

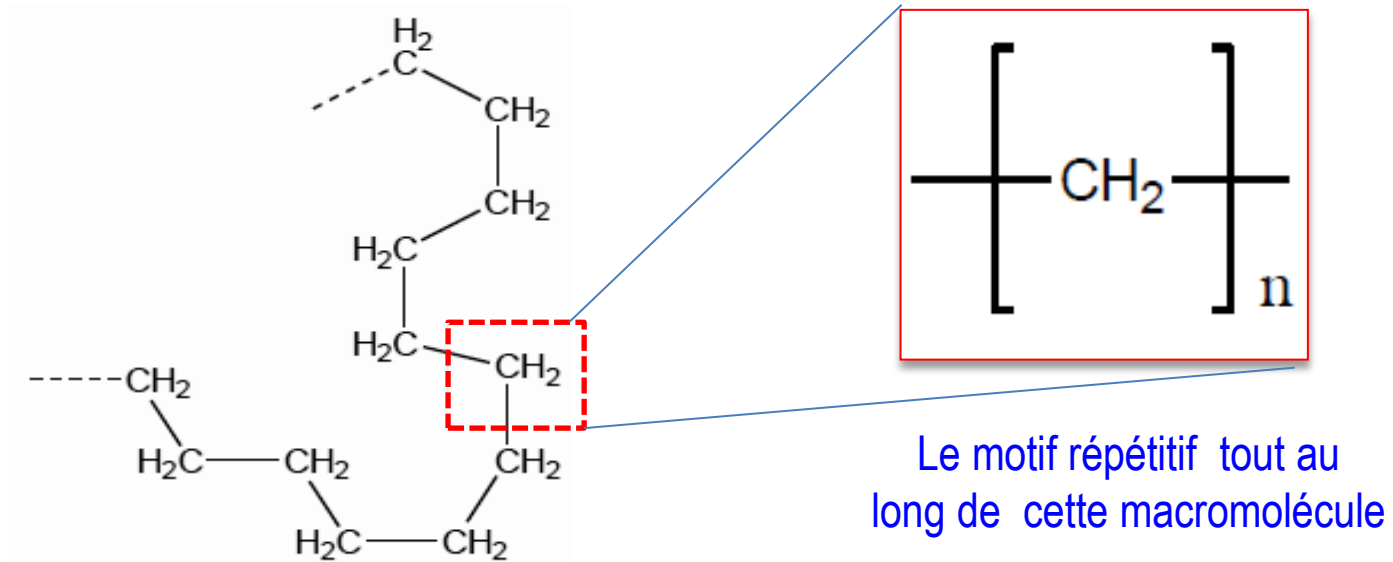
2.9 Polymères

Les polymères

- Les polymères font partie d'un nombre important d'objets, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles;
- Les polymères désignent des matières abondantes et variées;
- La découverte des polymères était bien avant **1919** (Staudinger), mais l'essor des polymères commence essentiellement entre les deux guerres mondiales



Qu'est ce qu'un polymère ?



- **Polymère = Poly (nombreux) + meros (parts)**
- Un polymère est une macro-molécule, organique ou non, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif ou monomère, tous reliés entre eux par des liaisons « **covalentes** »
- De très haute masse molaire (jusqu'à 1.000.000g/mol);

Origine des polymères

- **Polymères naturels**



Extraction du milieu naturel et purification

- Latex Hévée (caoutchouc naturel)
- polysaccharides :
 - La cellulose (D-glucose entre 15 à 15000),
 - Les amidons, alginates,
- Polypeptides (collagène, gélatine...)

- **Polymères artificiels**

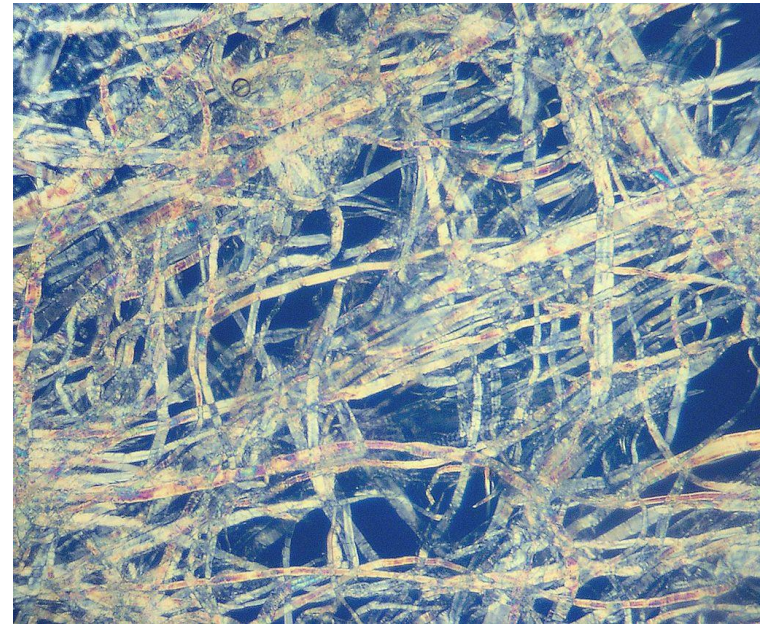
Modification chimique des polymères naturels;

