

LC2 : Polymères

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Liaisons covalentes
- Interactions intermoléculaires
- Représentation des molécules
- Groupes fonctionnels

REFERENCES :

[1] Olympiades 2010 : Etude d'un lait. URL :

<http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>

[2] Jean-François le MARECHAL. La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale. Dunod. 2007.

[3] Bruno FOSSET. Chimie tout-en-un PC-PC*. Dunod. 2014.

Affichage titre leçon sur slide 1

BLABLA

Introduction :

- Le mot « polymère » vient du grec. Poly signifie plusieurs et mère signifie unité, un polymère est donc une succession de la même unité moléculaire qui se répète.
- La chimie des polymères a connu son envol dans les années 1920s avec les travaux de Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) qui est le premier à proposer le concept de **macromolécule**.
- Ce n'est que peu de temps que les polymères ont connu une utilisation récurrente dans l'industrie. On peut penser à la préparation du polyéthylène (il s'agit aujourd'hui de la matière plastique la plus commune, peu chère ; représente environ un tiers de l'ensemble des plastiques produits en 2018) en 1933 par Gibson et Fawcett ou encore à l'utilisation des polymères dans l'industrie du textile avec la synthèse du nylon (matière pastique souvent utilisée comme fibre textile) mise au point par Carothers en 1938.
- Dire qu'il existe aussi des polymères naturels. On peut penser à la cellulose, biopolymère principal constituant de la paroi des cellules végétales (utilisation biocarburant, alimentation...).
- Proposer une expérience permettant d'extraire un plastique naturel : la caséine du lait (une protéine (macromolécule) constituée des acides aminés constituant sa chaîne). **Montrer slide 2**

Montrer slide 3

Explication manip : (Etude d'un lait, [3])

- Introduire environ 50 mL de lait dans un bécher de 250 mL et le porter à environ 40°C au bain marie en agitant.

- A 40 °C, arrêter le chauffage et ajouter goutte à goutte en agitant avec baguette de verre 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 10% (vérifier au papier pH que pH~4,5, sinon continuer ajout).
- On observe une **précipitation** (le lait caillé).
- Filtrer à l'eau glacée sur Buchner pour obtenir le « gâteau ».

EXPERIENCE 1

Remarque (si question) : Dans le lait, les micelles de caséines et les globules gras sont chargés négativement. Ceci entraîne une répulsion électrostatique qui assure la stabilité du lait. Les fragments de caséine sont hydrophiles et se trouvent en périphérie des micelles, où ils créent une couche d'hydratation (eau retenue empêchant le rapprochement des colloïdes entre eux). L'acide lactique, issu de la dégradation du lactose par les bactéries lactiques, porte des charges positives qui neutralisent les charges négatives des colloïdes. À pH 4,6 -- appelé point isoélectrique de la caséine-- on obtient leur neutralité. L'acide déshydrate ainsi les micelles, ce qui leur permet de se rapprocher. On obtient un gel : c'est la coagulation lactique du lait (lait fermenté).

- On obtient un plastique (malheureusement non biodégradable). Mais sur le même principe on peut

obtenir la galathite (caséine + formol $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$). C'est un plastique dur qui se travaille manuellement, il ne se moule pas **mais est biodégradable**.

Transition : Dire qu'avant d'aller plus avant il est nécessaire d'introduire un certains nombres de définitions.

I. Les polymères : des macromolécules omniprésentes

a) Définitions

Définition (macromolécule) : Une **macromolécule** est une molécule « géante » de masse moléculaire élevée constituée par la répétition d'une unité fondamentale, les unités étant liées entre elles par des liaisons covalentes.

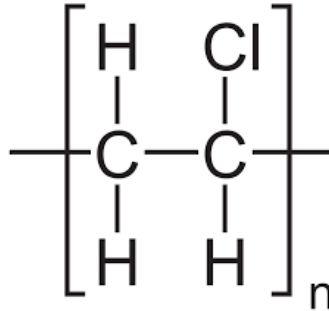
- Le nombre d'unités assemblées dans une macromolécule peut atteindre 10^5 . Leur masse molaire dépasse fréquemment 10^6 g/mol.

