n \left(\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right) \longrightarrow \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	
Polychlorure de vinyle  PVC	$n \left(\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \right) \longrightarrow \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_n$	
Polystyrène  PS	$n \left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}} \right) \longrightarrow \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}} \right)_n$	
Polyméthacrylate de méthyle PMMA 	$n \left(\text{CH}_2 = \underset{\text{COOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right) \longrightarrow \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	

FIGURE 3 – Quelques polymères obtenus par polyaddition

3 Polymérisation par polycondensation

Au cours d'une réaction de condensation, 2 monomères vont réagir ensemble, en libérant une petite molécule, l'eau ou le chlorure d'hydrogène par exemple. On rencontre fréquemment 2 types de réaction, qui donnent des polyamides ou des polyester, fonctions caractéristiques que nous avons déjà étudiées lors d'un cours précédent.

3.1 Polyamide

[4]

Un polyamide est un polymère qui contient la fonction amide dans son motif élémentaire. (dessiner la fonction)

Exemple typique de la synthèse d'un polyamide : le nylon-6,10. Le nylon est fréquemment utilisé comme fibre textile, bas en nylon, toile des parachutes, cordes de guitare, poils de brosse à dents.

Expérience :

Synthèse du nylon -6,10 (figure 4)

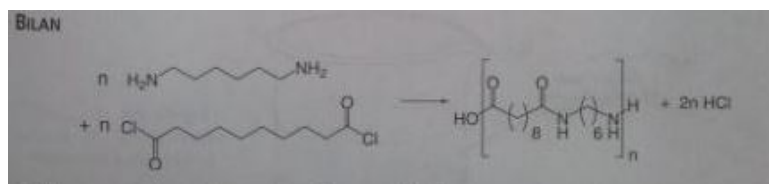
On prépare 2 solutions :

Solution 1 : Dissoudre 0.7 mL de chlorure de l'acide décanedioïque dans 20 mL de dichlorométhane.

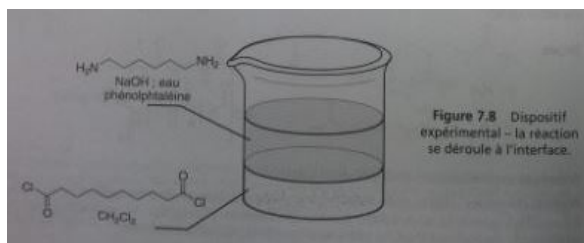
Solution 2 : Dissoudre 0.8 g d'hexan-1,6-diamine et 0.28 g d'hydroxyde de sodium dans 20 mL d'eau distillée. Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphthaleïne.

Introduire la solution 1 dans la solution 2 en la faisant couler le long de la paroi du récipient. Observer la formation d'un film à l'interface et le prélever avec une baguette. Tirer le fil, en l'entourant autour de la baguette jusqu'à la consommation totale du chlorure d'acide.

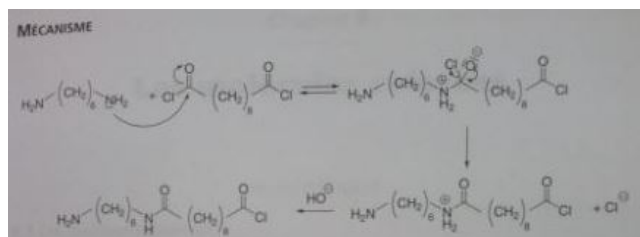
Rincer abondamment le polymère avant de le toucher.



(a) Page1



(b) Page2



(c) Page3

FIGURE 4 – Protocole : synthèse du nylon-6,10

3.2 Polyester

[3]

Un polyester est un polymère qui contient la fonction ester dans son motif élémentaire. (dessiner la fonction). L'estérification résulte de la réaction entre un diol et un diacide carboxylique ou un dérivé.

Exemple du tergal. Polymère présent à plus de 70% dans les composés de fibres synthétiques dans les chemises et les pantalons.

Réaction de synthèse : (figure 5)

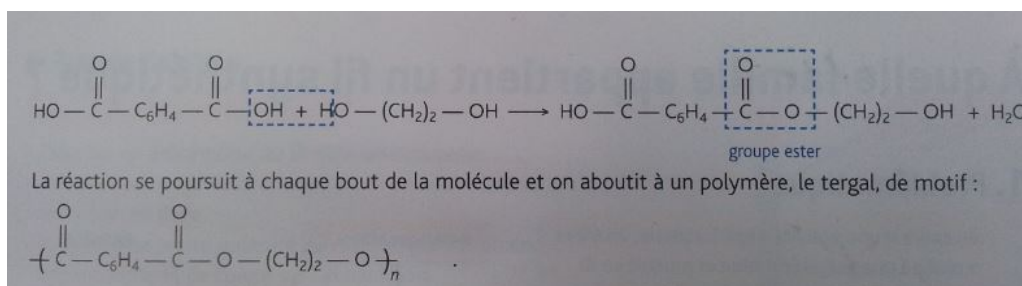


FIGURE 5 – Réaction de synthèse du tergal

4 Propriétés des polymères

Les propriétés des polymères sont conditionnées en partie par les interactions moléculaires.

