

LC02 - POLYMÈRES

1^{er} juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : Lycée (Première STD2A !! (anciennement Term STL))

Bibliographie

- 🔗 La leçon de l'année dernière
- 🔗 Wikipedia

Prérequis

➤ Formules de Lewis, topologiques, semi-développées

correctrice : Anne-Laure Bacchetta.
annelaure.bacchetta@free.fr

Expériences

👉 Propriétés thermomécaniques de quelques polymères

👉 Synthèse du nylon 6-10

Ce qui s'est mal passé

- beaucoup de phrases n'ont pas de fin, ou finissent en "oui m'enfin voilà".
- Attention à équilibrer les réactions.
- Erreur sur la réaction projetée pour le nylon.
- Il faudrait analyser un peu plus la réaction du nylon. Rendement ?
- on manque un tout petit peu de temps sur la fin : on attaque le III au bout de 25 minutes.
- On voit vraiment rien sur l'expérience.

Commentaires du jury

Les questions :

- *Synthèse du Nylon, nom officiel pour l'hexaméthylènediamine ?*
- *Est-ce que le polytéréphtalate c'est simple ?* Non c'est une condensation, c'est un polyester. Ne pas l'appeler "polyéthylène téréphtalate".
- *Qu'est-ce que vous entendez par malléable ? Un autre terme ?* Plutôt élastomère, flexible et déformable. **Élastique**.
- *Connaissez-vous les numéros conventionnels des polymères courants ?* Ils existent, mais les connaître c'est compliqué. L'information est contenue dans un petit triangle sur le plastique, avec un texte ou un numéro indiquant la composition. *Ça peut être intéressant de l'inclure à la leçon.*
- *C'est quoi le code PP ? J'vous aide le premier P c'est pour "poly".*
- *Est-ce que le PET se recycle parfaitement, par exemple les bouteilles ? Le PET transparent pas de problème, l'opaque c'est plus compliqué ou même impossible.* En effet les couleurs sont des additifs qui peuvent nuire aux propriétés de recyclage.
- *La différence entre un polymère et une matière plastique ?* Plastique = polymère + additifs, colorants, etc. Le glycérol est le plastifiant dans l'expérience du polymère biodégradable. Il fait glisser les chaînes les unes sur les autres, comme du beurre.
- *Parmi les mécanismes en chaîne, y'a d'autres façons que la polymérisation radicalaire ?* Oui, par exemple la polymérisation cationique ou anionique.

- *transition vitreuse* ? Passage d'un solide à un truc mou, sous l'effet de la température. Cela correspond à la rupture des liaisons faibles. Il y a une petite expérience marrante à faire là.
- *Le petit logo écoemballage veut-il dire recyclé* ? Non, ça veut juste dire que l'entreprise qui fabrique l'emballage paie une contribution au recyclage.
- *Des polymères de la nature* ? Amidon, kératine, etc.

La question valeurs de la république.

Un élève vient te voir pour te dire qu'un de tes collègues le traite mal et lui met que des mauvaises notes. Tu fais quoi ?

Il faut rester objectif, et ne pas faire grand bruit trop vite. La première chose à faire c'est de rassurer l'élève et de lui dire "je vais lui en parler". Faire remonter au prof principal, puis si c'est toi le PP, en parler avec le prof, et si c'est de la récurrence ou si il y a un prétexte évident à la haine, en parler avec la direction.

Les remarques :

- être plus démonstratif sur l'intro, ne pas hésiter à faire passer les échantillons.
- Montrer des exemples de traitements différents : polyst. expansé ou durci par exemple.
- On a pas assez donné le fil directeur de la leçon en intro. Il faut poser une problématique. On veut montrer quoi ?
- Les titres ne correspondent pas au contenu.
- Attention la liste de définitions c'est moyen.
- Accentuer le lien au réel.
- Attention à pas parler de radical et de mécanisme. Par contre les modèles moléculaires c'est bien !
- Les couleurs c'est bien aussi, parce que là le tableau il était noir et blanc.
- Plus d'étymologie.
- Montrer la thermoplasticité, faire chauffer un truc avec un briquet et expliquer le côté malléable.