Définition (polymère) : Un **polymère** est un ensemble de macromolécules dont les unités sont structurellement identiques.

- En revanche, les macromolécules qui constituent le polymère diffèrent : par leur nombre d'unités, la connectivité (mode d'enchaînement) de ces unités, ou même la séquence de ces unités (polymérisation de plus de deux monomères).

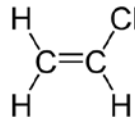
Définition (motif) : L'unité de répétition d'une macromolécule est appelée le **motif**.

- Donner au tableau l'exemple du polychlorure de vinyle (PVC) et de son motif (morceau de molécule



entre crochets/parenthèses) : . Expliquer l'écriture utilisant les parenthèses.

Définition (monomère) : Les **monomères** sont les molécules (précurseurs) qui s'associent pour donner le polymère. Il ne faut pas le confondre avec le motif.



- Dans le cas du PVC, le monomère est le chlorure de vinyle : H

Montrer sur le slide 4 la structure de différents polymères synthétiques. Dire que le polystyrène est couramment utilisé notamment comme emballage sous sa forme dite « mousse de polystyrène »

b) Grandeurs caractéristiques

Définition (degré de polymérisation) : Le **degré de polymérisation** est le nombre total d'unités structurales constituant la macromolécule. On a :

$$DP \approx \frac{M_{\text{macromolécule}}}{M_{\text{motif}}}$$

où M représente la masse molaire

- La notion de masse molaire d'un polymère est mal définie puisque le polymère n'est pas un corps « pur ». C'est pourquoi on introduit la notion de **polymolécularité**. Cette notion traduit le fait qu'un polymère est constitué de macromolécules de masses molaires et de degré de polymérisation différents.

Transition : Comment synthétise-t-on de telles molécules géantes ?

II. Réactions de polymérisation

- On distingue deux classe de réactions, selon que l'on libère des sous-produits ou non.

a) Polymérisation par addition

Ne pas présenter le mécanisme mais pour les questions le voici :

MÉCANISME¹

Initiation

$$\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N} \longrightarrow 2 \text{N} \equiv \text{C} \cdot + \text{N}_2$$

Transfert

$$\text{N} \equiv \text{C} \cdot + \text{Ph} \longrightarrow \text{N} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{Ph})_2 \cdot$$

Propagation

$$\begin{aligned} \text{N} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{Ph})_2 \cdot + \text{Ph} &\longrightarrow \text{N} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{Ph})_2 - \text{C}(\text{Ph})_2 \cdot \\ \text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n \cdot + \text{Ph} &\longrightarrow \text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n - \text{C}(\text{Ph})_2 \cdot \end{aligned}$$

Rupture de chaîne par dismutation^a

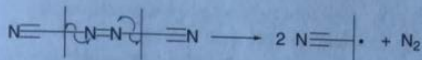
$$\text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n \cdot + \cdot \text{C}(\text{Ph})_2 - [\text{C}(\text{Ph})_2]_{n'} \text{C} \equiv \text{N} \longrightarrow \text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n = \text{C}(\text{Ph})_2 + \cdot \text{C}(\text{Ph})_2 - [\text{C}(\text{Ph})_2]_{n'} \text{C} \equiv \text{N}$$

Rupture de chaîne par couplage

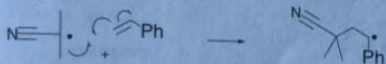
$$\text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n \cdot + \cdot \text{C}(\text{Ph})_2 - [\text{C}(\text{Ph})_2]_{n'} \text{C} \equiv \text{N} \longrightarrow \text{N} \equiv \text{C} - [\text{C}(\text{Ph})_2]_n - \text{C}(\text{Ph})_2 - [\text{C}(\text{Ph})_2]_{n'} \text{C} \equiv \text{N}$$

a) Le terme dismutation est bien le même que celui rencontré en oxydoréduction (augmentation et diminution du degré d'oxydation d'un même élément chimique pendant une réaction) parce que le radical donne simultanément un alcène et un alcyne, qui sont respectivement les formes oxydées et réduites d'un même couple.