Exemple: Les matières plastiques, le nylon, polystyrène

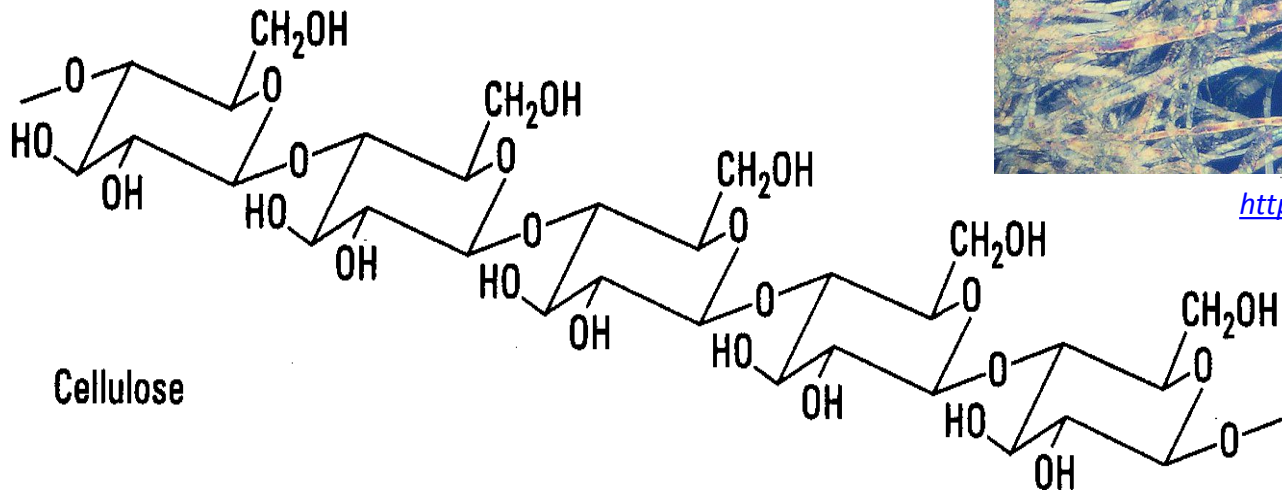


Exemple: macromolécule de la cellulose

cellulose d'un mouchoir **en papier**
grossie **200 fois** en lumière polarisée.

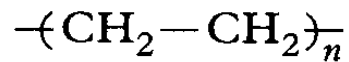


<https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose>



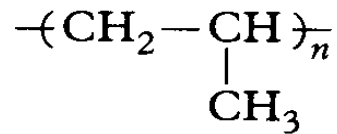
Cellulose

Exemples de polymères



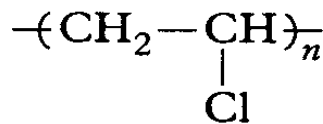
Polyéthylène

PE



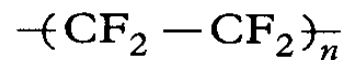
Polypropylène

PP



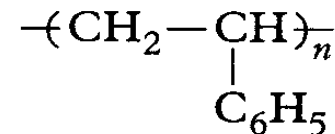
Polychlorure de vinyle

PVC



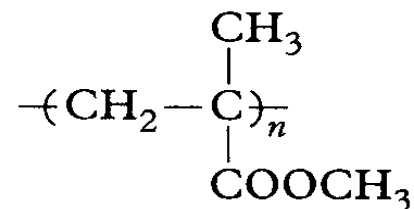
Polytétrafluoroéthylène

PTFE



Polystyrène

PS



Polymétacrylate de méthyle PMMA

Degré de polymérisation

- Le nombre de répétitions du monomère (nombre d'unités de base dans la chaîne) s'appelle **degré de polymérisation** (dp)
Le degré de polymérisation moyen est relié à la masse molaire du polymère :

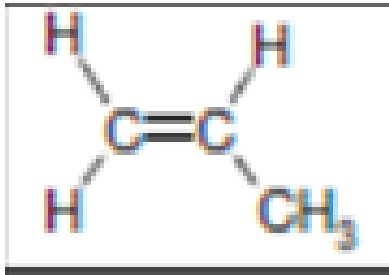
$$M_{polymère} = n \times M_{monomère}$$

n : est le degré de polymérisation

Exemple d'application

En utilisant le tableau 2.4, calculez la masse molaire moyenne d'un polypropylène de degré de polymérisation égal à 8000.

Données : $M_{\text{monomère}} = 42.072 \text{ g/mol}$;



$$M_{\text{polymère}} = n \times M_{\text{monomère}}$$

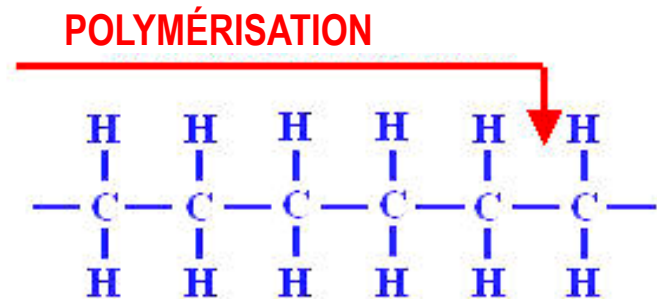
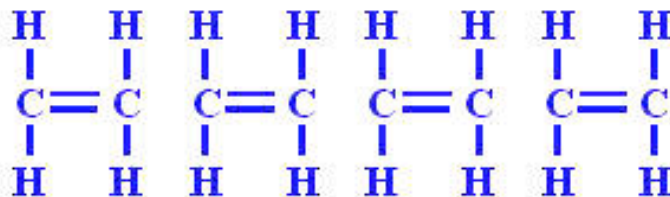
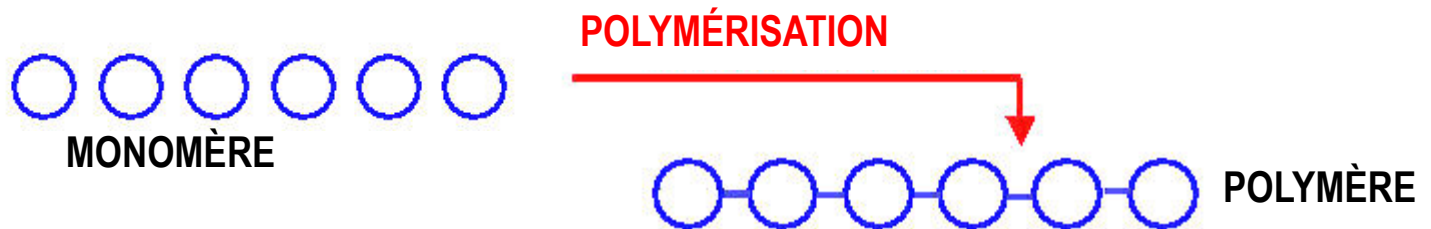
$$M_{\text{polypropylène}} = 33657 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{polypropylène}} = 8000 \times 42.072 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{polypropylène}} = 33657 \text{ g}$$

