

LC 03 : Polymères (L)

prérequis

- liaisons covalente, H et de VanW.
- Base de chimie organ (nomenclature, groupes fonctionnels...)

I ntro

2 types de matériaux sont utilisés par l'homme dans l'industrie vestimentaire

→ ceux dit Naturels que ce soit d'origine Animale ou végétale (soie, laine) (coton, chanvre)

→ et les artificiels, obtenus par \pm transfert de la nature \pm (naturelle ou à partir de pétrole)

MAIS \neq nature de ces matériaux, ils sont constitués de longues molécules et forme \pm polymère.

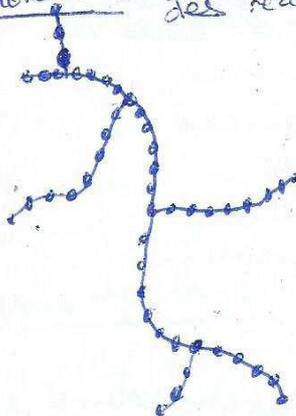
ET tout ~~ce~~ que l'on appelle communément "plastique" (les matériaux) sont également des polymères.

I Généralité sur les polymères

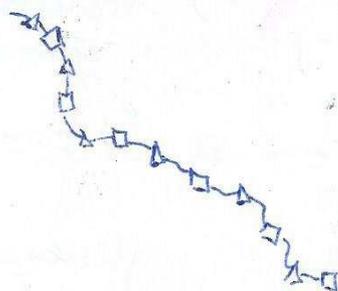
1) Définitions

Def = polymère GREC: POLY = plusieurs, MEROS = PARTIES c'est \pm ensemble de \pm molécules enchaînées par la répétition d' \pm motif.

Def = monomère GREC: MONOS = 1 seul, MEROS = PARTIE des réactions de polymérisation. → ce sont les réactifs



motif \bullet , monomères \bullet



motif \square , monomères \square

b) nature de la chaîne

Homopolymères \longleftrightarrow Copolymères

un seul monomère dans le polymère

↳ alterné

↳ en bloc

↳ statistique

Rmq on va jouer le dessus si on veut des réticulations et si B permet 1 réticulation ^{pour ex}
c'est l'idée de comparer la fonctionnalité des monomère par rapport à 2

Maintenant qu'on a tous 1 brie idée de ce qui est 1 polymère, on peut se demander comment ils sont synthétisés (on se limite aux polymère synthétique donc).

II) Synthèse d'un polymère

Il y a 2 grandes familles de technique de synthèse des polymères \rightarrow polyaddition
 \rightarrow polycondensation.

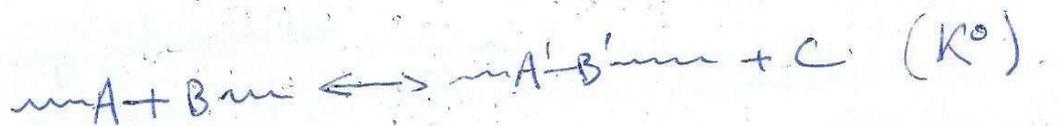
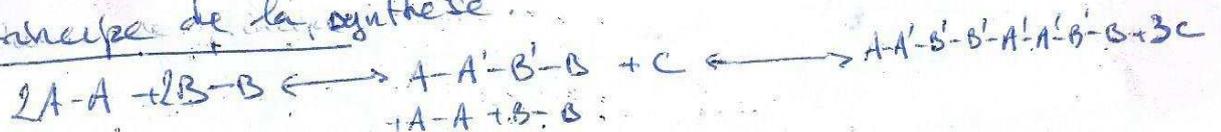
1) polycondensation

a) définition

C'est la réaction entre des molécules bifonctionnelles avec élimination d'un résidu à chaque étape.

\rightarrow les molécules sont obtenues en reliant les monomères par des liaisons covalentes.

b) principe de la synthèse



Rmq réactivité dépend des groupements A et B (et en nombre relatif de la chaîne)

fin de croissance

c'est souvent d'abord l'équilibre de la réaction ci-dessus qui limite la longueur des chaînes des polymères.

et alors $\left(\begin{array}{l} \bar{n}_{polyester} \approx 5 \\ \bar{n}_{polyamide} \approx 20 \end{array} \right)$

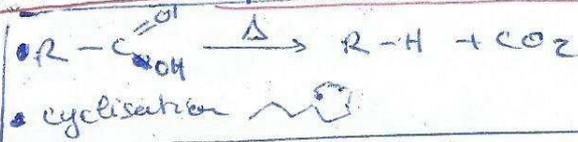
sans méthode de déplacement d'éq.

