

LC02 POLYMÈRES

30 mai 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

↗ *Physique-Chimie première STL et STI2D*, Nathan → Manuel de lycée qui parle de polymères

Prérequis

Expériences

- Formule topologique, semie développée, formule de Lewis ☹
- Groupements caractéristiques

Table des matières

1	Notion de polymère	2
1.1	Etude sur un exemple concret : le PE	2
1.2	Définitions	3
2	Synthèse de polymères	3
2.1	Polyaddition	3
2.2	Polycondensation	4
3	Applications	5
3.1	Propriétés physiques	5
3.2	Aspects environnementaux	6

Introduction

On a déjà tous entendue le mot "polymère". Il y en a de partout dans notre quotidien : bouteilles en plastiques, vêtements, ect... On va donc essayer de définir ce que c'est ainsi que leurs propriétés.

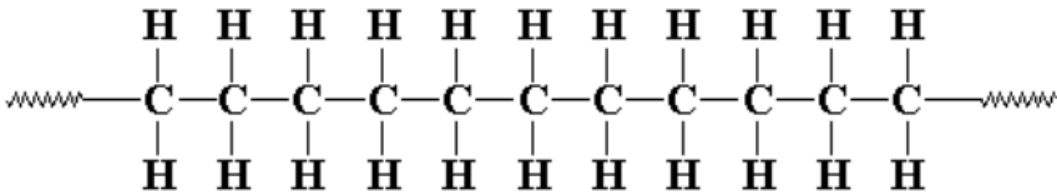
Montrer différents polymères

aspect, dureté, réaction à la chaleur (thermoplastique ou thermodurcissable). Ça a l'air complexe !

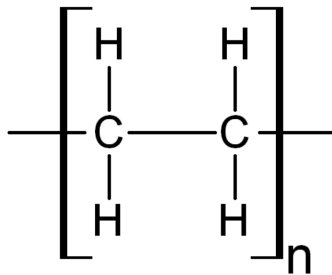
1 Notion de polymère

1.1 Etude sur un exemple concret : le PE

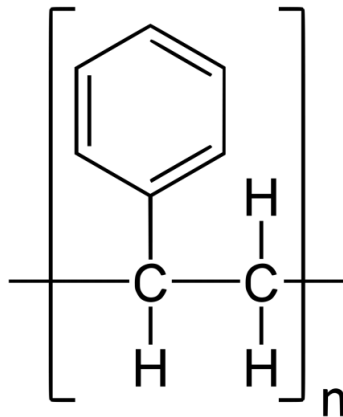
Le polyester (ou le PE) est le plastique le plus utilisé (32 % de la production en 2015). C'est ce qui constitue les sacs de marché ou bien les bouteilles en plastique. Sa formule de Lewis est :



Il s'agit donc d'un motif qui est répété un très grand nombre de fois. On appelle cela une **macromolécule** : c'est une molécule qui peut contenir plusieurs milliers d'atomes (de carbone). Cette macromolécule peut être réécrite beaucoup plus simplement :



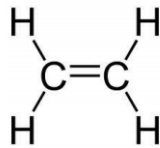
On peut toute écrire la totalité de la macromolécule en répétant une petite molécule plusieurs fois. Il en est en fait de même pour le polystyrène par exemple :



↓ Essayons de définir un polymère à partir de tout ça.

1.2 Définitions

- **Polymère** : un polymère est une **macromolécule** constituée par la répétition d'un (ou plusieurs) motif(s) de base.
- **Matériau polymère** : Un matériau polymère est un matériau constitué d'un ensemble de polymères
- **Motif** : Le motif d'un polymère correspond à la brique de base qui est répétée un grand nombre de fois pour former les macromolécules qui constituent le polymère
- **Monomère** : Un monomère est une molécule qui, lorsque l'on en fait réagir un très grand nombre, donne un polymère. **Il ne faut pas confondre avec le motif! Le monomère du PE est :**



- **Degré de polymérisation** : le degré de polymérisation correspond au nombre de motif dans un polymère. On peut donc le donner avec la formule suivant :

$$DP = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{motif}}}$$

En pratique, le degré de polymérisation n'est pas le même pour tous les polymères formés lors d'une synthèse. On définit donc le **degré de polymérisation moyen** :

$$DP_n = \frac{\sum i N_i}{\sum N_i}$$

↓ Une question se pose alors : comment synthétiser un polymère ?