Polymérisation

- La synthèse des polymères met en jeu des réactions de qui consiste donc à associer ces monomères par des liaisons carbone-carbone



Synthèse des polymères

Selon la méthode de synthèse on trouve :

- **Polymérisation par addition**

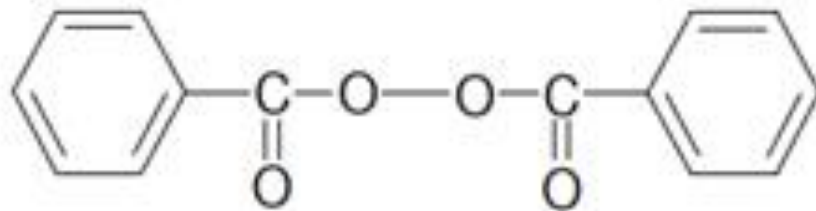
- Réaction en chaîne, le polymère s'additionne de l'extrémité de la chaîne;
- Tous les atomes des molécules de base se retrouvent dans la molécule géante finale (PP, PE, PS, ...)

- **Polymérisation par condensation**

- Réaction de la chimie organique entre les groupements fonctionnels de chaque molécule de départ;
- Il y a élimination de certains atomes des molécules de base ce qui forme de sous produits : H_2O , HCl : ou NH_3 .

1. Polymérisation par addition : **amorçage**

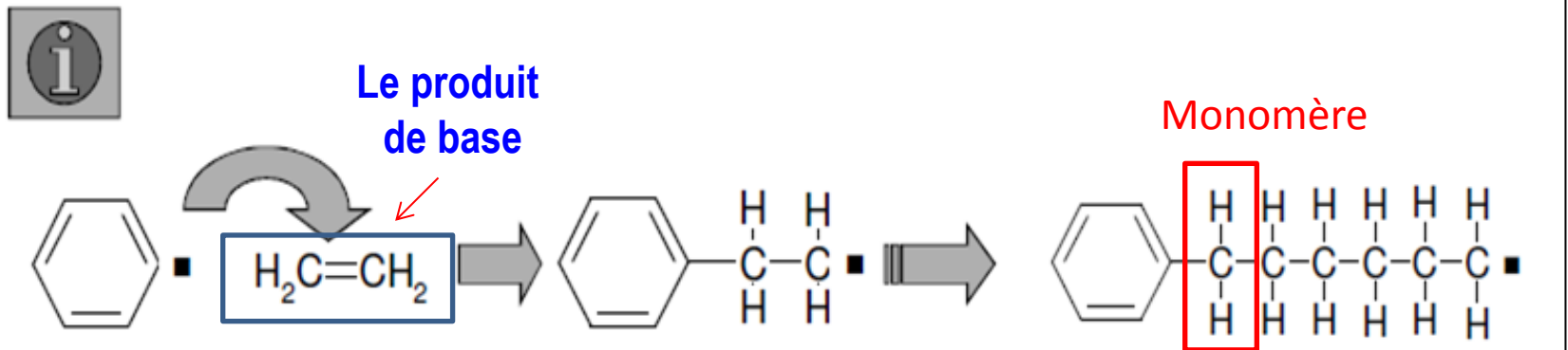
- Le mode de polymérisation (synthétique) le plus courant
- La technique la plus fréquemment employée est la polymérisation par radicaux libres (molécule possédant un électron non-pairé) à partir de monomères contenant une liaison double C=C; ce procédé nécessite le recours à un catalyseur qui réalise « l'amorçage ».



Peroxyde de benzoyle
(agent actif de Clearasiltm!)

2. Polymérisation par addition : Propagation

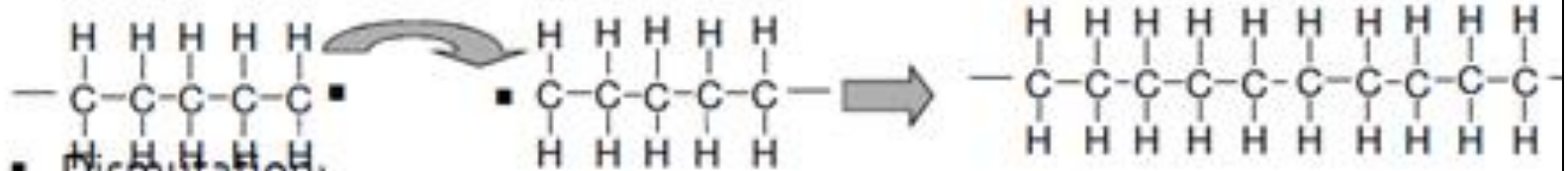
- Les radicaux libres sont très instables et leur électron solitaire a alors tendance à briser la liaison double du monomère, ce qui crée un autre radical libre pour que le processus se répète...en chaîne.