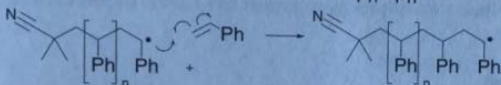
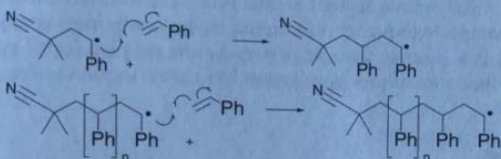
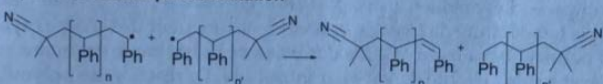
Initiation



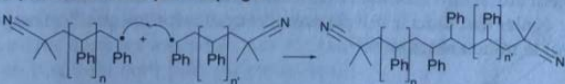
Transfert



Propagation

Rupture de chaîne par dismutation^a

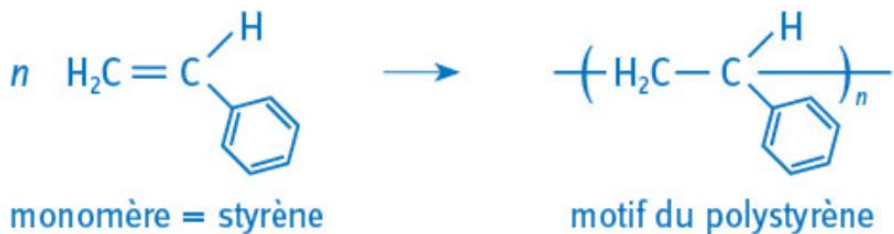
Rupture de chaîne par couplage



a) Le terme dismutation est bien le même que celui rencontré en oxydoréduction (augmentation et diminution du degré d'oxydation d'un même élément chimique pendant une réaction) parce que le radical donne simultanément un alcène et un alcane, qui sont respectivement les formes oxydées et réduites d'un même couple.

Définition (polyaddition) : La **polyaddition** est une réaction permettant de créer des liaisons covalentes entre deux molécules (les monomères), sans émission de sous-produits. Elle concerne les monomères possédant une double liaison covalente carbone-carbone. Les monomères s'additionnent les uns avec les autres par ouverture de la double liaison.

- Donner l'exemple de la réaction de synthèse du polystyrène faite juste après :



monomère = styrène

motif du polystyrène

Chaque atome de carbone crée une nouvelle liaison covalente simple avec le carbone d'un autre monomère. Dans ce type de polymérisation, **le motif et le monomère ont la même formule brute** (seule la double liaison a disparu dans le motif).

- Faire la phase d'essorage et le calcul du rendement devant le jury pour l'expérience de la synthèse du polystyrène. La synthèse aura été faite en préparation.

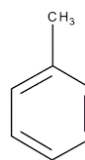
Montrer slide 5

Explication manip : (Synthèse du polystyrène)

- Il faut travailler sous hotte car les vapeurs de styrène sont nocives.
- La synthèse se fait en reflux en chauffant à l'aide d'un bain d'huile (ou eau).
- Introduire 5 mL (soit 44 mmol) de styrène (voir slide) dans un ballon tricol et le chauffer dans un bain d'huile à 90°C environ.
- Introduire 200 mg d'AIBN (soit 1,2 mmol) dans le ballon et attendre 30 minutes.

Remarque : On chauffe le tube pour permettre la dissociation de l'AIBN (initiateur radicalaire), ce qui produit des radicaux et initie la polymérisation.

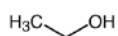
- Ramener le tout à température ambiante.



- Introduire alors à l'aide d'une ampoule de coulée isobare 10 mL de toluène et agiter.

Remarque : Le toluène est apolaire et aromatique : c'est un bon solvant pour le styrène.

