

## LES POLYMERES

### I. GENERALITES

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante.

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule. La réaction est une polymérisation.

On a divisé en deux catégories l'ensemble des polymères :

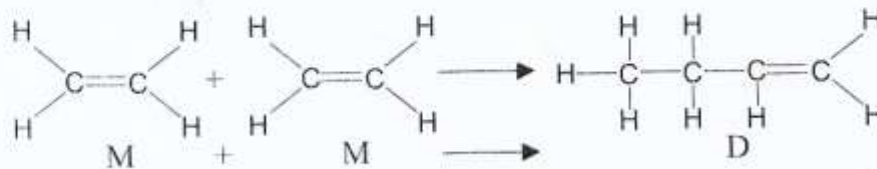
- Les polymères d'addition, obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules monomères ; si ces molécules sont identiques on obtient un homopolymère, par contre si les monomères sont différents (en général deux) on obtient un copolymère.
- Les polymères de condensation, obtenus par la condensation d'un grand nombre de molécules, cette réaction s'effectuant avec l'élimination d'une petite molécule, en général l'eau.

Il existe une très grande variété de polymères, qui sont de plus en plus diversifiés.

### II. LES POLYMERES D'ADDITION

Les réactions mises en jeu sont des additions, réalisées à partir de composés insaturés ; molécules possédant une ou plusieurs double ou triple liaisons. Ce sont des polyadditions.

#### IIA. DIMERISATION

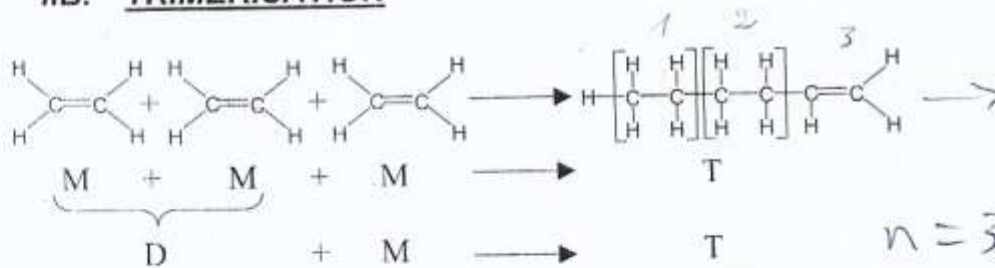


M : monomère

D : dimère

*n = 2*

#### II B. TRIMERISATION

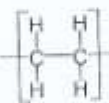


T : trimère

*n = 3*

**IIC. MOTIF ELEMENTAIRE**

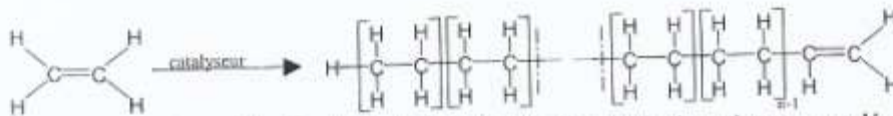
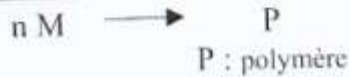
Dans le dimère et le trimère, on retrouve le même type d'enchaînement d'atomes :



C'est le motif élémentaire du polymère. L'enchaînement à l'identique de ce motif forme le polymère. Le polymère est une chaîne, le motif du polymère est le maillon de la chaîne.

Attention : il ne faut pas confondre le motif (maillon) et le monomère. Ici le monomère contient une double liaison carbone-carbone alors que le motif n'en comporte pas.