Mais il y a des techniques de Koryga de déplacement d'équilibre dans le sens de formation des produits applicable ici. Dans ce cas, la fin de croissance sera due à des réactions parasites

ou à des problèmes de diffusion (chaîne @ grande \rightarrow mobilité réduite \rightarrow choix @ tarés)

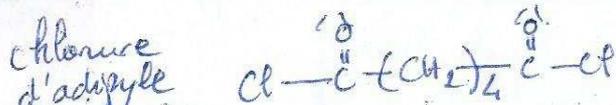
et alors $\left(\begin{array}{l} \bar{n}_{polyester} \approx 200 \\ \bar{n}_{polyamide} \approx 500 \end{array} \right)$

avec méthode de déplacement d'éq.



d) L'exemple du Nylon 6,6

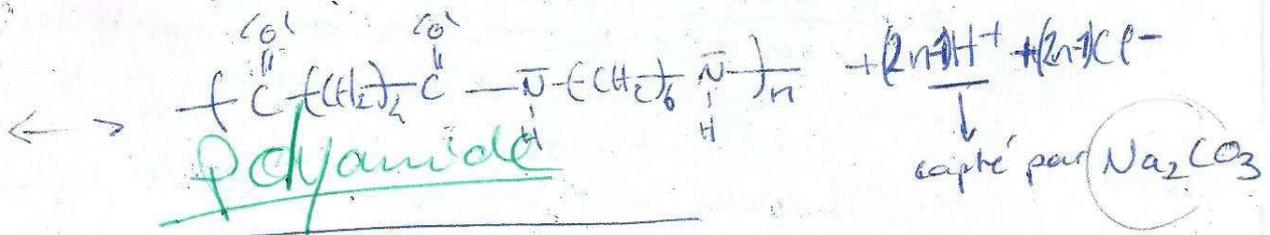
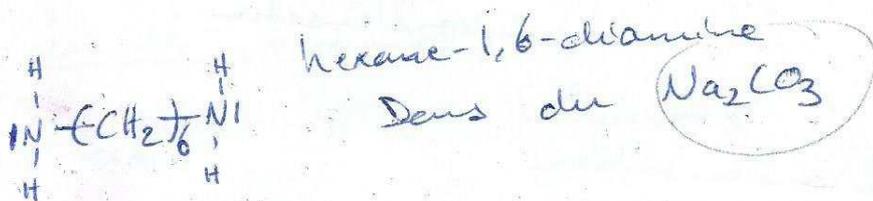
Synthèse NYLON 6-6



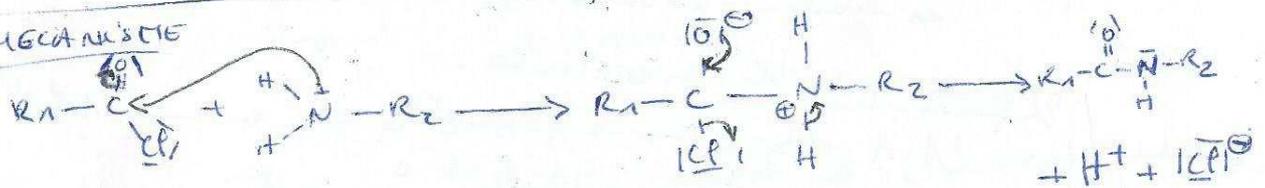
(log incolore courant)

DANS CH_2Cl_2 (dichlorométhane) \rightarrow GANT. en NITRILE

(+)



MÉCANISME



Rng c'est 1 copolymère alterné linéaire.

