

LC 2 - Polymères

Niveau : 1ère STL/STI2D

Prérequis :

- Liaisons chimiques
- Groupes fonctionnels
- Représentation des molécules
- Synthèse organique expérimentale.

Bibliographie :

Livre 1ère STL Nathan pour les connaissances, Hachette pour les figures

•

http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user_upload/Physique-chimie/Ressources_RNSTL/Polymeres.pdf (Pas mal de figures et un bout du plan, et des manip).

• Synthèse du Polystyrène (bien détaillée) :

https://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf

• Dunod PC Chimie (surtout pour les questions potentielles).

Plan :

- I. Notion de polymère
 - A. Polymères et définitions
 - B. Description des polymères
 - C. Structure des polymères
- II. Synthèse des polymères
 - A. Polyaddition
 - B. Polycondensation
- III. Propriétés des polymères
 - A. Propriétés thermiques
 - B. Propriétés mécaniques
 - C. Recyclage

NOTES

Introduction

On s'intéresse aux matériaux → catégorie des polymères dans la plupart des plastiques (téflon)

Dans la nature également : Laine et bois

I. Notion de polymère

- a. Polymères et définitions

Définition Google de Polymère : “ Se dit d’une grosse molécule formée par l’enchaînement de monomères”.

Notion de macromolécule :

Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée. Elle n’est pas obligatoirement constituée d’un motif répétitif

Exemple :

Eau (H_2O) : 18 g/mol

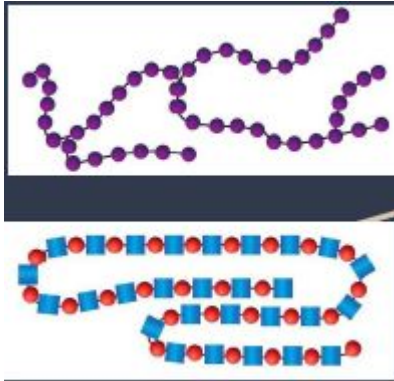
Polystyrène : $2,8 \cdot 10^5$ g/mol

→ Mais macromolécule \neq polymères.

Ordre de grandeur différents entre macromolécules et molécules (type eau).

Définition de monomère :

“Un monomère est une molécule qui, par enchaînements successifs avec des molécules identiques ou différentes, donne naissance à un polymère (création de liaisons covalentes)”



Première image → monomère = petite boule violette

Seconde image → 2 monomères : un carré bleu et un rond rouge.

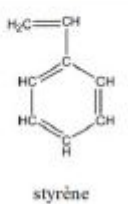
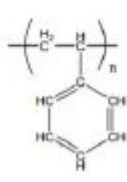
Définition d'un polymère :

Molécule de masse molaire élevée avec une répétition de monomères (assemblage d'atomes) un grand nombre de fois.

Un classement possible :

- Polymères naturels : Formés par les organismes vivants (ex : cellulose du bois, kératine de la laine...).
- Polymères artificiels : Obtenus par modification chimique d'un polymère naturel (ex : certains caoutchoucs).
- Polymères synthétiques : Totalement créés par l'être humain (ex : PVC);

Notation :

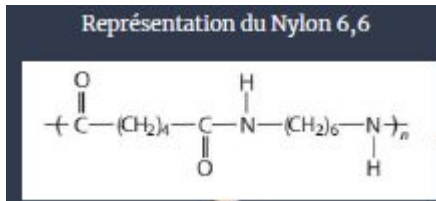
	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage

n : nombre de fois où le monomère apparaît

Remarque : la liaison double disparaît dans le polymère → résultat de la synthèse.

b. Description des polymères

Outils pour pouvoir décrire les polymères :



Calcul de masse molaire du Nylon (n=1500):

$$\begin{aligned} M_{\text{nylon}} &= 1500 \times M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2) \\ &= 1500 \times (12M(\text{C}) + 22M(\text{H}) + 2M(\text{O}) + 2M(\text{N})) \\ &= 1500 \times (12 \times 12,0 + 22 \times 1,0 + 2 \times 16,0 + 2 \times 14,0) \\ &= 339000,0 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Le “n” n’est pas fixé. → Description statistique nécessaire.