**IID. POLYMERISATION**

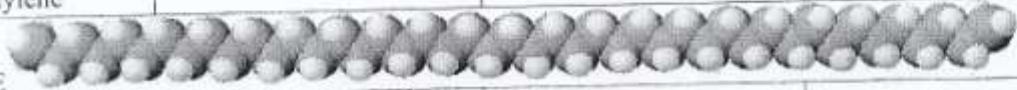
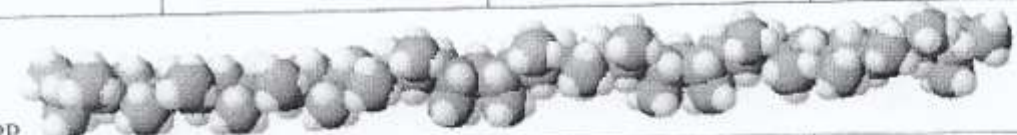


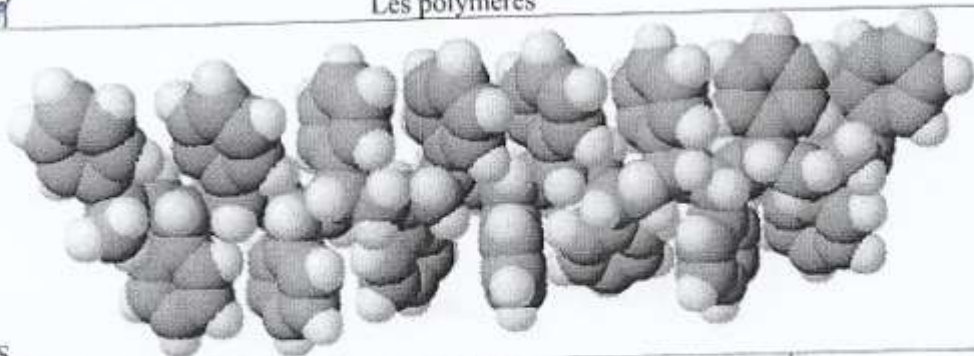
On ne s'intéresse pas au début et à la fin de la chaîne car les propriétés du polymère ne dépendent pas des extrémités mais de la longueur de la chaîne. On écrira donc les réactions de polymérisation de la manière suivante :



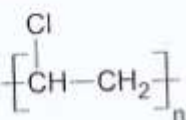
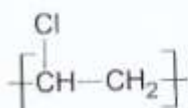
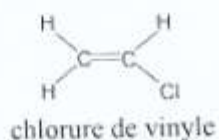
«n» est l'indice de polymérisation, c'est le nombre de maillons de la chaîne

**III. EXEMPLE DE POLYMERES D'ADDITION.**

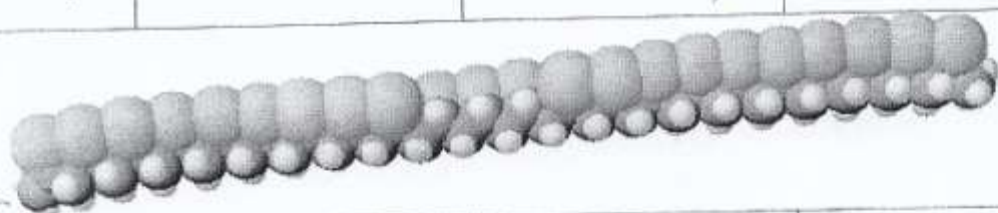
Monomère M	Motif	Polymère P	nom
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>éthylène</p>	$\left[ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \right]$	$\left[ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène PE
			
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>propylène</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Polypropylène PP
			
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>styrène</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Polystyrène PS



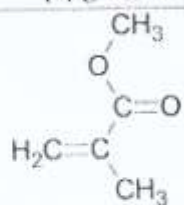
PS



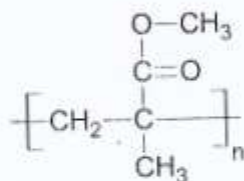
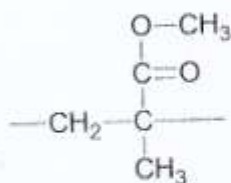
Polychlorure de vinyle  
PVC



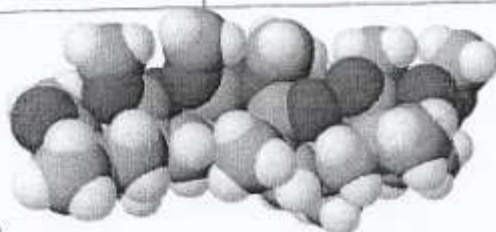
PVC



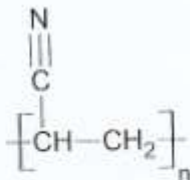
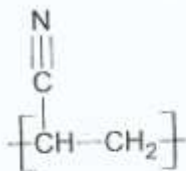
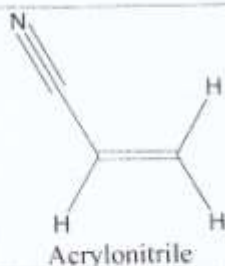
Métabacrylate de méthyle