2) polyaddition

a) principe

- réactions reposent sur l'activation d'un centre actif ne préexistant pas sur le monomère
- d'où la nécessité d'utiliser un initiateur
- 1 centre actif additionne 1 monomère et donne naissance à 1 nouveau centre actif

Rng en générale cette méthode aboutit plus rapidement à des polymères de \overline{DP} plus élevé que l'avec une synthèse par polycondensation.

$$\overline{DP}_{polyadd} \approx 10^3 - 10^6$$

b) schéma de la synthèse

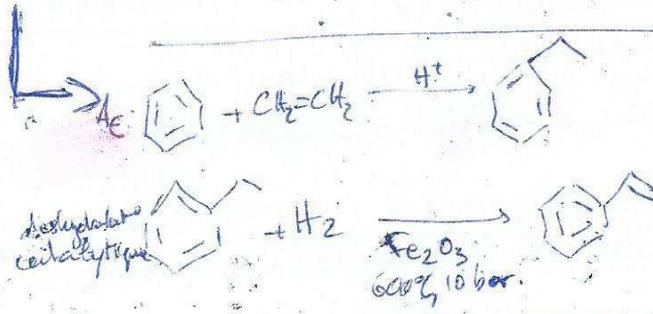


c) fin de croissance $MA^* + MA^* \rightarrow MA - A \sim A^*$

d) exemple de la polyaddition du styrène



production \rightarrow 20 MT/an dont 60% par synthèse du PS (le reste par voie radicalaire).

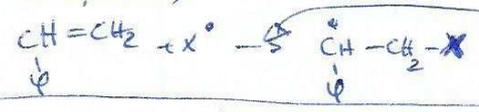


↓
jouets, pots de yaourt, emballage transport

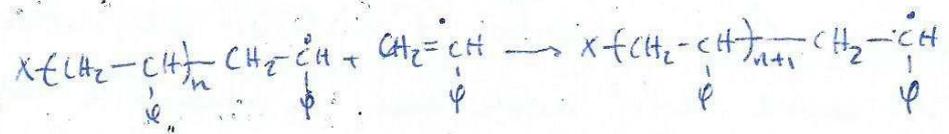
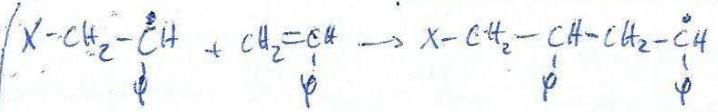
Synthèse polystyrène

Activation

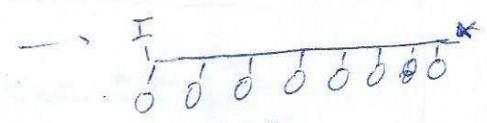
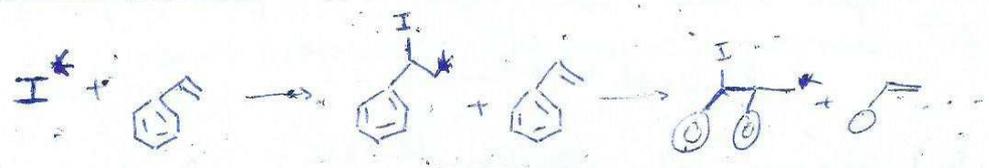
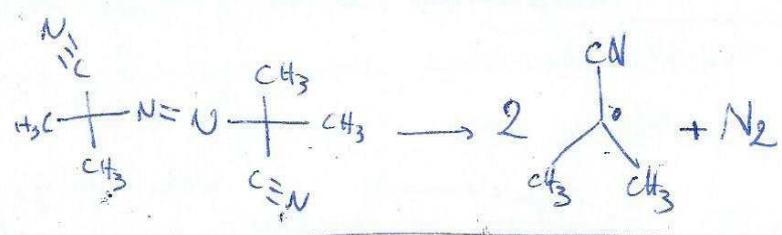
→ pour poly addition C^{\oplus} , attaque par H^+ → A₂ Markovnikov (C⁺ le plus stable)
 (ici) → poly addition C^{\bullet} , attaque par X^{\bullet} (contrôle stérique) → A₂ Karasch



propagation



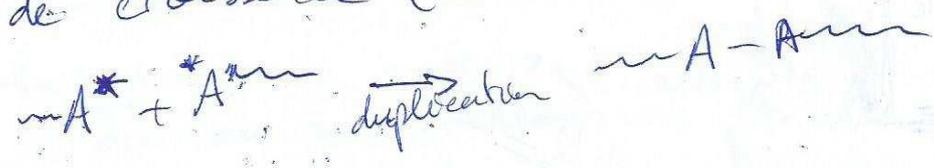
AIBN



Ring 1₆ transfert de centre actif (entraîne une ramification car une cyclisation (auto-ramification))