Degré de polymérisation :

$$DP = \frac{\text{masse molaire moyenne du polymère}}{\text{masse molaire d'un motif}} = \frac{M}{M_0}$$

Indice du nombre de monomère par polymère.

c. Structure des polymères

On différencie 3 structures de polymères, influençant sur leurs propriétés.

- Linéaire :



- Ramifié :



- Réticulé :



Linéaire → longue chaîne

Ramifié → comme molécule organique ramifiée

Réticulé → propre au polymère

II. Synthèse des polymères

a. Polyaddition

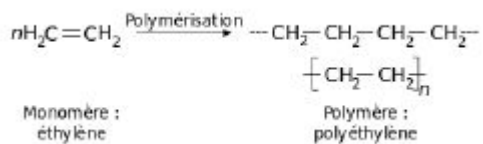
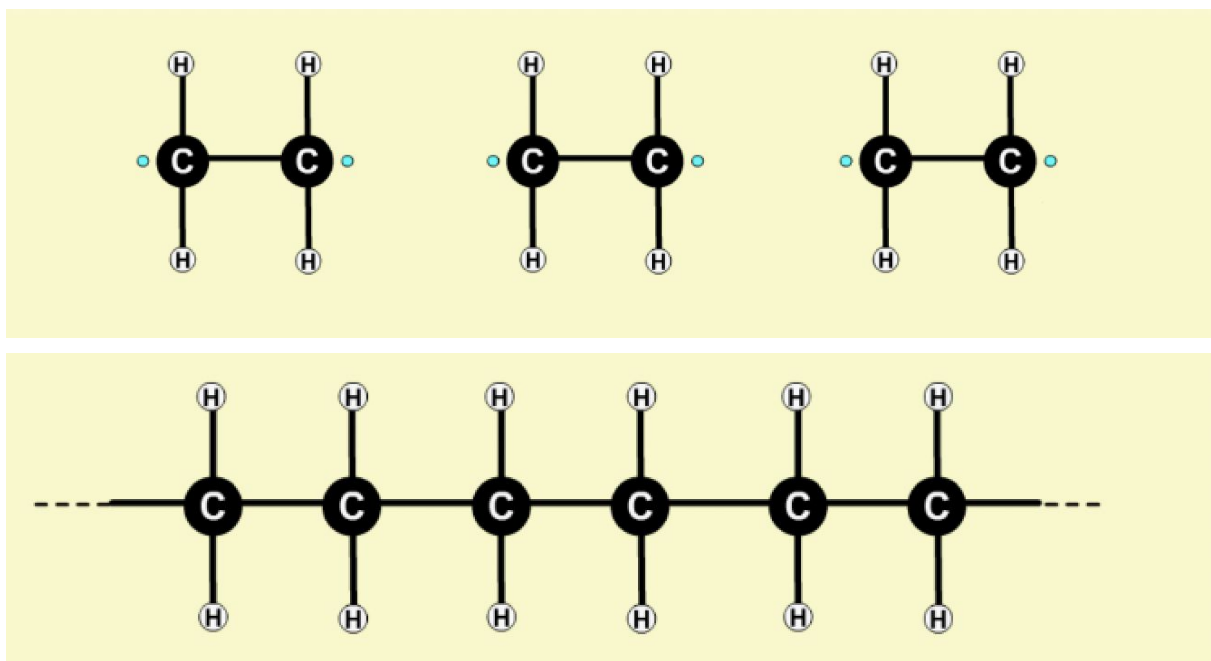
Caractéristiques principales

- Liaisons multiples entre deux carbones nécessaire pour le(s) réactif(s). (souvent double, des fois triples)
- Pas de sous-produits.

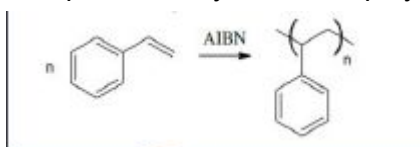
permet de différencier de la polycondensation que l'on reverra plus tard.