4.1 Les interactions intermoléculaires

[6]

A l'intérieur d'une macromoléculaire, la cohésion est assurée par des liaisons primaires qui sont des liaisons covalentes (énergie de liaison de quelques centaines de kJ par mole).

La cohésion entre les diverses chaînes est assurée par des liaisons secondaires d'origine électrostatique il en existe 2 types :

- Les liaisons hydrogènes résultant de l'interaction électrostatique entre un atome d'oxygène (O), ou un atome d'azote (N) avec un hydrogène (H) de molécules voisines (figure 6)
 - Les liaisons de Van der Waals : moins fortes (10 kJ par mole)
- Ces différentes liaisons vont conférer différentes propriétés aux polymères.

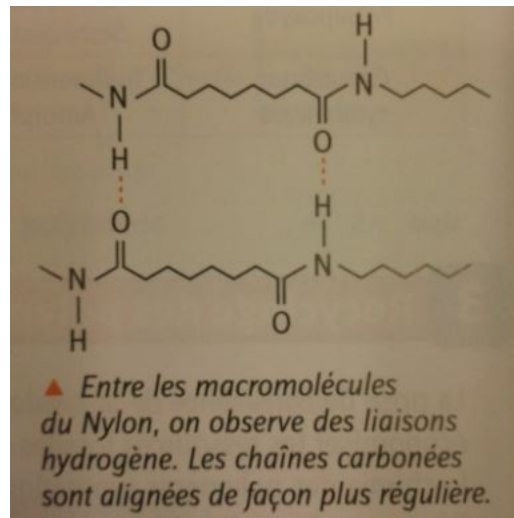


FIGURE 6 – Liaisons hydrogènes entre les macromolécules de Nylon

4.2 Propriétés thermiques

[6] [3]

Les propriétés thermiques peuvent se classer en 2 catégories selon leur comportement à la chaleur :

- **Les thermoplastiques** : leur chaîne à structures linéaires sont reliées par des liaisons faibles (hydrogène ou Van der Waals), ils peuvent se ramolir sous l'effet de la chaleur par rupture de ces liaisons et ils deviennent alors souples et maléables et ils prennent une nouvelle forme lors du refroidissement.

Exemples : PP (polypropylène), PE (polyéthylène), PVC...

- **Les polymères thermodurcissables** : les chaînes sont reliées par des liaisons covalentes leur conférant une structure tridimensionnelle (réticulée), ils vont prendre une forme définitive sous l'effet de la chaleur.

Exemples : résine époxy, bakélite.

Remarque : On trouve aussi une 3ème catégorie : **les élastomères**. Ils possèdent des propriétés élastiques et sont soit thermoplastiques, soit thermodurcissables

Expérience :

Expérience du pot de yaourt.

4.3 Propriétés mécaniques

[6] [3]

Schéma de la Pression exercée sur les matériaux en fonction de leur allongement.

Les propriétés mécaniques des polymères (figure 7) sont liées en parti à leur structure moléculaire,

- la structure amorphe : l'arrangement des chaînes est désorganisé et enchevêtré.
- la structure semi-cristalline : l'arrangement des chaînes est localement organisé et ordonné. Le taux de cristallinité définit la proportion des zones cristallines (organisées) par rapport aux zones amorphes.

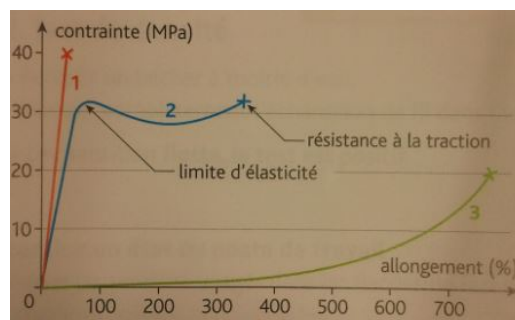


FIGURE 7 – Schéma de la Pression exercée sur les matériaux en fonction de leur allongement

Les propriétés mécaniques dépendent également d'autres facteurs, à savoir l'addition de certaines substances (stabilisants, colorants, durcisseurs...) pour améliorer leurs caractéristiques.

Conclusion

[1]

Au travers de cette leçon nous avons vu l'importance capitale de ces polymères. La diversité dont fait preuve cette chimie est liée au besoin dans différents domaines ; les transports, l'habitat, l'agriculture et surtout dans les textiles.

C'est la connaissance des mécanismes de la chimie des polymères des matériaux polymères une façon simple et schématique, qui permet aux industriels choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat.

Dans une démarche citoyenne, la production massive des polymères oblige à s'intéresser à la gestion des déchets, grâce au recyclage de la matière, au recyclage chimique ou encore thermique.