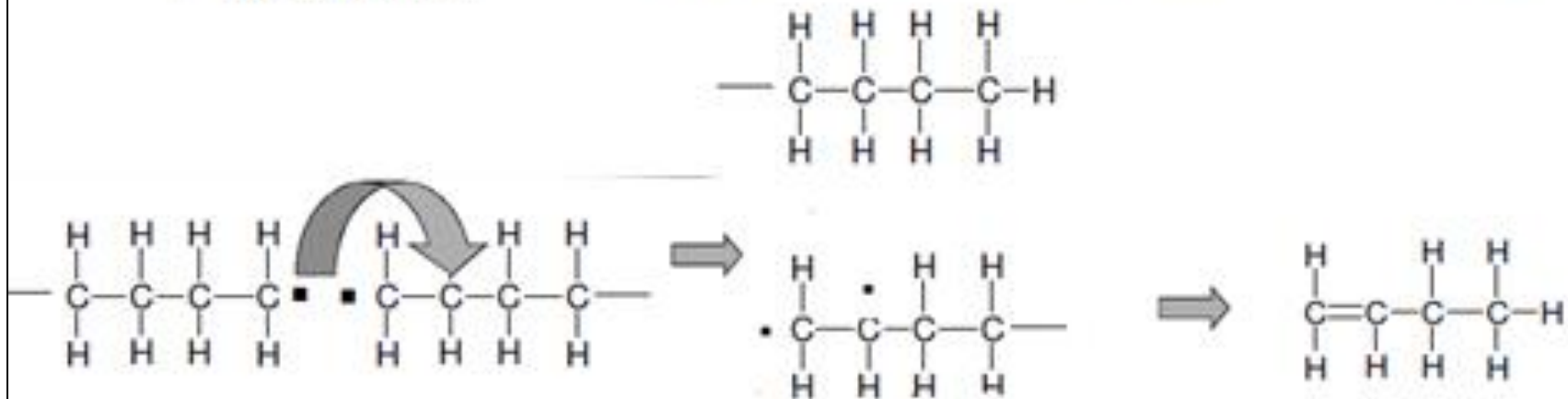
3. Polymérisation par addition : **Terminaison**

- Comment cela se termine-t-il? Par épuisement, par couplage de chaînes ou par *dismutation*

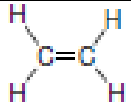
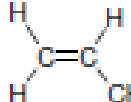
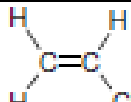
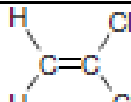
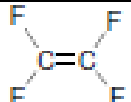
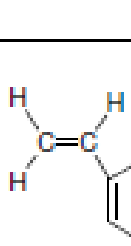
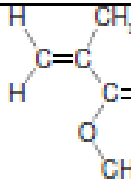
- Couplage:



- Dismutation:



Exemples de polymères obtenus par addition

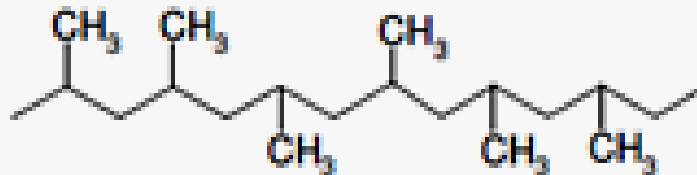
Nom (sigle)	monomère	exemples d'usage	T_g^1 (°C)	T_i^1 (°C)	$A\%^1$
polyéthylène (PE)		sacs de plastique, contenants alimentaires	-130 à -80	137	20 à 600
polypropylène (PP)		contenants divers, pièces d'automobiles, fibres pour les tapis	-17	174 <i>isotactique</i>	250 à 600
chlorure de polyvinyle (PVC)		tuyaux de plomberie, stores	80 (rigide) ³	na	5 à 80
chlorure de polyvinylidène (PVdC)		« Saran »	-18	200	160 à 250 ³
polytétrafluoroéthylène (PTFE) -teflon		Prothèses, contenants résistants aux attaques chimiques, revêtement antiadhésif	-73	335	250 à 500
polystyrène (PS)		gobelets et contenants isolants, ustensiles jetables	90 ³	na <i>atactique</i>	1 à 4 ³
polyméthacrylate de méthyle (PMMA) -plexiglas		objets décoratifs, fibres optiques, lentilles, lunettes de sécurité	120	na	4 ⁴

Configuration possibles des polymères: **Tacticité**

Disposition des substituants par rapport à la chaîne de carbone

Polypropylène:

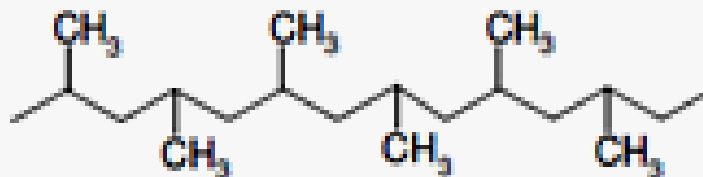
- *Atactique*



- *Isotactique*



- *Syndiotactique*

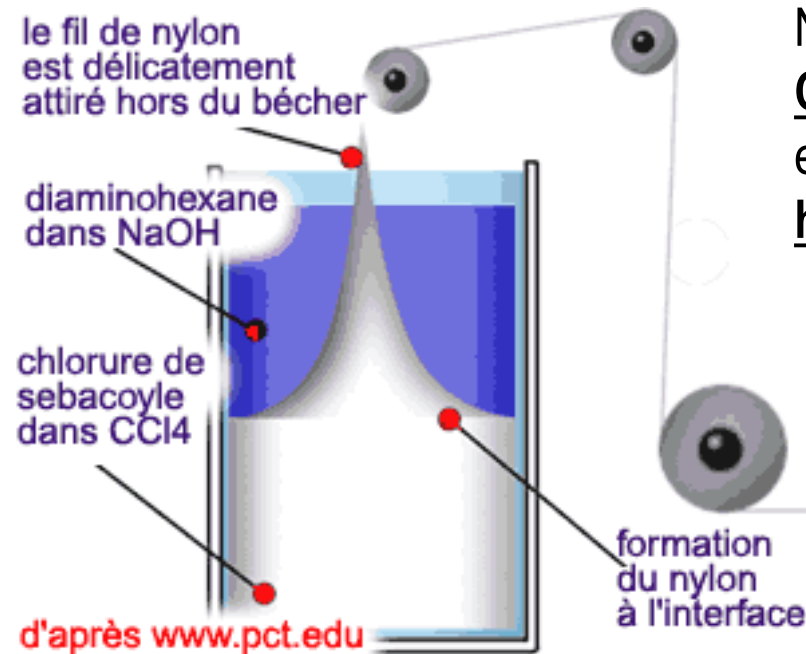


- **Polymérisation par condensation**

- Certains atomes du monomère ne se retrouvent pas dans la chaîne finale et forment le *condensat*
- L'amorçage n'est pas nécessaire, car la réaction se fait à partir de fonctions déjà présentes sur les molécules du monomère
- On retrouve ce processus dans la formation des polymères naturels (comme l'amidon ou la cellulose) et dans la fabrication de certains polymères synthétiques: nylon, polyester, polyamide, polyuréthane, etc.

• Polymérisation par condensation

Exemple : synthèse du Nylon 6,6



Principe de synthèse du Nylon 6,6 : à partir du :
Chlorure Sébaçoyle
et
hexaméthylène diamine

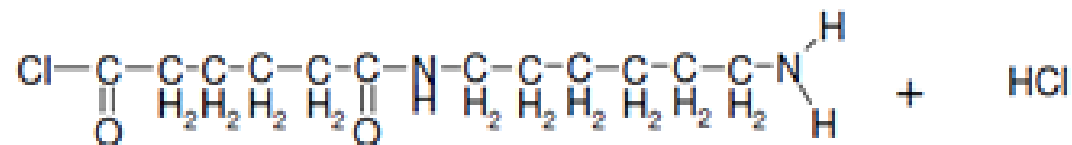
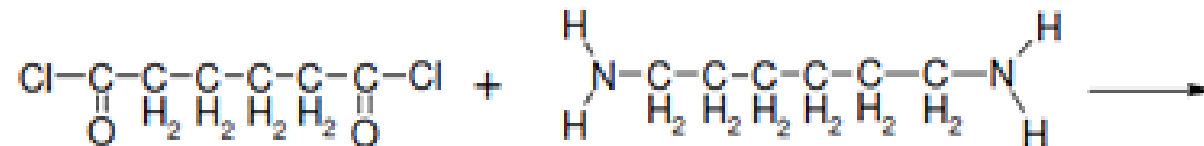
<http://www.youtube.com/watch?v=xZU3ujzluV8>

Nylon 6.10

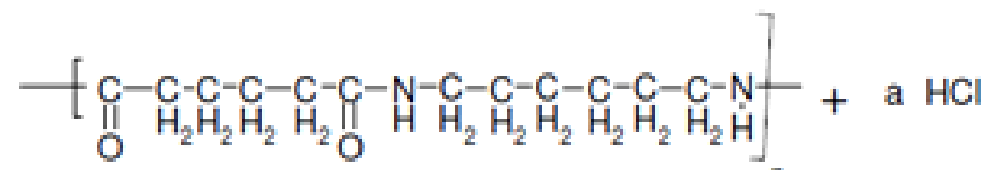
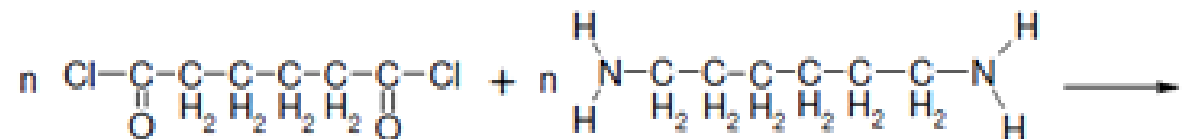
http://www.ping.be/at_home/nylon.htm

Polymérisation par condensation

Exemple : synthèse du Nylon 6,6

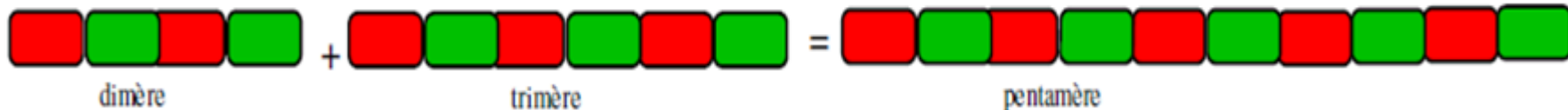
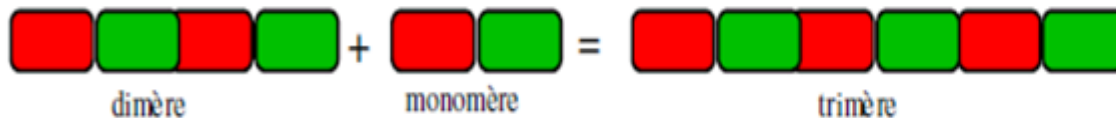
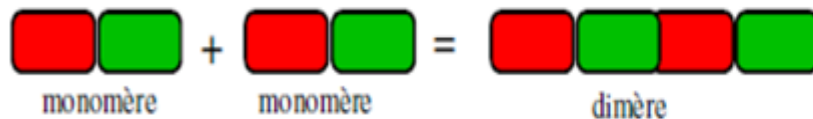