- Verser alors doucement le contenu du ballon dans un bécher de 400 mL, contenant 200 mL



d'éthanol (l'éthanol est polaire et protique, il provoque la précipitation) en agitant vivement.

- Filtrer le polystyrène (poudre blanche) obtenu sur filtre Buchner.
- Peser la masse de polymère pour calculer le rendement sachant

EXPERIENCE 2

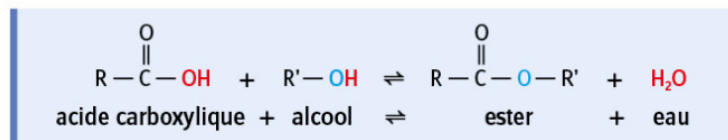
Transition : On peut aussi avoir des réactions entre différents groupes fonctionnels, avec un sous-produit.

b) Polymérisation par polycondensation

Définition (polycondensation) : La **polycondensation** est une réaction permettant de créer des liaisons entre des monomères avec émission d'une petite molécule.

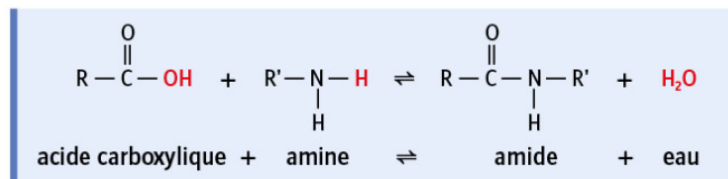
- Dire que très souvent deux types de réactions sont à l'origine de ces processus (additions nucléophiles sur dérivés carbonylés):

● **Réaction d'estérification**



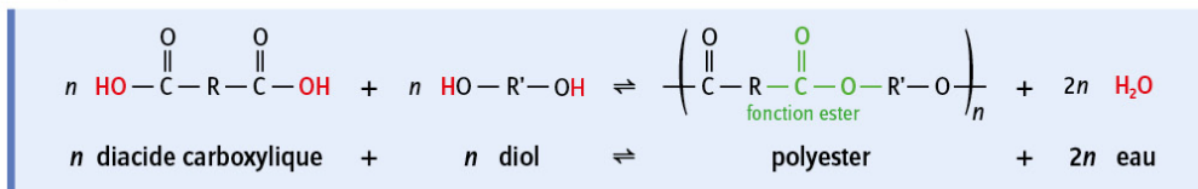
R et R' = chaînes carbonées quelconques

● **Réaction de formation d'un amide**

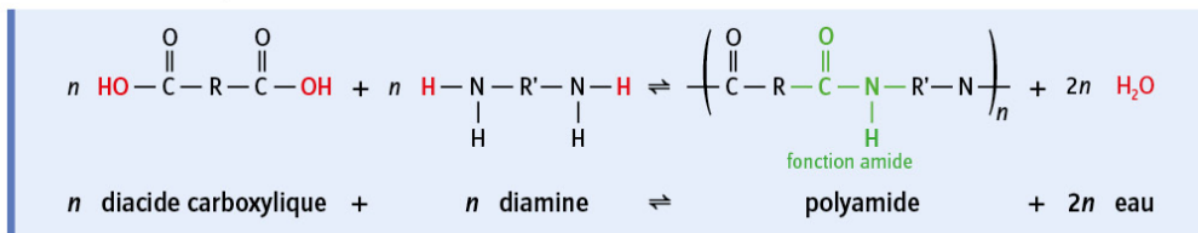


- Donner au tableau alors l'exemple de la synthèse d'un polyester (ne pas parler de polyamide ou uniquement si on a du temps. Comme on part d'un diester, dire que le produit de la réaction du diester avec le diol peut encore réagir avec d'autres monomères. Dire que la petite molécule libérée est une molécule d'eau.

● **Synthèse d'un polyester** : elle s'obtient par **réaction d'estérification** entre un diacide carboxylique (deux fonctions acide aux extrémités du squelette carboné) et un diol (deux fonctions alcool aux extrémités du squelette carboné).