Table des matières

1	Qu'est-ce qu'un polymère	3
1.1	Définitions et exemples	3
1.2	Degré de polymérisation	4
2	Synthèse d'un polymère	4
2.1	Polyaddition	4
2.2	Polycondensation	5
3	Les polymères dans la vie courante	6
3.1	Propriétés thermiques et mécaniques	6
3.2	Enjeux environnementaux	7

Introduction

Les polymères représentent un groupe d'espèces chimiques extrêmement courant et présent dans notre vie quotidienne. On en trouve naturellement, comme par exemple le caoutchouc issu de la sève du caoutchoutier ou encore la cellulose, ou bien on peut en synthétiser nous mêmes comme en témoignent les innombrables plastiques que l'on peut trouver un partout autour de nous. Bien que toutes ces espèces soient regroupées sous l'appellation de polymère, ils peuvent avoir des propriétés bien différentes. Ainsi, la plastique composant un sac plastique est facilement pliable tandis que celui composant une bouteille est bien plus rigide. De même, tous les polymères n'ont pas le même comportement quand on les chauffe : certains vont se ramollir sous l'effet de la chaleur puis redurcir en se refroidissant (ils sont dits thermoplastiques) alors que d'autres durcissent ou bien ne sont pas sensibles à un apport de chaleur (ils sont dits thermodurcissables).

L'objectif de cette leçon est alors de caractériser les polymères pour ensuite étudier leur synthèse avant de finalement s'intéresser à leurs applications ainsi qu'à leur impact sur l'environnement. Le fil directeur restera la grande diversité des polymères.



Exemples de polymères :

On accompagne l'introduction d'une illustration avec différents types de polymères. On peut montrer une bouteille d'eau, un pull, une plaque de PVC, et s'en servir d'exemple suivi.

1 Qu'est-ce qu'un polymère

1.1 Définitions et exemples

Commençons pour le commencement : qu'est-ce qu'un polymère ? Un **polymère** est un ensemble de **macromolécules** de longueur variable et engendrées par la répétition de ce qu'on appelle un **motif**. Il est ainsi possible d'observer un enchaînement de milliers de motifs, ce qui justifie l'appellation de macromolécule. On peut citer comme exemple le polystyrène montré figure 1.

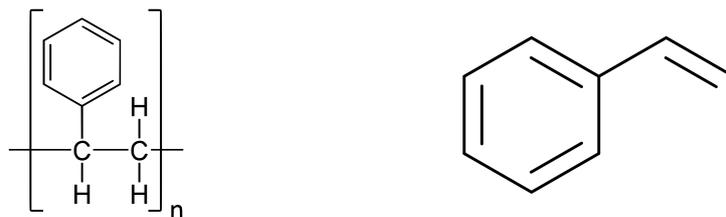


FIGURE 1 – Formules topologiques du polystyrène (à gauche) ainsi que du styrène (à droite) (*source : Wikipédia*)

Comme on peut le voir pour le polystyrène, la formule d'un polymère est donnée en encadrant le motif entre des crochets et en ajoutant un indice n qui indique la répétition de ce motif. On montre également le styrène à partir duquel on forme le polystyrène, mais il est important de faire la distinction entre le MOTIF et le MONOMÈRE qui nous permet de former le motif (dans le cas du polystyrène, le styrène est le monomère et non pas le motif).

Remarquons qu'un polymère peut être constitué de plusieurs motifs. On appelle **homopolymère** un polymère constitué de l'enchaînement d'un seul motif et **copolymère** un polymère constitué de l'enchaînement d'au moins deux motifs différents.

Contrairement à une molécule standard, un polymère est composé de macromolécules de longueur différente et donc de masse molaire différente. Définir un polymère par sa masse molaire n'a donc pas de sens et on préfère plutôt le caractériser par son degré de polymérisation.

1.2 Degré de polymérisation

Un polymère est constitué de chaînes de longueur différente. On définit alors le DEGRÉ DE POLYMÉRISATION EN NOMBRE qui représente le nombre moyen de motifs constituant le polymère (et donc la longueur moyenne de la chaîne.

Degré de polymérisation :

$$DP = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}} \quad (1)$$

La masse molaire moyenne d'un polymère peut être connue en mesurant sa viscosité ou son osmose. On peut également remonter à DP par RMN en se focalisant sur les protons des fonctions terminales dont on compare la courbe d'intégration à leur nombre connu. Par exemple, la masse molaire du polystyrène vaut 280,8 kg/mol tandis que celle du styrène vaut 104,15 g/mol donc le degré de polarisation vaut 2696 environ. Ainsi, la longueur moyenne d'une chaîne dans le polystyrène est 2696 motifs. Un polymère dont le degré moyen de polarisation en nombre est inférieur à quelques dizaines est appelé OLIGOMÈRE.

