

LC02 - Polymères (Lycée)

Clément (DE LA SALLE + COLLÉAUX)

17 juin 2020

Niveau : Lycée (STD2A)

Bibliographie

↗ Physique-chimie 1re STL/STI2D, Nathan	→	Base de la leçon
↗ La chimie expérimentale 2, Jean-François Le Marchéal aka JFLM	→	Bien pour les expériences
↗ site	→	
↗ programmes	→	
↗ <i>Fontanille, Gagnou</i> , Chimie et physico-chimie des polymères	→	chap 7.5 pour des mécanismes
↗ polycondensation du nylon 6-10	→	
↗ <i>Chimie tout-en-un PC/PC*</i> , Fosset	→	chap. 14 (présentation, interactions)
↗ plastique biodégradable (oui mais polymère ?)	→	

Prérequis

➤ Interactions de VAN DER WAALS, liaisons H...

Expériences

👤 Synthèse du Nylon-6,10

👤 Synthèse et dissolution d'un polymère biodégradable

Table des matières

Table des matières	1
1 Définition et exemples	2
1.1 Exemples	2
1.2 Définition	2
2 Synthèse des polymères	3
2.1 Polyaddition	3
2.2 Polycondensation	4
3 Propriétés macroscopiques des polymères	5
3.1 Caractéristiques physiques	5
3.2 Aspects environnementaux	7

Introduction

Les polymères sont partout :

- Plastique (ça fait déjà beeeaaauucoup)
- Caoutchouc
- Film alimentaire
- Polystyrène
- Kevlar (bon ça on en voit moins tous les jours)

Pourtant ils n'ont pas tant de chose en commun que ça *a priori* : les bouteilles en plastiques se tordent mais restent dures, le caoutchouc est plutôt mou et élastique (reprend sa forme initiale), le kevlar est plutôt très dur... Pourquoi ? Pourquoi sont-ils si utiles ?

1 Définition et exemples

1.1 Exemples

On a vu qu'à l'échelle macroscopique, on peinait à trouver un point commun à tous les polymères... C'est donc à l'échelle moléculaire qu'il faut voir ce qu'il se passe !

Prenons les exemples du polystyrène (ça tout le monde voit ce que c'est) et du polyéthylène (constitue la matière plastique la plus commune : 1/3 des plastiques produits en 2018 d'après WIKIPÉDIA).

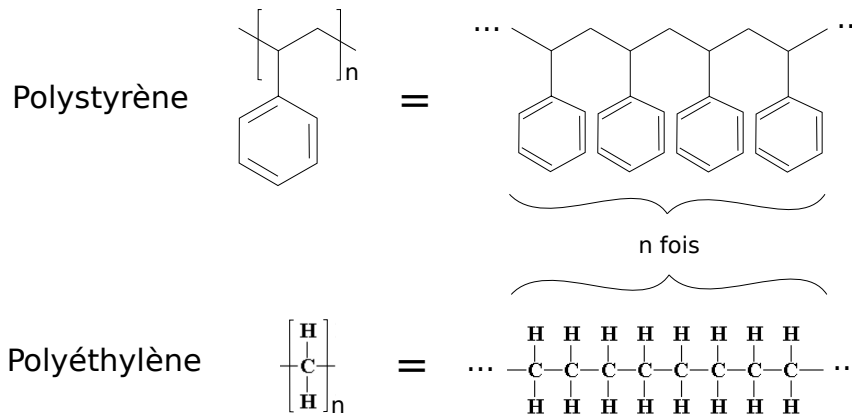


FIGURE 1.1 – Formules des polymères, le n indique le nombre de fois qu'apparaît le motif. Cette valeur atteint facilement 1000 mais peut aller bien plus loin...

On remarque une propriétés très singulière de ces molécules : ce sont toutes les deux de répétitions de motif élémentaire ! On peut alors imaginer que certaines chaînes peuvent ainsi atteindre des tailles très grandes... Une balle rebondissante en caoutchouc c'est en gros une seul emolécule !