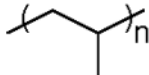
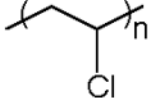
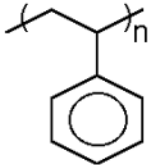
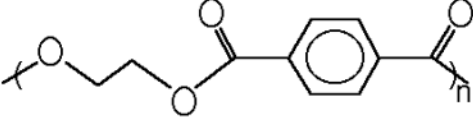
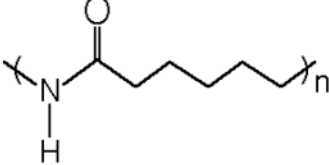
2 Synthèse de polymères

La formation d'un polymère dépend des propriétés du monomère que l'on souhaite faire réagir. Nous allons donc distinguer deux types de synthèses dans cette leçon : la polyaddition et la polycondensation.

2.1 Polyaddition

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.

Voici quelques exemples de polymères obtenus par polyaddition :

Sigle	Structure moléculaire	Désignation courante
PE		polyéthylène
PP		polypropène
PVC		poly(chlorure de vinyle)
PS		polystyrène
PET		poly(téréphtalate d'éthylène)
PA-6		polycaprolactame

Synthèse du polystyrène

⚡ JFLM p111



Protocole "masse" :

Introduire 5 mL de styrène dans un tube à essai. Chauffer à 90°C. Ajouter 200 mg d'AIBN (Azobisisobutyronitrile) et attendre 30 min. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Introduire 10mL de toluène et agiter. Verser doucement dans un bécher contenant 200 mL d'éthanol à 95 %. Filtrer sous pression réduite. ne pas augmenter les quantités

Protocole "émulsion" :

Introduire, dans un ballon tricol (100 mL) muni d'un réfrigérant, 40 mL d'eau, 6 mL de styrène, 0.5 g d'agar-agar et 1 g d'AIBN. Agiter doucement pendant 1 h à 90°C. Filtrer sous pression réduite et rincer. Si on obtient une pâte molle, laver à l'eau dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche.

On a synthétisé un polymère expansé, c'est-à-dire avec de l'air piégé dans la structure.

CCM du polymère obtenu

⚡ Drouin p83

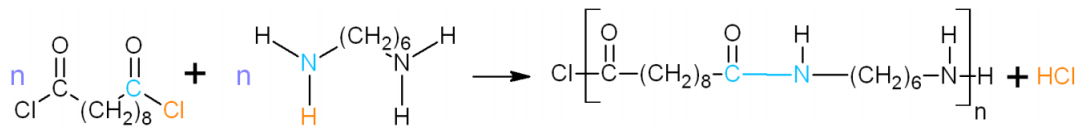


Eluant : Cyclohexane/éther 8/2

2.2 Polycondensation

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

LA polymère obtenu a donc un motif qui se rapproche beaucoup moins d'un monomère que dans le cas précédent. Prenons l'exemple du nylon 6-10 :



On forme pendant cette réaction un polyamide.

Synthèse du nylon 6-10

⚡ JFLM2 ou Nathan p183



Matériel :

- 2 erlenmeyers de 50 mL
- 1 bécher de 250 mL pour le mélange
- 2 éprouvettes

Produits :

- Soude solide (0.28g)
- Hexan-1-6diamine (0.8g)
- Chlorure de Sébacoyl (1.7 mL)
- Dichlorure
- Cyclohexane ou dichlorométhane (20 mL)

Solution 1 : 1.7 mL de dichlorure dans 2 mL de dichlorométhane

Solution 2 : 0.8 g d'hexan-1-6 diamine avec avec les 0.28g de soude dans 20mL d'eau distillée

On verse **lentement** la solution 2 dans le solution 1 en la faisant couler sur la paroi. Ensuite, on récupère avec une baguette de verre.