Pour voir les effets statistiques, on peut faire une CCM : tâche étalée.

On va maintenant s'intéresser à la méthode de synthèse d'un polymère, ou plutôt **aux** méthodes.

2 Synthèse d'un polymère

2.1 Polyaddition

Définition : 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.

Plus simplement, la polyaddition consiste en une succession d'additions dans la chaîne. L'exemple typique est celui du polyéthylène. Pour faire la polymérisation, on commence par **amorcer** la réaction en déstabilisant le monomère, le rendant apte à réagir. Le monomère activé va réagir sur un autre monomère, l'activant au passage, et propageant l'instabilité; c'est la phase de **propagation**. Enfin, deux faisceaux activés se rencontrent, et se rejoignent, ce qui est la phase de **terminaison**. Cette terminaison arrive de manière aléatoire, ce qui explique la longueur aléatoire des polymères.

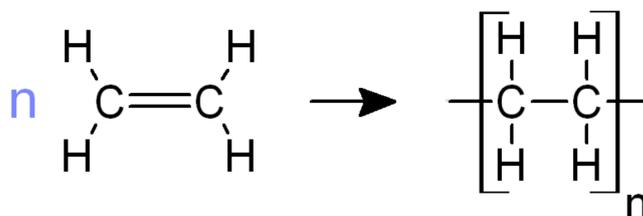
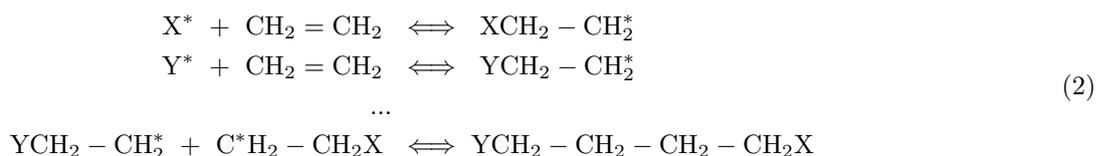


FIGURE 2 – Synthèse du polyéthylène à partir d'éthylène.



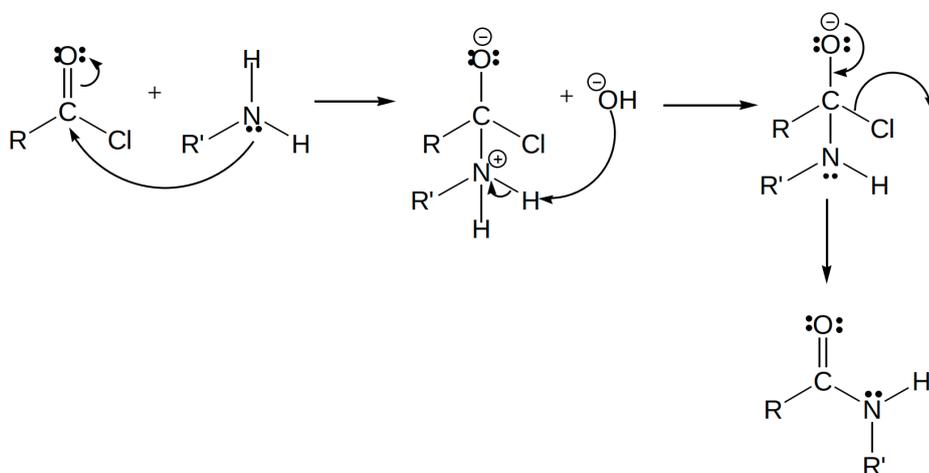
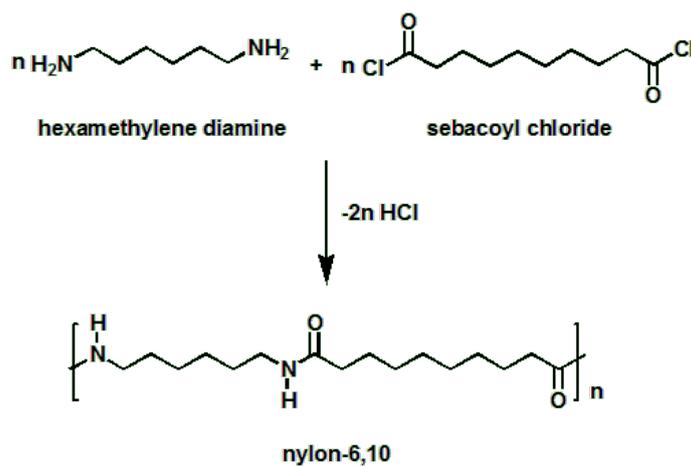
Modèles moléculaires pour montrer les étapes en même temps qu'on explique la polyaddition.

