**POLYMÈRES**

Bibliographie

**[1]** Jean-Luc AZAN et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Nathan, 2011.

**[2]** Paul BRAMAND et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Hachette, 2011.

**[3]** *Cahier de laboratoire de la synthèse du polystyrène*. URL : http://toulouse.udppc.asso. fr/images/pdf/Cahier\_de\_laboratoire\_ONC\_2013.pdf.

**[4]** Jacques DROUIN. Manipulations commentées de chimie organique. de boeck, 1999.

**[5]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC\*.* Dunod, 2014.

**[6]** Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. *La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale.* Dunod, 2007.

**[7]** Olympiades 2010 : Étude d’un lait. URL : http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/ TPONC2.pdf.

**Niveau :** Lycée

**Prérequis :** Liaisons covalentes, les interactions intermoléculaires (liaison H et interaction de VdW), représentation des molécules, groupes fonctionnels.

Introduction :

Diapo : exemples de polymères, et montrer que les polymères font partis de notre quotidien

*Les polymères sont des assemblages de molécules géantes, en ça elles constituent une classe particulière de structure moléculaires.*

*Historiquement, la chimie des polymères s’est développée avec l’industrie du textile.* **[5]p931**

*Maintenant les polymères ont envahis notre quotidien et on peut les classer :*

* ***les polymères naturel****s,* ***qui existent dans la nature*** *(comme les caoutchoucs naturels : latex)*
* ***les polymères synthétiques****, qui* ***existent dans la nature mais que l’on synthétise*** *(comme le polyester, le PVC…)*
* ***les polymères artificiels****:* ***qui n’existent pas dans la nature*** *(comme la galalithe obtenue fin 19ème siècle. La galalithe est utilisée pour imiter l’ivoire car son aspect est assez proche, elle est utilisée pour faire des boutons, des bijoux). La galalithe est obtenue à partir de la caséine.*

RQ : la caséine est la protéine la plus abondante du lait. C’est un polypeptide complexe, résultat de la polycondensation de différents acides aminés, dont les principaux sont : la leucine, la proline, l’acide glutamique et la sérine.

La caséine est une des protéines les plus abondantes du lait. Un protéine est un type de polymère naturel.

Diapo : extraction de la caséine du lait

Expérience : Extraction de la caséine du lait **[7]**

* Sur la paillasse : 25mL de lait à 40°C au bain Marie en agitation
* Devant le jury : Ajouter 5mL d’acide éthanoïque
* Devant le jury : Séchage sur Büchner, lavage à l’eau glacée avec triturage (bien casser le vide pendant cette étape)

***Transition : comment décrire cette chimie à beaucoup d’atomes****?*

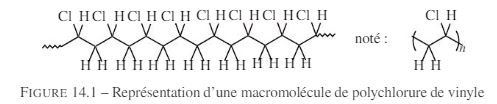
1. **Les polymères : des macromolécules omniprésentes**
2. **Définitions**

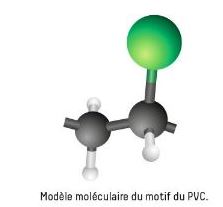
***Les macromolécules******sont des molécules « géantes » constituées par la répétition d’unités fondamentales liées entre elle par des liaisons covalentes.* [5]p933**

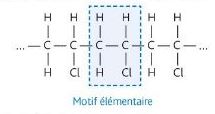
***Un polymère désigne tout système constitué d’un ensemble de macromolécules dont les unités de constitution sont structurellement identiques, mais qui diffèrent par certaines propriétés structurales (nombre d’unités, modalités d’association des unités, géométrie…).* [5]p934**

*Exemple : le* ***PVC ou polychlorure de vinyle*** *(très utilisé pour les canalisations)* **[2] p26**

Rq : on écrit la formule au tableau, et on utilise le modèle moléculaire pour identifier le motif.



