

Thème X

Chimie macromoléculaire

Fiches associées

1	Généralités sur les matériaux polymères	4
1.1	Définitions fondamentales et exemples de polymères courants	4
1.1.1	Polymère, macromolécule, monomère et motif	4
1.1.2	Les deux grandes classes de réactions de polymérisation	4
1.1.3	Architecture d'une macromolécule : chaîne linéaire, ramifiée ou réticulée	5
1.1.4	Polymères obtenus par polycondensation	5
1.1.5	Structure stéréochimique (tacticité) d'une macromolécule	6
1.2	Répartition des macromolécules dans le matériau : notion de polymolécularité	6
2	Propriétés physiques des matériaux polymères	7
2.1	États des matériaux polymères	8
2.2	Propriétés mécaniques des polymères	8

Fiche 1

Généralités sur les matériaux polymères

Ressources utilisées

- Cours photocopié de M.-P. REY-NONY
- De la macromolécule au matériau polymère, HALARY, LAUPRÊTRE, disponible sur scholarvox
- Chimie et physico-chimie des polymères, FONTANILLE, GNANOU, disponible sur scholarvox

Introduction

Pédagogie Généralités de niveau L2 – faire plus attention au vocabulaire à un niveau L2+/L3.

1.1 Définitions fondamentales et exemples de polymères courants

1.1.1 Polymère, macromolécule, monomère et motif

Polymère Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.

Remarque Polymère vient du grec *pollus*, plusieurs, et *meros*, partie.

Remarque On pourra possiblement insister sur une autre définition, décrite probablement dans le *De la macromolécule au matériau polymère*, LAUPRÊTRE, HALARY. Elle consiste à voir la macromolécule comme une entité chimique, et le polymère comme un matériau. Lier les deux par une relation d'ordre ou de structure n'est donc pas forcément pertinent.

Macromolécule Une macromolécule est formée par la répétition d'unités constitutives appelées motifs, liés entre eux par des liaisons covalentes. Le nombre de motifs d'une macromolécule peut-être très important (10^5) et varie d'une macromolécule à l'autre.

Remarque Image simple : un collier de perles.

Polymérisation Une polymérisation est une réaction permettant de passer des réactifs appelés monomères à la macromolécule.

1.1.2 Les deux grandes classes de réactions de polymérisation

Voir éventuellement fiche dédiée.

Polymérisation en chaîne Elles nécessitent l'apport d'un centre actif (radical ou ion) et la croissance des chaînes relève ensuite d'un processus de réaction en chaîne (*cf.* fiche Mécanistique). Ces réactions sont ainsi regroupées sous le terme de polymérisation en chaîne (radicalaire ou anionique). Les monomères réagissent successivement l'un après l'autre sur les centres actifs portés par les chaînes en croissance.

Polycondensation ou polyaddition Elles mettent en jeu des monomères de réactivité complémentaire et procèdent par couplage d'entités réactives de plus en plus longues. Au cours du temps, on a de moins en moins de macromolécules, qui deviennent de plus en plus longues. Dans cette classe de polymérisation, on distingue les polycondensations et les polyadditions, selon la formation ou non d'une petite molécule comme sous-produit.

1.1.3 Architecture d'une macromolécule : chaîne linéaire, ramifiée ou réticulée

Ramifications

Remarque Pour les copolymères, on parle aussi de formes « en peigne » dans le cas où sur le polymère linéaire initial sont greffés d'autres monomères, à des espacements voisins et de longueur voisine

Copolymères

Par ailleurs, un homopolymère est constitué d'un motif unique, là où un copolymère est constitué d'au moins deux motifs différents.

Exemple PVC, polychlorure de vinyle et polystyrène choc (polystyrène-co-1,3-butadiène). Ce dernier est un polymère à blocs du styrène et du 1,2-butadiène qui a de meilleures propriétés de résistance que les homopolymères pris séparément : le PS est brut et cassant, le BR est un élastomère mou aux propriétés mécaniques médiocres ; le copolymère à bloc est lui un caoutchouc dur, éventuellement réticulable (réglage de la souplesse), résistant aux chocs. Utilisé dans les pneumatiques, les semelles...

Il existe différents types de polymères :

statistiques répartition au hasard de motifs A et B ;

alternés répartition régulière, alternée... ;

greffés ramifications d'un homopolymère B sur une chaîne homopolymère A ;

par bloc

1.1.4 Polymères obtenus par polycondensation

Rappel : réaction de condensation, les réactifs A et B réagissent pour donner le produit C avec élimination d'une petite molécule. C'est le cas d'une réaction d'estérification

Exemple Polytéréphtalate d'éthylène, PET. Il est utilisé dans les bouteilles plastiques, les emballages divers, les fibres textiles... Il est préparé à partir de téréphtalate de diméthyle et d'éthane-1,2-diol ; il s'agit d'une réaction de transestérification.