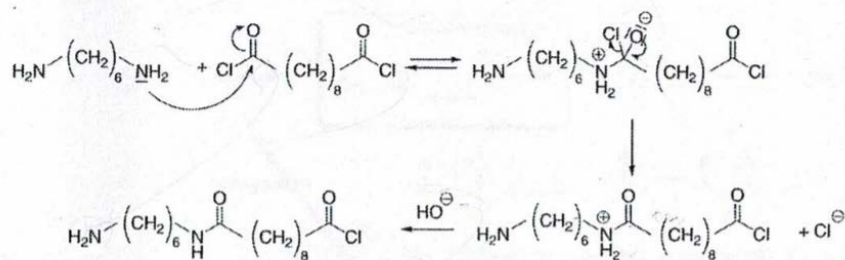
● **Synthèse d'un polyamide** : elle s'obtient par **formation d'un amide** entre un diacide carboxylique et une diamine (deux fonctions amine aux extrémités du squelette carboné).



- On donne un autre exemple à travers la synthèse du nylon (formation d'un polyamide 6,10 car 6 carbones et 10 carbones de part et d'autre de la fonction amide (en comptant celui de la fonction amide))).

Ne pas présenter le mécanisme mais pour les questions le voici :

MÉCANISME



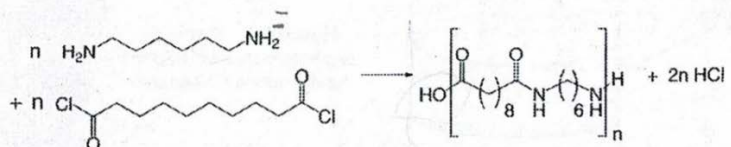
Montrer slide 6

- Réaliser l'expérience devant le jury.

Explication manip : (Synthèse du nylon)

- Réaction à faire sous hotte car chlorure de l'acide décandioïque corrosif et dichlorométhane nocif.

BILAN



Technique expérimentale : manipulation qualitative.

Produits chimiques : chlorure de l'acide décandioïque (chlorure de sébacoyl ; $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$; $M = 239,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,12$) ; hexan-1,6-diamine ($C_6H_{16}N_2$; $M = 116,2 \text{ g.mol}^{-1}$) ; hydroxyde de sodium (NaOH ; $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$) ; dichlorométhane.

Mode opératoire	Signification
Solution 1 : Dissoudre 0,7 mL (3,3 mmol) de chlorure de l'acide décandioïque dans 20 mL de dichlorométhane.	<ul style="list-style-type: none"> CH_2Cl_2 est plus dense que l'eau et constitue donc la phase inférieure du milieu biphasique ce qui limite l'émission de vapeur de solvant durant l'expérience.
Solution 2 : dissoudre 0,8 g (6,9 mmol) d'hexan-1,6-diamine et 0,28 g (7,0 mmol) d'hydroxyde de sodium dans 20 mL d'eau distillée.	<ul style="list-style-type: none"> L'hydroxyde de sodium permet de neutraliser l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation et d'éviter qu'il ne protone la diamine.
Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphthaleïne.	<ul style="list-style-type: none"> La phénolphthaleïne permet de colorer la phase aqueuse et donc de mieux distinguer les deux phases.
Introduire la solution 1 dans un petit cristalliseur et verser doucement la solution 2 en la faisant couler le long de la paroi du récipient (Figure 7.8).	<ul style="list-style-type: none"> Le polyamide se forme à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse. On évite toute agitation pour contrôler la taille de l'interface et ainsi donc la polymérisation.
Observer la formation d'un film à l'interface et le prélever avec une baguette. Tirer le fil, en l'entourant autour de la baguette jusqu'à consommation totale du chlorure d'acide.	<ul style="list-style-type: none"> Le chlorure d'acide (qui est le réactif le plus cher de cette manipulation) est en défaut. Sa consommation limite donc la quantité de polymère formé.
Rincer abondamment le polymère avec de l'eau avant de le toucher.	<ul style="list-style-type: none"> Le polymère est recouvert de dichlorométhane, solvant nocif dont l'une des caractéristiques est de traverser la peau et les gants en latex.