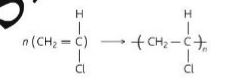




*On donne la définition d’un* ***monomère : les monomères sont les molécules qui s’associent pour donner le polymère.*** *Attention, il faut le différencier du motif !* **[2] p26**

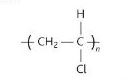
*Il est important de différencier la notion de motif, servant à analyser la structure de la macromolécule, de celle de monomère, correspondant à une molécule réelle, précurseur de la macromolécule et donc du polymère.*

Au tableau :



Motif

Monomère



*On peut introduire une écriture plus simple du polymère. Cette forme simplifiée indique la structure de base du polymère et l’existence d’une répétition de cette structure sans précision du nombre.*

Diapo : Exemple de polymères synthétiques

***Transition : Qu’elles vont être les grandeurs qui caractérisent un polymère ?***

1. **Grandeurs caractéristiques**

***Degré (ou indice) de polymérisation, noté n, il correspond au nombre de motif dans une macromolécule.*****[2] p26**

*On a la relation suivante entre la masse molaire du polymère et celle du monomère :*

En général les chaines constituant le polymère ont des tailles différentes, le degré de polymérisation est alors :

**DP =**

**Transition : *Comment fabriquer de telles molécules ?***

1. **Réactions de polymérisation**

*On distingue deux classes de réactions, selon que l’on libère des sous-produits ou non.*

1. **Polymérisation par addition**

Définition : ***Elle concerne les monomères possédant une double liaison covalente C=C. Les monomères s’additionnent les uns aux autres par ouverture de la double liaison.* [1]p192**

*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)*

***Dans ce cas, il n’y a pas de création de sous produits.***

Exemple : ***le polystyrène***

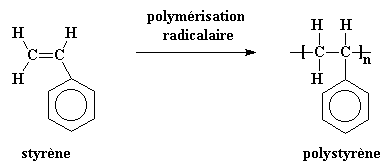
*Faisons sa synthèse :*

Diapo : Synthèse du polystyrène

Expérience : Synthèse du polystyrène **[6]p111, premier protocole pas dans l’agar-agar,** et [3]

* En préparation : laver la solution de styrène à la soude pour éliminer l’agent stabilisant
* En préparation : 5,0 mL de styrène + 2 mL d’AIBN à 34g.L-1(initiateur de radicaux). 45min à reflux (T° ~100°C). A la fin de réaction, ajouter 10mL de toluène en goutte à goutte (ampoule de coulé isobare)
* Devant le jury  : Pour isoler : ajouter 150mL d’éthanol à 95°, si on obtient une pâte, rajouter de l’éthanol. Noter la précipitation d’un solide blanc.
* En préparation : essorage sur Büchner + triturage + étuve
* Devant le jury : peser le produit séché à l’étuve

**Réaction :**

****

* Rendement : r=(masse obtenue)/’masse attendu) = (masse obtenu)/(masse styrène introduite)

**r =**

Autres exemples de polyaddition : *le PVC, le polyéthylène, PMMA* **[2]p27**

***Transition : On peut aussi avoir des réactions entre différentes groupes fonctionnels, avec obtention d’un sous-produit.***

1. **Polymérisation par condensation**

Définition : ***c’est une réaction entre deux monomères libérant une petite molécule.* [1]p192**

*Les réactions de condensation sont fréquemment , on peut en citer deux types :*

* ***Réaction d’estérification : synthèse des polyesters*** *(acide carboxylique + alcool donne ester+eau).*

***Exemple : synthèse d’un polyester : le tergal***

Réaction à écrire au tableau en entourant chaque groupe fonctionnel. Repérer le sous-produit et montrer que l’ester formé peut encore réagir avec d’autres monomères. **[2] p29**

* ***Réaction de formation d’un amide :******synthèse des*** *polyamides (acide carboxylique+amine donne amide+eau)*

Exemple : ***le Nylon 6-10 (synthèse d’un polyamide)***

Diapo : synthèse du nylon

Expérience : Synthèse du Nylon 6-10 **[6] p119**

* En préparation : réaliser la solution 1 et 2 (on utilise du cyclohexane plutôt de du dichlorométhane, attention il est moins dense que l’eau)
* Devant le jury : verser doucement le long d’une tige en verre 2 dans 1 et tourner de sorte à faire un fil. (sous hotte)

***Transition : On a compris comment fabriquer des polymères. On a vu à travers la synthèse du Nylon que les polymères pouvaient adopter des structures particulières comme la formation de fil.***

***Intéressons-nous donc aux interactions entre macromolécules et aux propriétés physique des polymères…***

1. **Propriétés physiques**
2. **Structure des polymères**

*La structure des macromolécules est un critère important de classement des polymères. Cette classification est essentielle car toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires (mécaniques en particulier) sont très fortement influencées par la structure des macromolécules.*

