

Chimie macromoléculaire (synthèse, analyse, relations structure - propriétés)

Introduction Originalité d'un polymère par rapport à une espèce chimique pure : ensemble de macromolécules de tailles différentes.

Succès des polymères vient de l'infini diversité de leurs propriétés par diversification de la structure des macromol. qui les composent. Pratique pour un usage donné (résistance à certaines contraintes mécaniques et thermiques), peu cher, production industrielle (s'abstenir de la contrainte de la ressource naturelle en bois, fibres textiles, verre)

Problématique ...

bibliographie :

- Chimie du petit dej : chapitre 1 macromolécules.
- Dunod, PC/PC*

Logiciels/outils :

- boîte à polymères
-

Programme :

1. Terminale : 4. *Élaborer des stratégies en synthèse organique, Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique, **Structure et propriétés** :* polymères : identifier le motif d'un polymère à partir de sa structure. Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères. *Stratégie de synthèse multi-étapes :* réaction de polymérisation (monomères possédant au moins deux fonctions pouvant réagir entre elles).

Titres :

1. Analyse de macromolécules (EI : Détermination de masse molaire moyenne)
2. Relations structure-propriétés (EI : état vitreux et semi-cristallin)

Notions :

- def d'un polymère = matériau composé de macromolécules de tailles différentes => polymère = ensemble de macromolécules. La macromolécule = l'espèce chimique en particulier
- polymères naturels (latex, amidon, protéine, ADN) ou synthétiques (historique Dunod)
- originalité des polymères : lien micro/macro : matériau dont les propriétés (mécaniques, physiques (organisation en phase condensée, température de chgt d'état,...) dépendent des macromolécules et de leurs interactions.

- classification des polymères
- structure des polymères : macromol, monomère (différent du motif), copolymères, degré de polym, isomérisation, tacticité, diversification des structures (linéaire, ramifié, réticulé (1839, Charles Goodyear)) => thermoplastiques ou élastomères, interactions entre chaînes : grand nombre => énergie de cohésion (par mole de polymères), liaison H => grande cohésion des polyamides
- statistique des tailles de polymère : polymolécularité (ou polydispersité) détermine les propriétés du polymère. Exemple de polymère isomoléculaire = les protéines. Intérêt de la masse molaire moyenne en masse par rapport à celle en nombre (les propriétés du polymère dépendent de la taille et donc de la masse des chaînes) Différentes techniques permettant de déterminer la masse molaire en nombre et en masse = Les propriétés colligatives (propriété qui dépend du nombre et pas du soluté), la titration, La diffusion de la lumière, La chromatographie d'exclusion stérique.
- état physique des polymères : originalité : il existe différents états solides d'un polymère (état cristallin (taux de cristallinité rapporté à la structure de la macromolécule (cas du PEHD), état vitreux et caoutchoutique, séparés par la transition vitreuse). Pas d'état gazeux. Pas d'état liquide pour les thermoplastiques. CCL : en raison de la dispersion des macromolécules, pas de fusion franche sol/liq (courbe d'évolution du volume en fonction de T).
 1. l'état vitreux n'existe pas que pour les polymères : cas de la silice amorphe, du verre ordinaire = **propriété mécanique d'un solide (dureté et de rigidité) mais pas d'ordre microscopique (comme un liquide)**. Un polymère à l'état caoutchoutique à T_{amb} = un élastomère (ex= le caoutchouc), sinon il est dur (le polystyrène)
 2. influence de la structure de la macromol sur la T_g (attention grandeur cinétique qui dépend de la méthode de mesure => examen de grande tendance) : dépend de la cohésion entre les chaînes (lien avec le volume libre) : augmentation avec la masse molaire, avec l'intensité des interactions faibles, la flexibilité des chaînes, effets des substituants, effet des additifs : les plastifiants (eg : phtalates) abaissent la T_g (possibilité de les mouler plus facilement par exemple) : par diminution de l'énergie cohésive entre les macromol et création de volume libre : par exemple pour rendre le PVC élastique en remplacement du cuir
 3. l'état caoutchoutique : Le caractère élastique d'un élastomère est dû aux variations de l'entropie conformationnelle des macromolécules du polymère. Elasticité caractérisée par les tests mécaniques. On peut la modifier par la réticulation.
- propriétés particulières : textile hydrophobe
- question du recyclage des polymères
 - 1.
 - 2.
 - 1.
 - 2.

Exemples quotidiens

1. coton = cellulose presque pure. Nitrocellulose = cellulose nitré (comme la nitration du toluène) => poudre sans fumée (fulmicoton, coton poudre) (inventée par Paul Vieille, ingénieur des poudres et explosifs, compagnon de Marcellin Berthelot)

2. polymères produits en grande qté par l'industrie, dans tous ses domaines : polymères utilisés pour répondre à une fonction précise sous la forme d'un objet : polypropylène pour l'emballage plastique dur, kevlar pour le matériel des sports nautiques (très résistant), polytétrafluoroéthylène (teflon) pour le revêtement antiadhésif, PVC pour l'habitat (tuyaux en plomberie), PTFE (agroalim), caoutchouc pour le transport, polyester et polyamide (nylon 6,6) pour le textile, la bakélite plastique courant (phénoplastes pour les themodurs), polyéthylène glycol, pailles en acides polylactique , polystyrène cristal (dur, transparent, boitiers de CD) et expansé (blanc, peu dense, isolants thermiques ou emballage antichocs)
3. question des biomacromolécules (sucres, protéines, ADN/ARN) très importantes dans les systèmes biologiques.
4. un caoutchouc devient cassant à froid

Manipulations : Barbe et le Maréchal

1. différents procédés de polymérisation du styrène : polymérisation en masse, polymérisation en émulsion (eau + agar-agar(agent gélifiant et surfactant naturel)) : l'agar et le styrène forme des micelles.
2. dépolymérisation du polystyrène par chauffage => recyclage
3. polymérisation par polycondensation : synthèse du nylon en milieu biphasique (conditions de la réaction de Schotten-Baumann)

Ouverture :

- Législation sur les plastiques à usage unique : enjeux de recycler et biosourcer les plastiques (ces deux notions ne vont pas ensemble)

Plan détaillé :

I.

1

II.

III.

Questions :

—