1.2 Définition

Définition : Polymère et motif

Un **polymère** est une molécule construite comme la répétition d'un **motif**.

Exemple

Dans les deux cas précédents, le polymère est la chaîne complète et le motif est encadré entre crochets... Le motif **n'est pas** une molécule!

Définition : Monomère

Un motif est parfois lui-même l'association de plusieurs **monomères**. Un monomère par contre c'est une molécule!

Exemple

Le Nylon-6,10 possède un motif formé à partir de deux monomères (notés 1 et 2)

Nylon-6,10

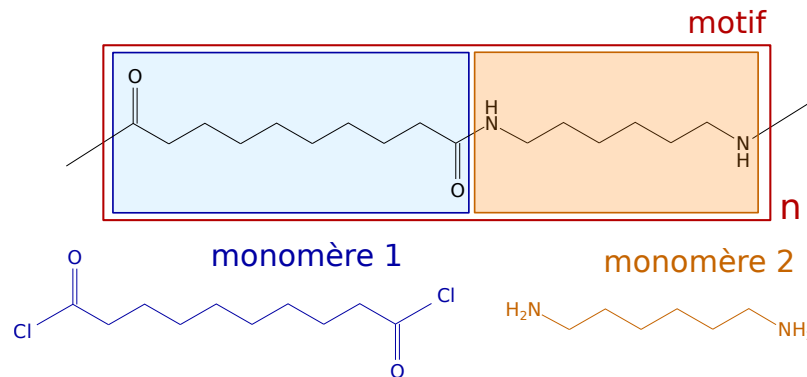


FIGURE 1.2 – Le nylon-6,10 est formé de deux monomères, contenant respectivement 6 et 10 atomes de carbones (il existe aussi du nylon-6,6)

Vu la structure des polymères, on imagine simplement que pour les créer, il faut beaucoup de monomères (comme des briques)

2 Synthèse des polymères

Il existe plusieurs types de synthèses :

2.1 Polyaddition

Définition : Polyaddition

Dans une **polyaddition**, les monomères s'additionnent par ouverture d'une double liaison covalente.

Exemple

Dans le cas du polystyrène, c'est la molécule de **styrène** (monomère) qui s'additionne sur elle-même :

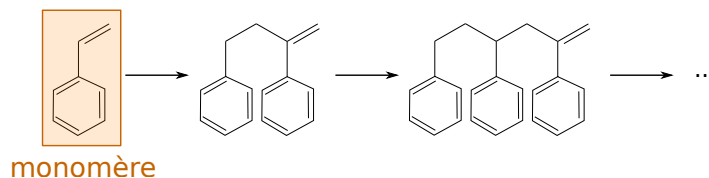


FIGURE 2.1 – Le monomère s'ouvre puis les additions se succèdent... Il arrivera un moment où elles s'arrêteront, après un nombre d'addition *a priori* aléatoire.

| Mais vu la tête des monomères du nylon-6,10, on ne peut pas imaginer un tel type de réactivité...

2.2 Polycondensation

Définition : Polycondensation

Dans une polycondensation, les monomères se lient entre eux en libérant une petite molécule au cours du processus (souvent de H₂O ou HCl)

Exemples

- Dans le cas du nylon, les fonctions de chlorure d'acyle et réagissent avec les amines formant un polyamide (nylon) et de l'eau
- On peut imaginer d'autres réactions telles :