Polymétabacrylate de méthyle (PMMA)  
(Plexiglas®)



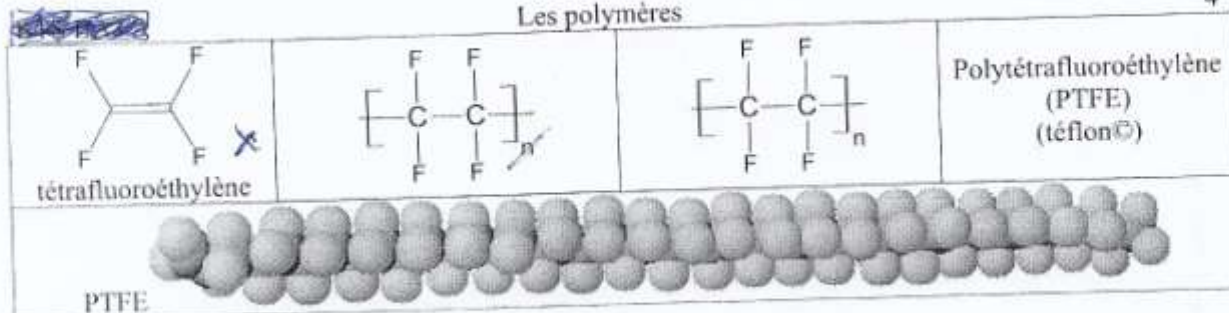
PMMA



Polyacrylonitrile (PAN)

PAN





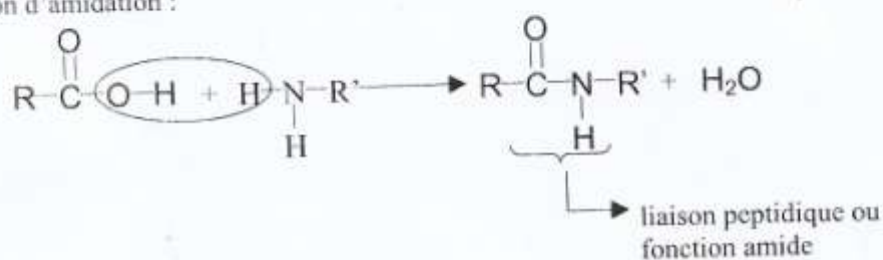
### III. REACTION DE POLYCONDENSATION

C'est une réaction chimique entre de nombreuses molécules de deux espèces différentes avec élimination d'une petite molécule. Les polymères les plus courants sont les polyesters et les polyamides, que nous étudierons ici, mais il existe aussi les polyuréthanes, les polycarbonates ... Ces derniers sont fabriqués par les chimistes et sont appelés polymères synthétiques. Les protéines sont des polymères naturels de polycondensation d'acides aminés de plusieurs espèces différentes pour donner la soie, la laine, les fibres musculaires, les hormones, et bien d'autres molécules complexes. Elles sont synthétisées dans les organismes vivants animaux et végétaux.

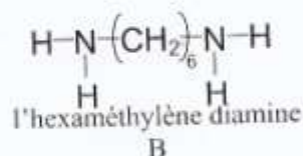
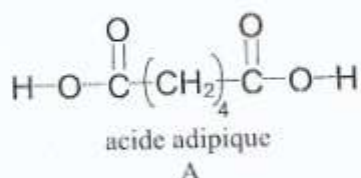
#### IIIA. POLYAMIDES : EXEMPLE DU NYLON 6-6.

Pour former un polyamide il faut réaliser une poly-amidation entre un diacide et une diamine.