Animation : Cas du polyéthylène

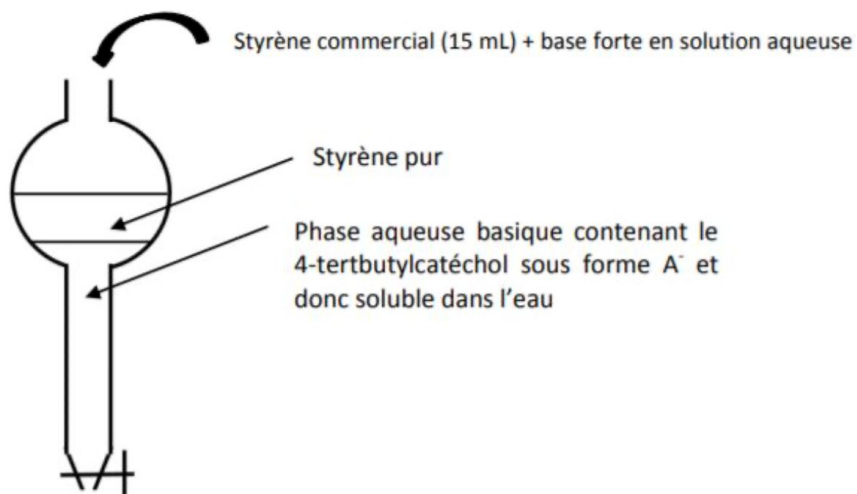
Liaison double (pi) se casse, un électron libre qui permet de créer une liaison.



Manipulation : Synthèse du polystyrène



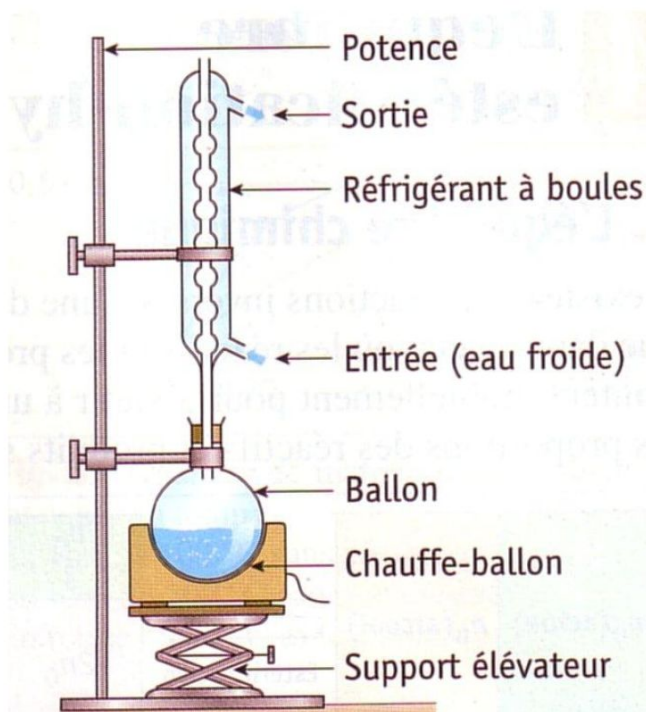
Extraction du styrène



- Base forte : soude à 1 mol/L
- On sèche la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre.

Synthèse du polystyrène :

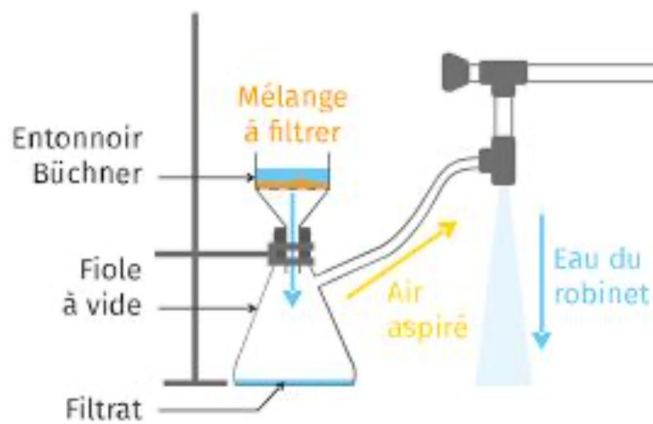
Synthèse du polystyrène à partir de 5 mL de styrène pur et de 2 mL d'AIBN à 34 g.L⁻¹.