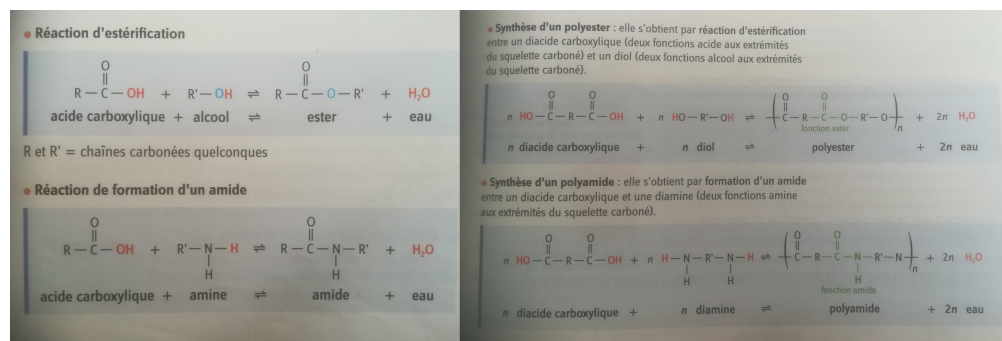


FIGURE 2.2 – D'autres polycondensations envisageables... À chaque fois, il y a de l'eau qui s'en va.

Expérience : Synthèse du Nylon-6

JFLM, p.119

⌚ 5 min

On fait ça sous hotte avec des gants. Petite astuce pour enrouler le film : le faire avec deux tiges et non pas une seule! À dire pendant la manip :

- Phase du dessus (aqueuse) : diamine
- Phase du dessous (dichlorométhane) : dichlorure d'acyle
- La phénolphaléine permet de colorer la phase aqueuse, afin de mieux les distinguer
- Dichlorométhane dangereux
- Au fur et à mesure que l'on tire, on extrait des réactifs des phases... À un moment il n'y en aura plus (normalement chlorure d'acyle est limitant car plus cher)

Remarques

- Ce type de synthèse n'est pas utilisé en industrie mais est remarquablement élégant, surtout pour une leçon!
- On connaît le nylon surtout pour son utilisation dans les bas et les parachutes

Maintenant qu'on sait comment tout ça fonctionne, on revient aux propriétés macroscopiques et tenter de les expliquer!

3 Propriétés macroscopiques des polymères

3.1 Caractéristiques physiques

Définition : Thermoplastique et thermodurcissable

On constate tout d'abord qu'il existe deux types de comportement face à une hausse de la température :

- Soit le matériau devient plus malléable en étant chauffé. On dit qu'il est **thermoplastique**.
- Soit il reste dans sa forme initiale et définitive. On dit alors qu'il est **thermodurcissable**.

Définition : Matériau thermoplastique

Un matériau est dit **thermoplastique** si il devient plus malléable en étant chauffé.

Définition : Matériau thermodurcissable

Un matériau est dit **thermoplastique** si il reste dans sa forme initiale en étant chauffé.

On explique ces comportements par les liaisons intermoléculaires qui lient les chaînes entre elles :

- S'il existe des liaisons H, à base température, celles-ci fixent la forme du matériau. Cependant elles cassent facilement lorsqu'on augmente la température (énergie de liaison hydrogène : 40 kJ/mol). Dans ce cas, le matériau réagit beaucoup plus facilement à la contrainte : il est **thermoplastique**.

- Si ce sont des liaisons covalentes qui lient les chaînes entre elles, alors on aura beau chauffer, les liaisons resteront toujours (énergie de liaison covalente 500aine de kJ/mol) : le matériau est **thermodurcissable**.