Tout faire sous hotte

<https://www.youtube.com/watch?v=RRnDGjzCzfs> vidéo qui permet de montrer la synthèse du nylon et de l'expliquer.

↓ Intéressons nous maintenant à leurs propriétés

3 Applications

3.1 Propriétés physiques

⚡ Nathan p193

On distingue deux types de liaisons :

- Les liaisons fortes (covalentes), d'énergie $\approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Les liaisons faibles type VdW ou hydrogène $\approx 1 - 10 \text{ kJ} / \text{mol}$

Les chaînes linéaires forment en générale des liaisons faibles entre elles. Néanmoins, pour des polymère 3D, on pour avoir des liaisons covalentes entre deux chaînes! Cela arrive lorsque le monomère est au moins trifonctionnel. On a alors des **réticulations** qui sont à l'origine des propriétés physiques du polymère. On distingue deux types de structures mécaniques différentes :

- Amorphe : désorganisé, enchevêtré (comme un plat de spaghettis ou des cheveux bouclés). Dans ce cas là, le polymère est maléable

- **Semi-cristallin** : localement organisé et ordonné (cheveux lisses). Le polymère est alors rigide et cassant.

Quelques exemples :

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 en entend énormément parlé en ce moment et c'est un enjeu majeur : le plastique pollue.

3.2 Aspects environnementaux

Tout d'abord, la création de polymères coûte énormément en énergie : pour 1 kg de PET, il faut 2kg de pétrole!
80 % des plastiques (les thermoplastiques) sont recyclable. Cycle de vie d'une bouteille en PET :

- ◆ **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 !

Néanmoins, il existe aussi des polymères biodégradables !



Dégradation d'un film plastique biodégradable dans l'eau

🔗 Jeulin



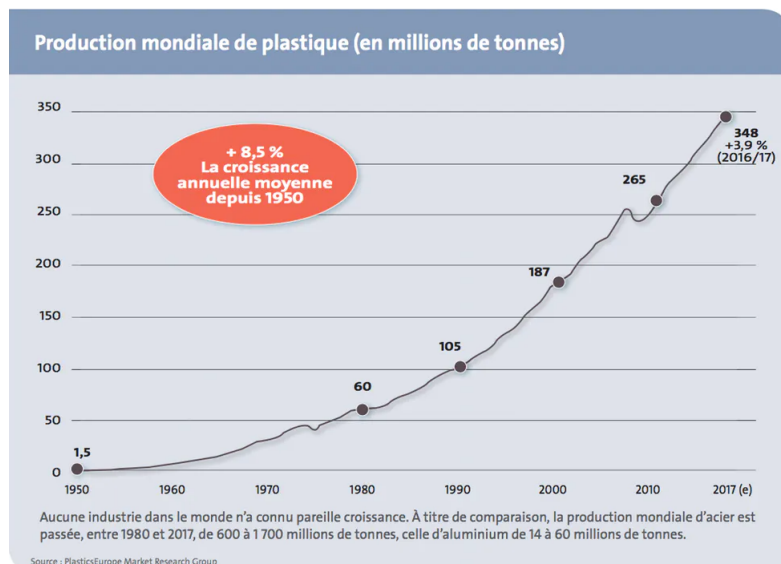
En préparation, faire le film biodégradable . Pour cela, il faut utiliser le kit JEULIN.

Le chauffage et les acides permettent de désorganiser la structure de l'amidon et de favoriser la ramification. Le glycérol joue le rôle de plastifiant.

On peut ensuite introduire devant le jury un bout de ce polymère dans un bécher rempli d'eau chaude et il sera parti d'ici quelques minutes (donc penser à revenir dessus).

Conclusion

Des chiffres !



Représente 20% de la consommation mondiale de pétrole.