Réaction complète:



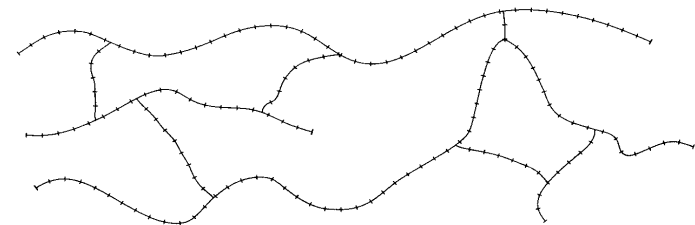
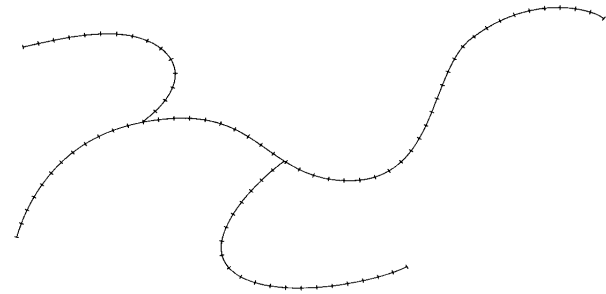
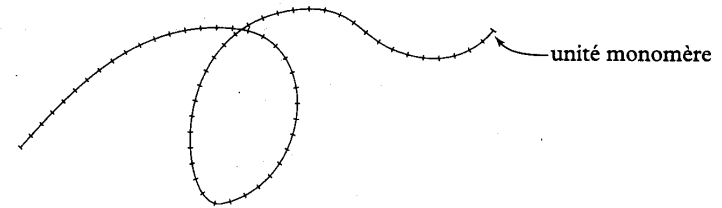
Polymérisation par condensation : **Croissance**

- La croissance du polymère se fait par combinaison de fragments plus ou moins longs; ce processus est assez lent et, en général, forme des chaînes relativement courtes

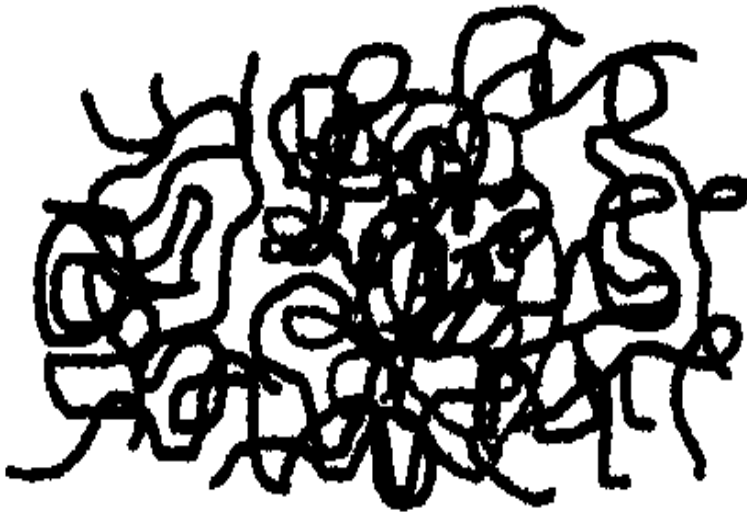


Structure des polymères

- Polymère Linéaire
- Polymère ramifié
- Polymère réticulé

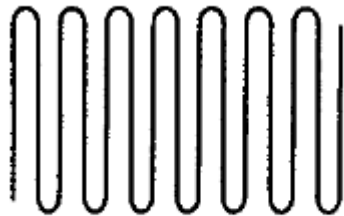


La morphologie des polymères : état amorphe

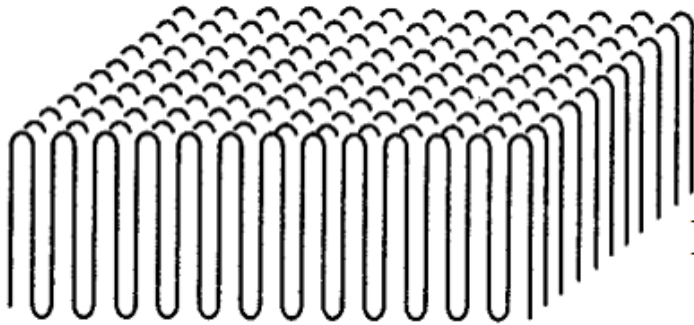


- Les chaînes se replient sur elles-mêmes grâce aux possibilités de conformations

La morphologie des polymères : état cristallin



Chaînes repliées ...



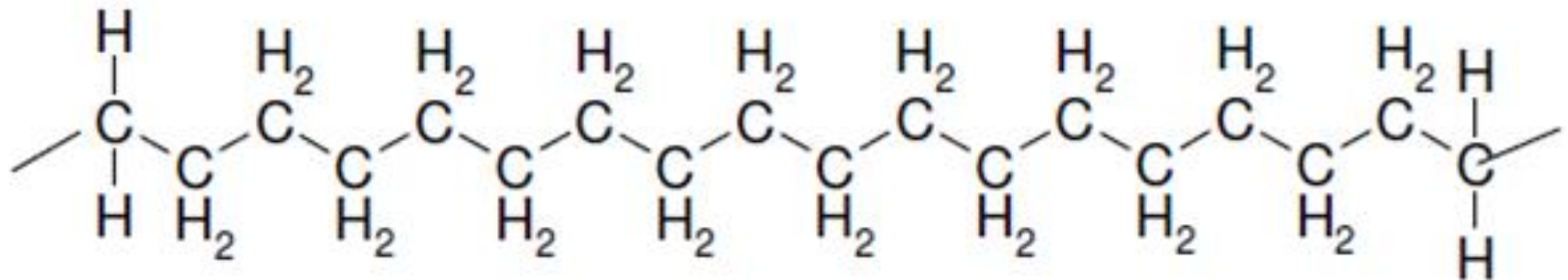
Lamelles

... et juxtaposées

- Dans les zones cristallines, les longues chaînes sont empilées de manière ordonnée
- La distance moyenne entre les molécules est plus faible que dans les zones amorphes, ce qui rend les interactions (forces intermoléculaires) plus grandes
- Il faut une température plus élevée pour désorganiser une zone cristalline qu'une zone amorphe