2.2 Polycondensation

Définition : la **condensation** de deux molécules est une réaction entre deux molécules qui en créent une plus grosse, avec un dégagement d'une petite molécule (de l'eau ou du HCl par exemple).

Définition : une réaction de **polycondensation** est une condensation et polymérisation de molécules polyfonctionnelles.

Exemple et illustration : si on note f_i une fonction chimique, on peut avoir $f_1 - X - f_1 + f_2 - Y - f_2$. L'exemple typique est le **nylon**, détaillé en dessous. La synthèse du nylon nécessite de prendre des précautions car elle dégage du HCl.



Synthèse du Nylon 6-10

🔗 Le livre de TP / <https://youtu.be/N44WDLKD6yI> ⌚ 5 minutes

matériel :

- 2 erlenmeyers de 50 mL pour les deux solutions à faire ;
- 1 moyen bécher de 250 mL où l'on va faire le mélange ;
- 2 éprouvettes pour mesurer les solvants ;
- Soude solide (0.28 g) ;
- Hexan-1-6-diamine (0.8 g) ;
- Chlorure de Sébacoyl (1.7 mL) ;
- Cyclohexane ou dichlorométhane (20 mL) pour solvater le dichlorure.

En préparation, on prépare la **solution 1** avec 1.7 mL du dichlorure dans 20 mL de dichlorométhane/cyclo dans un erlenmeyer (nocif et volatile! À faire sous hotte. Attention ça traverse le latex.) Une fois préparée on peut la mettre dans le bécher où se fera la solution.

Ensuite on dissout les 0.8 g de diamine avec les 0.28 g de soude dans 20 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer (pas besoin d'agitation magnétique, secouer à la main suffit) : c'est la **solution 2**.

Pendant la présentation, on verse **lentement** la solution 2 dans le bécher contenant la solution 1, en la faisant couler sur la paroi : la réaction se passe à l'interface. Avec une baguette de verre, on récupère la première couche de l'interface (elle est normalement un peu moche) et en la tirant on régénère l'interface entre les deux composés donc on peut continuer à tirer. On peut prendre une deuxième baguette en verre pour enrouler le film avec le même mouvement de quand on se tourne les pouces.

remarque : On peut aussi faire une synthèse au préalable en sortant tout le produit, rinçant à l'eau (le dichlorométhane part bien à l'eau) et faire sécher en l'entourant autour d'un gros bécher pour le montrer comme il faut si ça foire : on peut alors le manipuler avec les mains.

On sait maintenant synthétiser des polymères. Il nous reste cependant à répondre à la question de leurs propriétés et leurs applications.



3 Les polymères dans la vie courante

3.1 Propriétés thermiques et mécaniques

Il existe différents types de liaisons entre des molécules :

- les liaisons covalentes, qui sont très fortes (100 kJ/mol) ;
- les liaisons hydrogène (10 kJ/mol) ;
- les liaisons dues aux interactions de Van der Waals (1 kJ/mol), qui sont plutôt faibles.

Le type de chaîne qui constitue le polymère va déterminer le type de liaison en jeu entre les molécules. Ainsi, une chaîne linéaire fera intervenir peu de liaisons covalentes et donc seront reliées entre elles par des liaisons plus faibles. Au contraire, une structure plus complexe en 3 dimensions fera intervenir plus de liaisons covalentes.

De plus, si le monomère dont est issu le polymère possède un troisième site réactif supplémentaire en plus de ceux à ses extrémités, on peut obtenir une condensation entre les sites au milieu de ces monomères et donc relier les chaînes. On dit que le polymère est RÉTICULÉ.

Enfin, les chaînes d'un polymère peuvent être liées entre elles par des interactions faibles comme les interactions de Van der Waals (caoutchouc non vulcanisé) ou hydrogène (kevlar).

Les propriétés thermiques d'un polymère sont issues du type de liaisons qui le forment. Ainsi, les liaisons faibles en énergie sont plus faciles à rompre que des liaisons fortes comme les liaisons covalentes. Un polymère dont la structure est assurée par des liaisons faibles sera donc sensible à un apport de chaleur puisque les chaînes se rompront plus facilement et la structure peut être réorganisée. Au contraire, la rupture de liaisons fortes est difficile est le polymère ne pourra pas changer de structure sans être détruit.