⇒ polymère ramifié → amorphe

fin de croissance (terminaison)



III) propriétés - Applications et Recyclage des polymères

1) propriétés et applications

a) propriétés thermiques et liaisons

Def) liaisons Iaires = dans la chaîne = liaisons covalentes
(1000 kJ/mol)

Def) liaisons IIaires = entre les chaînes = liaisons

electrostatique ou covalente
• ion-ion
• ion-dipôle
• Hydrogène
• de Van der Waals
(polymères, réticulés)

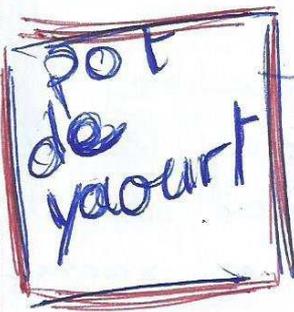
→ ces ≠ liaisons jouent un rôle dans les propriétés du polymère.

a) polymères thermoséables

Def) → les polymères thermoséables
↳ liaisons IIaires = liaisons covalentes
conferant 1 structure 3D (réticulée)
→ forme définitive lors de la fabrication

Def) → les polymères thermoplastiques

↳ chaînes à structure linéaire
↳ liaisons IIaires = liaisons faibles



↳ effet de la chaleur = ramollir (rupture des liaisons IIaires)
et alors polymère souple malléable
et redurcit au refroidissement
→ moulage

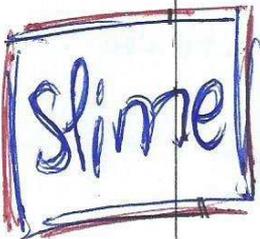
b) propriétés mécaniques et structure

sont gouvernées par la structure moléculaire
→ On distingue alors 2 types de structures

→ structure amorphe

↳ arrangement des chaînes désorganisé et enchevêtré

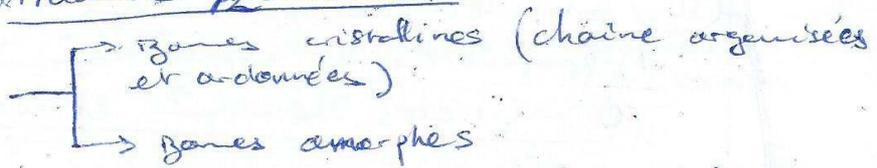
⇒ matériaux résistants aux chocs, malléables et plastiques



Manip "mémoire de forme" avec un pot en polystyrène et un découpeur thermique

slime® fabriqué en préparation, on montre juste les propriétés mécaniques (et thermiques, à tester)

→ structure $\frac{1}{2}$ cristalline



On définit taux de cristallinité qui caractérise la proportion des zones cristallines par rapport aux zones amorphes.

⇒ matériaux d'autant \otimes rigides et cassants que le taux de cristallinité est élevé.

finalement \neq structure moléculaire \otimes liaisons liaisons
⇒ propriétés thermomécaniques TRÈS variées.

c) Applications

→ Tableau sur transparent (transparent B)
Applications aussi diverse que les propriétés.

2) Recyclage

valorisation de matière première pour économiser ressources fossiles comme le pétrole, limiter les problèmes environnementaux liés au stockage des déchets incite au Recyclage.

par exemple, 30 bouteilles PET \rightarrow 1 pull polaire.
(30g/bouteille)

→ Tous les polymères thermoplastiques sont recyclables et il représente 80% des matières plastique utilisées.

→ les thermosensibles ne sont pas recyclables (pas à faible coût en tout cas).

Manip
Dépolymérisation
du polystyrène

Conclusion : reprise de ce qui a été vu, dire que les polymères c'est génial parce qu'on peut choisir les propriétés qu'on veut qu'ils aient avant de les fabriquer. Et comme on c'est surtout contenté des polymères synthétiques, on peut ouvrir en parlant de ceux naturels et artificiels et en partant dans le naturel, on peut même aller jusqu'à citer des polymères du vivant : les protéines (avec 20 motifs, les acides aminés) et l'ADN (avec 4 motifs, ATGC) par exemple.

BIBLIO :

TEC&DOC de chimie orga. De Pierre Gréacias

Physique chimie 1ère stl, STI2S, Nathan

Barbe, Maréchal_ chimie expérimentale chimie orga.