45 min à 105 °C. Introduire du toluène à la fin.

Isolement du polystyrène :

On ajoute de l'éthanol (styrène soluble, polystyrène insoluble).



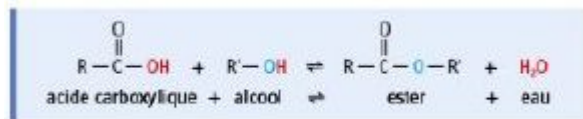
On peut faire un calcul de rendement ensuite.

b. Polycondensation

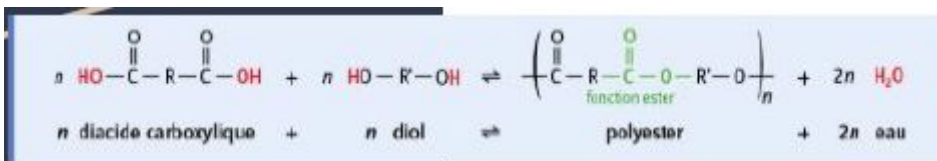
a) Synthèse d'un polyester

- Pas nécessairement de liaisons multiples C=C.
- Petite molécule en sous produit (H_2O , HCl ...). (pas seulement le polymère en produit)

• Réaction d'estérification

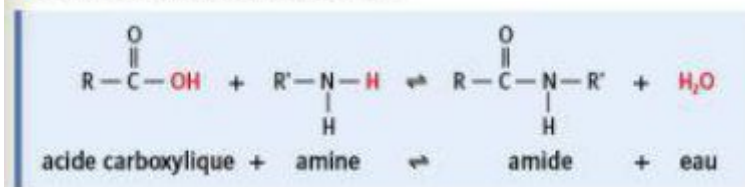


R et R' = chaînes carbonées quelconques

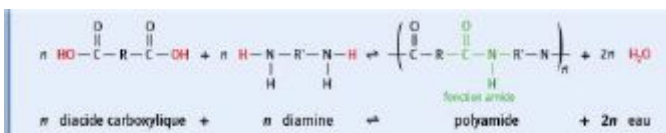


b) Synthèse d'un polyamide

• Réaction de formation d'un amide

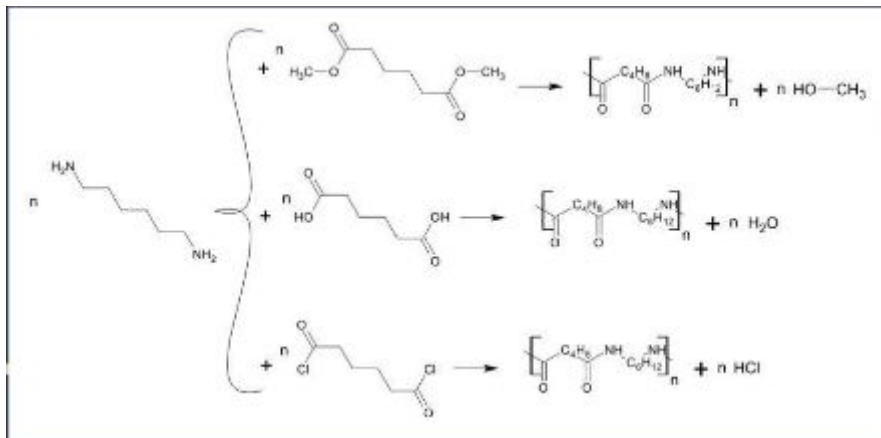


Formation d'un polyamide :

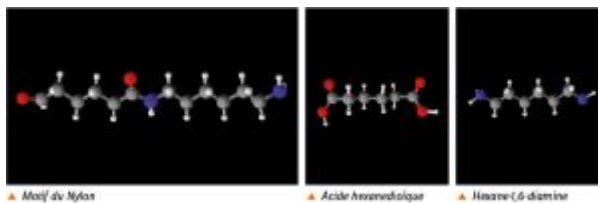


On peut avoir un dérivé d'acide plutôt qu'un acide (Par exemple OH remplacé par Cl). C'est le cas dans la synthèse du Nylon.