De même, la structure des polymères peuvent déterminer leurs propriétés mécaniques. On distingue alors deux types de polymère :

- les polymères amorphes : leur structure est désorganisée, chaotique, les chaînes sont enchevêtrées (spaghettis trop cuits). Ces polymères sont malléables.
- les polymères semi-cristallins : leur structure est localement organisée (spaghettis pas cuits). Ils sont rigides et cassants.

Ainsi, il est possible de jouer sur la réticulation d'un polymère ainsi que son taux de semi-cristallinité pour obtenir des propriétés thermiques et mécaniques variées.

Nom	Chaîne	Structure	Liaisons	Ppté méca	Ppté thermique
Polyéthylène	Linéaire	Semi-cristallin	Faibles	Rigide	Thermoplastique
Polytéréphtalate	Linéaire	Amorphe	Faibles	Malléable	Thermoplastique
Epoxyde	Tridimensionnelle	Semi-cristallin	Fortes	Rigide	Thermodurcissable
Caoutchouc	Tridimensionnelle	Amorphe	Fortes	Malléable	Thermodurcissable

TABLE 1 – Différents exemples de polymères avec leur structure et leurs propriétés

Polyéthylène et PET : plastiques dont l'utilité dépend de s'ils sont malléables (sac plastique) ou rigides (bouteille).

Epoxyde : revêtement interagissant peu avec les aliments très utilisé dans industrie agro-alimentaire.

Caoutchouc : vulcanisé (invention en 1839 par Charles Goodyear ou 1844 par Thomas Hancock qui a déposé un brevet) car on a besoin du côté thermodurcissable.

3.2 Enjeux environnementaux

L'aspect environnemental est au coeur de toute synthèse d'un matériau, et les polymères n'y font pas exception. Leur synthèse est en effet très coûteuse en matière fossile, notamment en pétrole (2 kg de pétrole pour 1 kg de PET). Le recyclage de ces polymères paraît donc vital si l'on veut minimiser leur impact environnemental. Il semble difficile de recycler les polymères thermodurcissables mais heureusement ils ne représentent que 20 % des polymères utilisés. Ainsi, une bouteille en PET va subir toute une série d'étape afin d'être recyclée :

- Tri sélectif : le recyclage d'une bouteille commence chez le consommateur qui doit jeter la bouteille dans la poubelle jaune
- Centre de tri : après leur collecte, la bouteille est emmenée dans un centre de tri où elle sera triée des différents matériaux en fonction de la nature

- Centre de régénération : la bouteille est lavée, broyée en copeaux puis chauffée avant de finalement devenir des granules.
- Industrie : ces granules sont récupérés et remodeler pour donner une nouvelle vie au polymère qui renaît de ses cendres tel le phénix.

Ainsi, avec 27 bouteilles on peut faire un pull.

Une autre alternative est également de concevoir des polymères recyclables et biodégradables, même s'ils ne sont pas toujours revalorisés une fois utilisés... De plus, ils peuvent se dégrader assez vite pendant leur utilisation.



Polymère biodégradable

📖 Le livre de TP

⌚ n minutes

Matériel :

- Bain-marie (cristalliseur avec plaque chauffante)
- Bécher de 100mL
- Agitateur magnétique
- 2,5g d'amidon de maïs (Maïzena)
- Glycérol
- Acide chlorhydrique à 0.1 M
- Hydroxyde de sodium à 0.1 M
- Boîte de Pétri
- Graisse

Préparer un bain-marie à une température de 90 °C. Dans un bécher de 100 mL, peser 2,5 g d'amidon de maïs. Ajouter 2 mL de glycérol. Ajouter trois gouttes de colorant alimentaire liquide, 20 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique 0.1 M tout en agitant. Chauffer la préparation au bain-marie à une température de 90 °C jusqu'à épaississement (15 min environ). Ajouter hors du bain-marie 3 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0.1 M sous agitation, puis verser le contenu du bécher dans une boîte de Pétri en verre *préalablement graissée* qui sera placée 1 h à l'étuve.

Conclusion

Cette leçon nous a donc permis d'introduire la notion de polymère, comment les fabriquer et comment jouer sur leur structure pour obtenir des propriétés précises. Cette leçon a également sensibilisé l'audience à l'impact environnemental de ces polymères, notamment vis à vis de leur coût en pétrole, en dépit de leur utilisation extrêmement répandue dans des domaines divers et variés. Cela permet de comprendre tout l'intérêt de la recherche sur ce sujet.