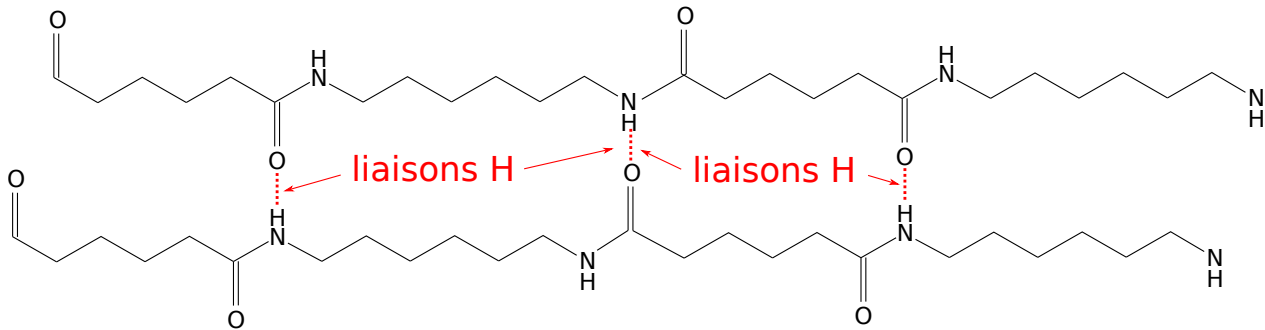


FIGURE 3.1 – Les liaisons H renforcent les liens entre les chaînes, mais à haute température, elles se rompent, contrairement aux liaisons covalentes.

Définition : Structures amorphe et semi-cristalline

De plus il existe une autre distinction des propriétés macroscopiques :

Polymère amorphe L'arrangement des chaînes est désorganisé, elles sont enchevêtrées. Le matériau est alors malléable (bouge facilement sous la contrainte) et plastique (reprend sa forme initiale).

Polymère semi-cristallin Le matériau est localement organisé. On peut quantifier cette organisation grâce au **taux de cristallinité** (proportion des zones cristallines dans le matériau). Plus ce taux augmente, plus le matériau est rigide

Définition : Polymère amorphe

Un polymère est dit **amorphe** lorsque l'arrangement des chaînes est désorganisé, elles sont enchevêtrées.

Définition : Polymère semi-cristallin

Un polymère est dit **semi-cristallin** si l'arrangement de chaînes est localement organisé.

Remarque

On peut faire appel à la légendaire (mais tellement efficace) analogie avec un plat de spaghetti ! Amorphe = spaghetti cuits dans du beurre salé de Guérande (on se respecte s'il vous plaît), tandis que semi-cristallin = certaines zones sont organisées comme des spaghetti pas cuits.

3.2 Aspects environnementaux

Les polymères présentent un énorme avantage en plus d'être simples à synthétiser, et très adaptables : ils sont, pour la plupart, recyclables ou bien biodégradables. Ceci est d'autant plus important que la fabrication des polymères est souvent basée sur l'extraction de matière fossiles...

Pour être recyclé, un polymère va devoir suivre plusieurs étapes :

Tri Les usagers jettent le plastiques dans la poubelle jaune puis, un tri spécialisé différencie les natures des matériaux dans un centre approprié

Regénération Lave et broie les matériaux en petites granules

Recycleurs Les granules sont ré-utilisées pour fabriquer de nouveaux objets

Le saviez-vous ?

Avec 27 bouteilles recyclées, on peut créer un pull

Remarque

Du fait du passage par le broyeur, les polymères doivent être nécessairement **thermo-plastiques** ! C'est triste parce que 20% des polymères sont **thermodurcissables**, et donc non recyclables.

Manip' : Dissolution d'un polymère biodégradable

Paraît que c'est dans un bouquin "kit Jeulin" mais pas trouvé :(

Conclusion

Démerde toi, là j'ai envie de me casser juste :D Ou alors chimie verte, à toi de voir

Questions

- ★ Qu'est ce qu'il y a au bout des chaînes
- ★ Différences rigide / cassant et malléable / plastique, quelles grandeurs permettrait de distinguer ça ?

Cassant c'est lié à la rupture sous la contrainte, plastique se divise en deux catégories :

- *élastique : réversible*
- *malléable : irréversible*

- ★ Un exemple de polymère qui fait intervenir des liaisons ioniques (moi j'en connais pas)

Bah du coup moi non plus

★ Il y a plusieurs types de récupération... Il y a-t-il d'autres façons de recycler que juste fondre puis reformer ?

On peut faire de la dépolymérisation pour réobtenir les monomères (beaucoup de travaux actuels pour trouver les bons catalyseurs)

★ Quel est le problème de plastiques bio-sourcés ?

Demande beaucoup d'énergie (cultiver beaucoup de champ) donc pas totalement indépendant de l'industrie du pétrole

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 « phthalates » 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.