Synthèse du Nylon 6,6



Modèles moléculaires :



Première image → Motif du Nylon

2nd image → Acide hexanedioïque

3ème image → Hexane-1,6-diamine

Deux réactifs possibles pour former le nylon. En live on peut enlever les liaisons OH et ...

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

Réaction en live, on choisit hexanediamine et chlorure de sébacoyl

Chlorure de sébacoyl → toxique

faire la réaction sous hotte

Réaction se place à l'interface entre les deux, donc important de finir par rajouter le liquide le moins dense.

A l'interface se trouve le nylon.

On a vu comment on fabrique des polymères par polyaddition, ou polycondensation, maintenant on va voir leur propriétés

III. Propriétés des polymères

a. Propriétés thermiques

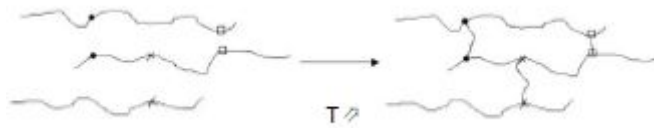
- Thermoplastiques : si T augmente, ils se ramollissent et deviennent malléables. En se refroidissant, ils se durcissent en conservant la forme donnée à chaud. Ils sont linéaires ou ramifiés.



Exemple : Polystyrène, Nylon

Interaction de Van Der Waals, et interaction hydrogène (donc c'est elles qui cassent quand on chauffe)

- Thermodurcissables : Si T augmente, ils se durcissent de manière irréversible. Une trop forte température les détruits. Ils sont réticulés. Liaison covalente créée dans le polymère, le matériau sera plus solide.



Exemple : PolyURéthane (PUR)

b. Propriétés mécaniques

- Plastiques durs : souvent réticulés.

Exemple : PVC rigide pour canalisations

- Plastiques mous : souvent linéaires ou ramifiés. (Exemple : Sac poubelle)
montrer que l'on peut modifier les sacs poubelles (prouver en live plastiques durs et plastiques mous)

- Elastomères : s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse.

Exemple : élastique

A faire en TP : Slime

c. Recyclage



Les polymères thermoplastiques, qui représentent 80% des plastiques dans le monde, sont tous recyclables.

Depuis 1950, l'Homme a fabriqué plus de 8,3 milliards de tonnes de plastiques, les polymères dégradables sont donc un enjeu du XXIème siècle

Conclusion :

Polymères = Macromolécule créée par association de monomères.

- 2 types de synthèse : Polyaddition (Liaisons double) et polycondensation (Sous produit).
- De multiples propriétés en fonction de la structure (linéaire, ramifiée, réticulé).
- Recyclage possible → Matériaux importants pour l'avenir.

Nous n'avons étudiés que les polymères comme matériaux, mais ils très présents dans d'autres domaines tel que la biologie (ne serait-ce que l'ADN) ou en médecine (point de sutures biodégradables en acétate de cellulose) .

Questions :

- Protocole du slime ?

alcool PVA (polyvinyle) et tert hydroxyborate
(Biblio)

- Différences monomères et motifs ?

Monomères c'est une molécule

Motif, c'est plus quelque chose de mathématiques, mais ça peut être également une molécule ou un atome dans le cadre des solides cristallines.

- Que signifie PVC ?

polychlorure de vinyle.

- Quelle est la formule du chlorure de vinyle?

Mettre plutôt les formules que les acronymes pour les élèves.

- Comment nomme-t-on un polymère ?

Poly + monomère (vieux nom).

- Quelle est la différence entre Cellulose et lignine ?

Cellulose → motif plus sucre

lignine

- Est-ce que c'est simple de dépolymériser la lignine ?

Non très compliqué → beaucoup de déchet

- Est ce un polymère un dendrimère ?

pas de répétition de molécule, ça part un peu dans tous les sens.

- notion de Homopolymère et copolymère?