Exemple Polyester insaturé : obtenu à partir de l'anhydride maléïque et de diols divers. L'intérêt de ces macromolécules est de posséder une double liaison qui pourra permettre de faire des réticulations (greffes d'autres chaînes) et ainsi moduler les propriétés du polymère.

On pourra enfin parler de fonctionnalité des monomères : dans le cas de la polycondensation, ceux-là doivent être au minimum bifonctionnels (deux sites réactifs). Selon la valeur de la fonctionnalité, on obtient des chaînes linéaires ou tridimensionnelles.

Alors, on trouvera des cas où l'on fait polymériser deux monomères bifonctionnels (AA et BB).

Exemple Cas du PET...

On trouvera aussi la polymérisation d'un seul monomère difonctionnel (AB).

Exemple Synthèse du PLA à partir d'acide lactique.

Enfin, on pourra trouver, plus rarement, le cas de la polymérisation d'un monomère trifonctionnel avec un autre difonctionnel (AAA et BB) donnant lieu à des macromolécules tridimensionnelles.

Remarque Pour de tels polymères, la viscosité augmente avec le degré de polymérisation.

1.1.5 Structure stéréochimique (tacticité) d'une macromolécule

Dans certains types de macromolécules ramifiées, par exemple le PS, on peut étudier la stéréochimie des carbones et ainsi différencier plusieurs sortes de macromolécules :

atactique aléatoire

syndiotactique alterné

isotactique tous « du même côté ».

Remarque Ces différences structurales entre les macromolécules induisent des différences de propriétés physiques entre les différents matériaux polymères (les interactions entre les macromolécules étant essentiellement de type VAN DER WAALS) : les polymères atactiques sont le plus souvent amorphes alors que les polymères iso ou syndiotactiques (réguliers) ont une bonne aptitude à la cristallisation.

On pourra ainsi définir un taux de tacticité à partir de l'étude de triades de monomères...

1.2 Répartition des macromolécules dans le matériau : notion de polymolécularité

Un matériau polymère est constitué de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur. Il est donc important d'étudier la répartition des macromolécules (dépendante de la synthèse...) selon leur nombre de motifs ou leur masse...

Conclusion

Fiche 2

Propriétés physiques des matériaux polymères

Ressources utilisées

- FOSSET, PC/PC*, disponible sur scholarvox
- De la macromolécule au matériau polymère, HALARY, LAUPRÊTRE, disponible sur scholarvox
- Chimie et physico-chimie des polymères, FONTANILLE, GNANOU, disponible sur scholarvox
- VERRIER, TI3231, Plastifiants

Remarque Ce qui s'est dit en tutorat : deux choses, plan du titre « Propriétés mécaniques des matériaux polymères » et discussion sur les thermogrammes.

Plan proposé par B. GREBILLE :

1. Généralités

- (a) États physiques (vitreux, caoutchouteux, fondu...)
- (b) Propriétés mécaniques

2. Modulation des propriétés

Modulation = effets du motif, des liaisons interchaînes... sur les propriétés physiques et mécaniques.

- (a) Influence sur la température de transition vitreuse
- (b) Utilisation d'agents plastifiants (TI sur le sujet)
- (c) Mise en forme du polymère

Question (légitime) : sur un titre « Propriétés mécaniques », est-il possible de passer du temps sur la nature des états physiques des matériaux polymères...

Sur les thermogrammes : étude des pics des trois différentes transformations (vitreux vers visqueux, cristallisation puis cristal vers fondu) permet d'atteindre le taux de cristallinité. (Voir wikipédia, c'est l'analyse DSC...) Le taux de cristallinité est censé être le rapport :

$$\frac{\text{Aire pic 3} - \text{Aire pic 2}}{\text{Aire pic 2}} \quad (2.1)$$

Enfin, dernière remarque, penser que parmi les polymères, il n'y a pas que les polymères organiques ; il existe aussi des polymères inorganiques ou hybrides (par exemple, les MOF ?).

Autre proposition de plan, mais dépend de la nature du titre :

1. États physiques des polymères

- (a) Présentation et caractérisations
- (b) Influence des caractéristiques des macromolécules

2. Propriétés mécaniques des polymères

- (a) Présentation et caractérisations
- (b) Modulation

Introduction

2.1 États des matériaux polymères

2.2 Propriétés mécaniques des polymères

Conclusion