"Une étude récente de la Banque mondiale estime que sur 2 milliards de tonnes de déchets produits dans le monde en 2016 (un chiffre qui ne comptabilise que les déchets ménagers), 242 millions de tonnes sont des plastiques, 57 millions de tonnes provenant d'Asie, 45 millions de tonnes d'Europe au sens le plus large et 35 millions de tonnes d'Amérique du Nord. Ramené à la production mondiale de 336 millions de tonnes, cela veut dire que l'équivalent de 70 % serait rejeté chaque année."

<https://theconversation.com/comment-le-monde-sest-plastifie-115991>

Questions

- Est-ce qu'il y a d'autres façons de recycler les polymères que de les fondre et les remodeler ? *La dépolymérisation. On essaie de réobtenir les monomères à partir du polymère. Beaucoup de travaux là dessus en ce moment.*
- C'est quoi le problème des polymères biosourcés ? *Beaucoup d'énergie + de l'espace : compétition agriculture alimentaire et agriculture pour ce genre de choses.*
- Valeur république : "la chimie c'est le mal incarné ça tue tout et tout le monde". Tu répondrais quoi à ce genre de débat ?

Quelle est la différence entre motif et monomère ?

Quelle est la propriété intéressante du Teflon ?

Qu'est-ce qui se passe quand on brûle du PVC ?

Suite à des imprécisions dans l'exposé : le nom du polymère est-il systématiquement « poly » suivi du nom du monomère ? Peut-on envisager une polycondensation avec un seul monomère ?

Suite à la description du recyclage des bouteilles : qu'est-ce que le PET ? C'est du polyéthylène téréphtalate. Attention, c'est un polyester. Le nom francisé est piègeux ! Il est formé par polycondensation.

Exemple de composition pour des objets de la vie courante ?

Suite à la synthèse du « bioplastique » : qu'est-ce que l'amidon ? Autres polymères naturels ? Amidon : polymère. Caoutchouc, cellulose

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.

Le squelette des polymères est-il toujours carboné ? (voir polysilanes, silicones)

Suite à un exposé succinct de la polyaddition : proposer un mécanisme en chaîne détaillé.

Ordre des étapes dans la fabrication d'un objet en thermoplastique ou thermodurcissable ? (mise en forme après ou avant chauffage) À l'inverse des thermoplastiques qui prennent leur forme en refroidissant, il faut d'abord les mettre en forme puis les chauffer.

Y a-t-il d'autres composés que les polymères dans les « matières plastique » ? Oui : reste de monomère, de solvant, additifs divers (plastifiants, colorants, fongicides. . .). Ça fait pas mal de molécules sympathiques susceptibles de dégazer ou de migrer dans l'environnement. . . À ce sujet, ne jamais avoir entendu parler de « phtalates » ou de bisphénol peut être considéré comme un manque de culture.

À quelle catégorie de polymères appartient le nylon ? C'est un copolymère, puisque formé à partir de plusieurs monomères, et particulièrement un polyamide.

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.

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 les 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 classification périodique).

Qu'est-ce que le PVC ? Se recycle-t-il bien ? Polychlorure de vinyle. Non, bien qu'il soit thermoplastique il contient des atomes de chlore, le chauffer est donc très dangereux.

C'est quoi l'ADN d'un point de vue chimique ? Est-ce qu'il rentre dans la définition des polymères ? C'est un biopolymère mais le motif ne se répète pas.

Est-ce que tous les plastique peuvent être recyclés ?

D'où vient le polyéthylène ? Sous quelle forme se présente le monomère ? Dérivé du pétrole. Gaz.

Unité de masse classique pour caractériser les polymères ? kiloDalton.

Différence entre PE et PS/PP/PVC ? PS/PP/PVC : carbone asymétrique, tacticité. Il faut maîtriser leur synthèse.

Comment vérifier la tacticité d'un point de vue analytique ?

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.

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 ? Est-il formé par polyaddition, comme le PE ? C'est du polyéthylène téréphtalate. 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 classification périodique).

Qu'est-ce que le PVC ? Se recycle-t-il bien ? Polychlorure de vinyle. Non, bien qu'il soit thermoplastique il contient des atomes de chlore, le chauffer est donc très dangereux.

Remarques

- C'est pas parce que le polymère est dissous qu'il est pas dangereux pour l'environnement