Diapo : les différentes structures de polymères

*On distingue trois grands groupes :*

**[5]p943**

***#Polymères linéaires :*** *Ils représentent les formes les plus simples des polymères et sont constitués par l’assemblage de motifs reliés de manière linéaire pour constituer une* ***chaîne continue de longueur finie****; le nombre de motifs peut être très élevé, jusqu’à 105 - 106 motifs.*

***#Polymères ramifiés :*** *Ils constituent un deuxième type de structure. La différence principale avec le type précédent est l’existence de* ***points de jonction le long de la chaîne, jonctions à partir des quelles se déploient des chaînes latérales****. Ces chaînes latérales peuvent être constituées de la même unité que la chaîne principale ou par des unités structurellement différentes.*

***#Polymères réticulés :*** *Il s’agit de* ***structures tridimensionnelles constituées d’un ensemble de chaînes reliées entre elles en d’autres points que leurs extrémités.***

*Les conditions choisies permettent de faire varier le nombre de points de jonction et la longueur moyenne des chaines entre les points de réticulation, ce qui permet d’obtenir des espèces avec différents degrés de réticulation. Et au-delà d’un certain degré de réticulation, les chaînes sont toutes reliées entre elles et constituent une molécule géante.*

Diapo : polymère réticulé : la galalithe

*Exemple la galalithe : En ajoutant un formaldéhyde comme du méthanal à la solution contenant de la caséine, on crée des points de jonction entre la protéine formant un polymère bien plus dur.*

(méthanal : toxique, corrosif, cancérigène et reprotoxique)

*Lorsqu’il n’y a pas de liaison covalentes entre les différentes chaines, la* ***cohésion du polymère est assurée par des interactions faibles*** *développées entre les chaînes****.* [5]p945**

* ***les liaisons de Van der Waals***
* ***les liaisons hydrogènes***

Diapo : liaison hydrogène : le nylon 6-10

Exemple : *cas du Nylon 6-10*

Globalement, si le polymère présente une structure organisée ou désorganisée on différenciera pour ce dernier **[1] p 194**

* **structure amorphe** : **l’arrangement des chaînes est désorganisé et enchevêtré. Le matériau est résistant aux chocs, malléable et plastique.**
* **structure semi cristalline : l’arrangement des chaines est localement organisé et ordonné. Cette structure rend le matériau plus rigide et plus cassant.**

***Transition : On vient d’introduire rapidement quelques propriétés physiques de deux structures possibles des polymères. Intéressons-nous de plus près au propriété physiques des polymères.***

1. **Comportement mécanique**

Diapo : Propriétés mécaniques

**Courbes de [2]p29 et analyse de [5]p965**

*On peut classifier les polymères en trois catégories selon leur réponse à une contrainte mécanique.*

* *les* ***plastiques rigides****: (polystyrène, ou nylon 6-6).( En réalité ils sont rigides en dessous de leur température de transition vitreuse Tg.)*
* *les* ***plastiques flexibles****: aussi appelés plastiques mous, (polyéthylène)*
* *les* ***élastomères*** *(polyisoprène) la déformation est réversible.*

Savoir qu’est ce que la température de transition vitreuse et qu’est ce qu’une transition vitreuse. **[5]p954**

***Transition : Comment ces propriétés varient-elles avec la température ?***

1. **Comportement thermique**

*On distingue deux catégories :*

* *les* ***thermoplastiques*** *(linéaires, ramifiés) : ils peuvent se ramollir sous l’effet de la chaleur par rupture des liaisons faibles : ils deviennent alors souples et malléables et prennent une nouvelle forme lors du refroidissement. Exemple : le polystyrène, le Nylon*
* *les* ***thermodurcissables*** *(réticulés) : ils durcissent sous l’effet de la chaleur. Ils sont moulés à leur forme définitive et ne peuvent pas se fondre à nouveau. Exemple : la Galalithe*

**[2]p29, [1]p193 et [5]p954**

On peut mentionner la transition vitreuse

Conclusion :

*L’objectif de cette leçon est de donner une première approche sur les polymères : définition, utilisation et propriétés.*

*Les polymères sont omniprésents dans notre vie.*

*Solutions aux problèmes environnementaux liés aux stockages des déchets : recycler les polymères, polymères biodégradables et biosourcé comme la galalithe qui est biodégradable .*