Exemple :

Polymère semi-cristallin



polyéthylène: taux de cristallinité jusqu'à 80%

Températures caractéristiques

- Température de transition vitreuse (T_g): *température à laquelle les propriétés (par exemple la chaleur spécifique) du matériau changent; les molécules acquièrent une certaine mobilité*
- Température de fusion (T_m): *température à laquelle les cristaux se désorganisent; le polymère est fondu et peut être moulé*

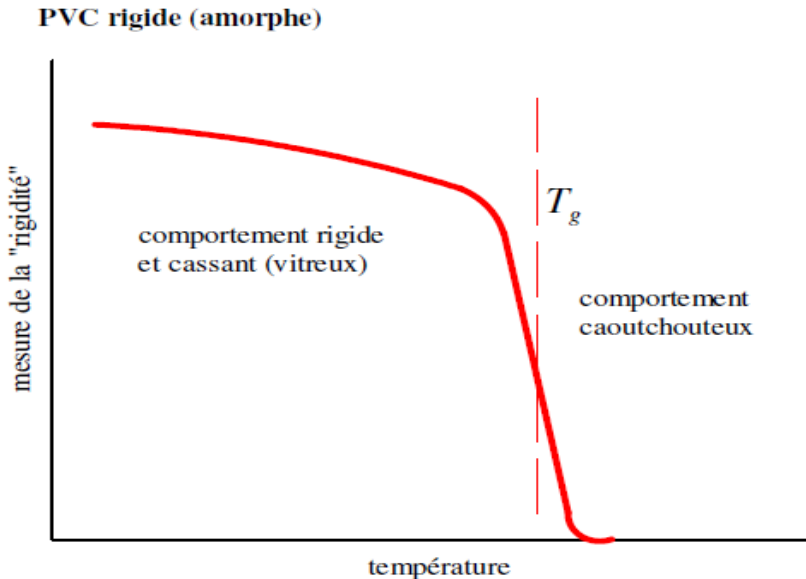
$$T_g < T_f$$

Températures caractéristiques: Remarques

- Les polymères complètement amorphes ne possèdent pas de température de cristallisation ou de fusion
- La température d'utilisation du polymère en regard de ces températures caractéristiques influence fortement les propriétés mécaniques et optiques du matériau.

Propriétés mécaniques :

polymère amorphe



- Un polymère amorphe a une seule température caractéristique: T_g
- Si la température d'utilisation est $< T_g$, le polymère a un comportement *vitreux*: *rigide* et *cassant* (semblable à celui du verre)

Propriétés mécaniques :

polymère amorphe

Exemples :

1. Le polystyrène atactique ($T_g = 90\text{ °C}$) a un allongement à la rupture de 3 %.

Si la température est $> T_g$, alors le polymère est mou est caoutchouteux.

Propriétés mécaniques

Polymère semi-cristallin

- Les polymères semi-cristallins possèdent une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion (T_m), avec $T_g < T_m$
- Si la température d'utilisation est $< T_g$, le polymère a un comportement *vitreux*, donc *rigide* et *cassant*
 - polystyrène syndiotactique ($T_g = 100^\circ\text{C}$) à température ambiante;
 - polypropylène isotactique ($T_g = -17^\circ\text{C}$) par grand froid d'hiver