EXPERIENCE 3

Transition : On a compris comment fabriquer des polymères. Seulement, on peut s'attendre à ce que de très grandes molécules se comportent de manière très différentes des molécules que l'on est habitué à étudier. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux propriétés des macromolécules et des polymères.

III. Structure microscopique et propriétés macroscopiques

a) Structure des polymères

- Les polymères se présentent sous différentes structures.

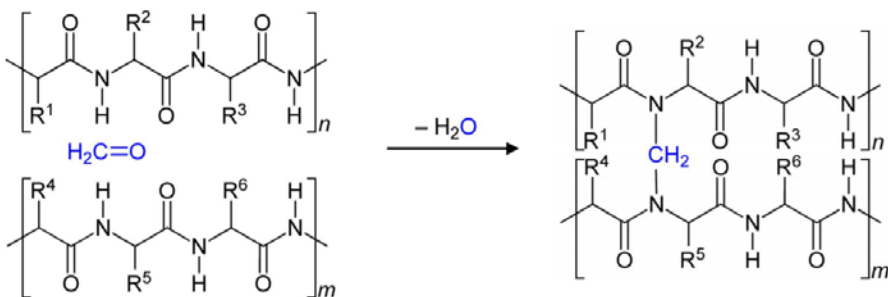
Montrer slide 7

- Tout d'abord il y a les **polymères linéaires**. Il s'agit de la forme la plus simple que peut adopter un polymère. Les motifs s'assemblent de manière linéaire pour former une chaîne continue de longueur finie. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé $\sim 10^6$.

- Il y a aussi les **polymères ramifiés**. Existence de points de jonction le long des chaînes, jonctions à partir desquelles se déploient des chaînes latérales.

- Enfin il y a les **polymères réticulés**. Structures 3D, chaînes reliées entre elles par plusieurs points de jonction, formation de chaînes fermées. La réticulation permet d'obtenir des structures plus dures (on peut penser à la synthèse de la galathite à partir de la caséine).

Si questions sur synthèse galathite :



- Les propriétés des polymères sont liées à leur cohésion. Les différentes macromolécules interagissent par interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène.

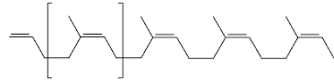
Monter slide 8 pour illustrer les liaisons hydrogène dans le nylon 6,6

b) Propriétés mécaniques

Monter slide 9

- Cette courbe représente la contrainte en fonction de l'allongement pour les polymères.

- Une forte contrainte peut être appliquée sur les **polymères durs** mais ils ne pourront que très peu s'allonger avant de se casser (ils sont très rigides). Exemples : polystyrène et nylon (liaisons hydrogène).
- Pour les **polymères flexibles**, ceux-ci sont élastiques sur une plus grande gamme d'allongement mais entrent dans un domaine d'irréversibilité avant de se casser (ils sont plus mous). Exemples : le polyéthylène.
- Pour les **élastomères**, la déformation est réversible. Exemple : le polyisoprène



- Pour les polymères durs et flexibles, le régime linéaire correspond au régime d'élongation réversible.

Transition : Quelle est l'influence de la température sur ces propriétés ?

c) Propriétés thermiques

- Seuls les **thermoplastiques** (linéaires, ramifiés) connaissent des changements d'état (vitreux->caoutchoutique->liquide). Les **thermodurcissables** (réticulés, exemple : la galathite) ont une réticulation qui se poursuit avec le chauffage (ils deviennent plus durs quand on augmente la température) mais sont détruits à trop haute température.

Montrer slide 10 -> galathite non moulable car ne devient pas liquide, il faut la travailler manuellement pour faire des bijoux

Conclusion : Depuis 1950, l'Homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques.

Montrer slide 11

Si les polymères font partie de notre vie quotidienne, leur production a un impact nocif sur l'environnement. Un des enjeux du XXIème siècle sera de remplacer les polymères que l'on utilise par des polymères biodégradables.