Addition → Homo

Condensation → Copo

- Que connaissez vous comme copolymère ?

nylon.

- Que connaissez vous comme Dipolymère ?

ABS Acrylonitrile Butadiène Styrene (on trouve ça dans les réfrigérateurs car ça résiste bien aux grandes différences de températures)

- polyéthylène haute densité et basse densité ?

Basse densité : 20-30 000 monomères

Molécule plus longue → haute densité

Trois modes de polymérisation

→ Ziegler Natta → avantage : stéréo régulière, polymère très régulier donc plus résistant

Plastique rigide → haute densité

Plastique filme étirable → basse densité

- Quelles sont les grandes voies de synthèse de polymère?

Voie radicalaire (polymère moins régulier, haute température donc les radicaux peuvent se réarranger et faire plus de ramification).

Voie ionique (cationique (cation) plus rare, anionique (anion))

- Différence entre les deux ?

Groupe oléfine (en chimie, alcène (hydrocarbure éthylénique)) est sensible aux propriétés acides ou basiques on prendra l'autre.

- Comment détermine-t-on expérimentalement une masse molaire moyenne ?

Spectroscopie de masse.

Méthode la plus pratique :

Chromatographie à exclusion stérique (on fait migrer le polymère sur une colonne chromatographique et on fait sortir les polymères (on sépare les polymères par masse) par ordre de poids moléculaire croissant)

RMN de polyoléfine on peut y arriver.

Détection optique → non destructive : on analyse très peu donc on ne le récupère pas.

c'est non destructif on peut le récupérer mais les chimistes on l'a flemme car ils étudient de petites quantités

Le 4-tert-butylcatechol sert de stabilisant pour le styrène.

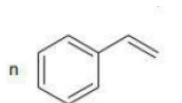
On élimine le 4-tert-butylcatechol et on récupère le styrène pur à la fin → c'est bien pour une bouteille jeune car ce sera visqueux et il risque d'y avoir du styrène s'il était vieux.

Dire un alcoolate et qu'il est soluble dans l'eau.

Le AIBN → amorceur radicalaire

Attention si on veut faire un rendement compliqué car le polymère est gorgé d'alcool il faut le sécher avant

- Quand on fait la réaction radicalaire du styrène, sur quel carbone on forme le radical



? (celui avant la double liaison)

le radical en alpha est stabilisé par l'effet mésomère

- Commentaire entre la réaction d'estérification et polyesterification?
estérification réaction d'équilibre

- Est-ce que la polymérisation à un équilibre aussi marqué ?
Non pas d'équilibre → Réaction totale.

- Qu'est ce qui entraîne la réaction vers la formation du polymère ?
Excès de réactifs, soit on élimine un réactif.

Elimine l'eau → Dean Stark

Cela va déplacer l'équilibre vers la formation du polymère.

Polymère soluble dans Solvant organique

- Expliquer la synthèse du polyamide (condensation pour faire le nylon)

direct = acide carboxylique

indirect = dérivée d'acide

Le prof ne voit pas de différence

Quelle est la différence entre un acide carboxylique et un dérivé d'acide ?
carbone carbonyle est plus électrophile que l'autre

Acide carbo → réaction lente alors qu'avec l'autre c'est rapide.

Amine avec acide carbo ? A/B

Plus simple avec chlorure d'acide donc ce que l'on utilise en TP mais en industrielle c'est l'acide.

- Quel message faire passer avec le recyclage ?

matériaux polymère sont recyclables

Ajouter les choses alternatives

Les différents types de recyclage des polymères, les deux grandes méthodes : par broyage, les brûlés (énergie thermique) et refaire des monomères.

- Quel est l'avenir des polymères ?

Sac plastique biodégradable → poudre aux yeux !

Remarques :

Moins vite !

passer plus de temps sur les nouvelles notions

(et je dirai les manips)

Eviter de dire “grosse molécule” pour macromolécule. Plutôt dire molécule avec grande masse molaire.

Bien maîtriser le chapitre polymère niveau PC.

plan bien

connaître les mécanismes dont on parle

polycondensation en milieu acide, l'acide active le carbonyle.