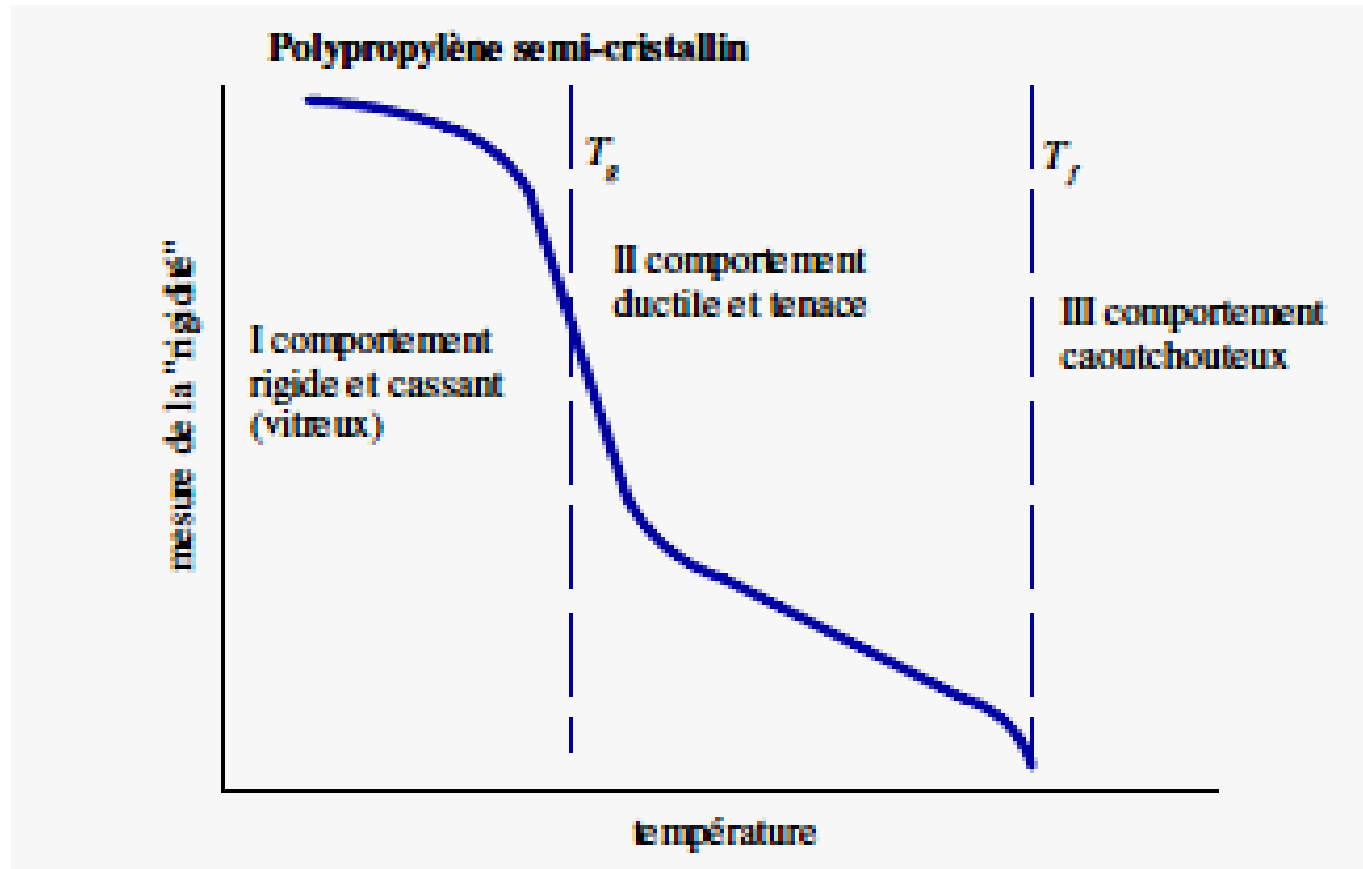
Propriétés mécaniques

Polymère semi-cristallin

- Si la température d'utilisation est $> T_m$, le polymère a un comportement mou et *caoutchouteux*
- Pour une température d'utilisation entre T_g et T_m , on obtient le comportement particulier aux plastiques: *visco-élastique, tenace*
 - Polyéthylène linéaire ($T_g = -80^{\circ}\text{C}$ et $T_m = 137^{\circ}\text{C}$) à température ambiante
 - polypropylène isotactique ($T_g = -17^{\circ}\text{C}$ et $T_m = 174^{\circ}\text{C}$) à température ambiante

Propriétés mécaniques

Polymère semi-cristallin



Propriétés Optiques

- Un polymère à l'état amorphe est translucide ou transparent
- Un polymère semi-cristallin est opaque
- Des adjuvants (additifs) permettent de colorer (colorants solubles) ou opacifier (pigments dispersés) un polymère
 - Pigments: noir de carbone, oxydes métalliques

Types des polymères

- Thermoplastiques
 - Polymères possédant une température de fusion et qu'il est possible de faire fondre pour fabriquer des produits finis par moulage, injection...
- Thermodurcissables
 - Polymères dont la polymérisation est *réticulée*, formant un réseau tridimensionnel de liaisons covalentes; ils ne peuvent être fondus: en chauffant ces polymères, on augmente le degré de réticulation jusqu'à ce que la température soit suffisamment élevée pour qu'il y ait combustion (destruction des molécules)
- Élastomères
 - Polymères dont la structure est amorphe et dont la température d'utilisation est supérieure à la température de transition vitreuse

Thermodurcissables

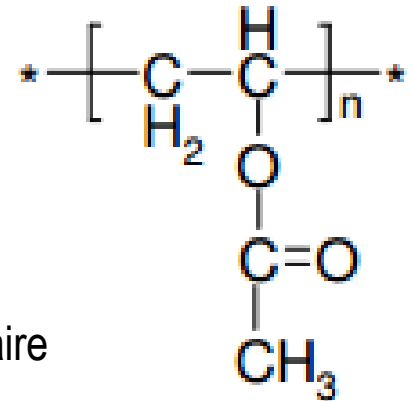
- Polymères réticulés généralement par un procédé à haute température
- on obtient *une* molécule super-géante
- Une fois polymérisés, ils ne peuvent être fondus: leur forme est définitive, et peut se comparer à un solide covalent
- Exemples: bakélite, époxy, polycarbonate

Élastomères

- Tel quel, mou et collant à haute température, et fragile et cassant à basse température
- vulcanisation: (Ch. Goodyear, 1839): réticulation avec du soufre, pour former une super-molécule tridimensionnelle qui ne fond pas et est très résistante mécaniquement
- Élastomères synthétiques: polybutadiène, polyisobutylène, polyuréthane

Exemple d'application

- Le polyacétate de vinyle est un polymère amorphe utilisé dans la composition des adhésifs, des colles et des peintures. Sa température de transition vitreuse est 30°C.
- Il est obtenu par addition. La formule de ce polymère est :



- Quel est le **degré de polymérisation** de ce polymère si sa masse molaire moyenne est **688,7 kg/mol** ?
- Quelle **masse d'oxygène** est contenue dans **0,500 mol** de **ce polymère** ?
- Ce polymère **est-il transparent à 20°C** ?
- Ce polymère **est-il ductile et tenace à 20°C** ?