➤ Réaction d'amidation :

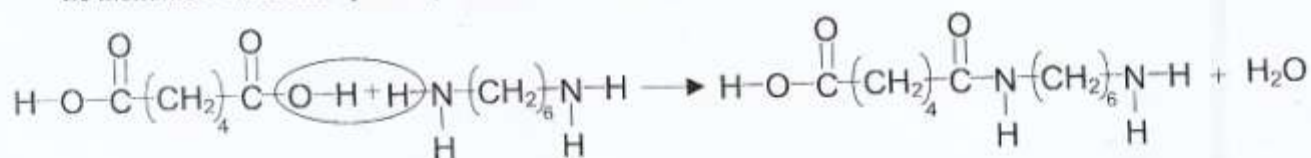


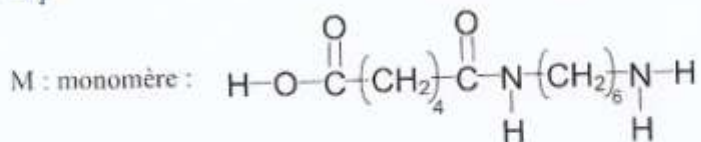
➤ Pour obtenir le nylon 6-6 le diacide est l'acide hexanedioïque (ou acide adipique) et la diamine est l'hexaméthylène diamine :



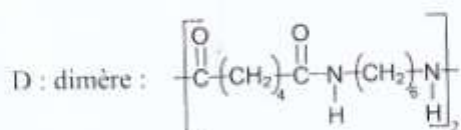
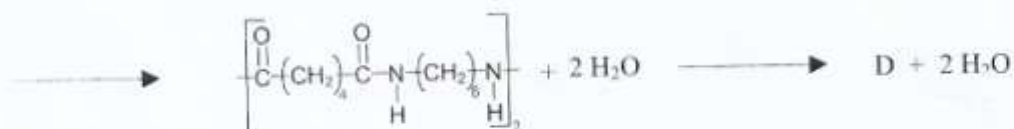
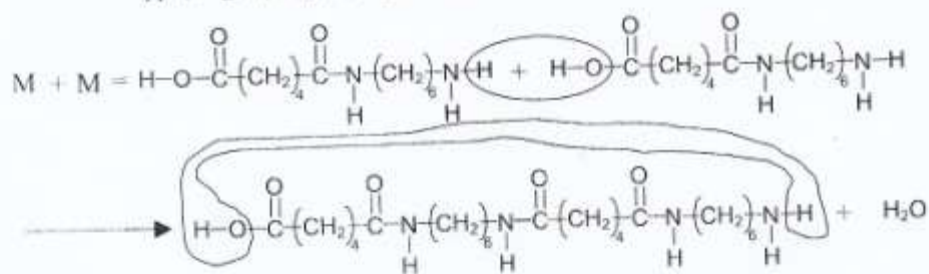
#### IIIA1. formations du monomère

Le monomère est formé après la première condensation de A et B.





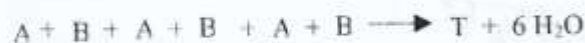
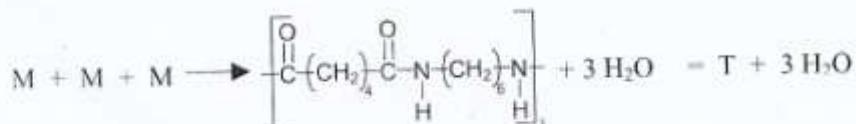
**IIIA2. dimérisation**



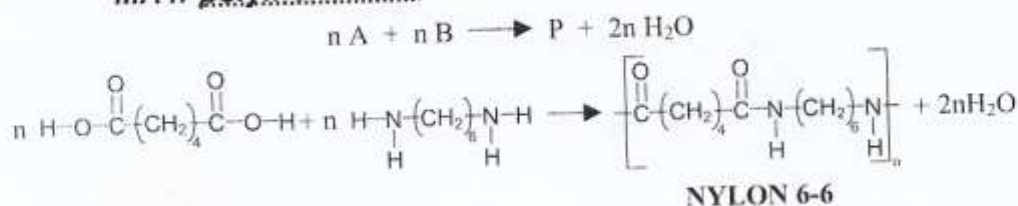
Pour résumer :



**IIIA3. trimérisation**



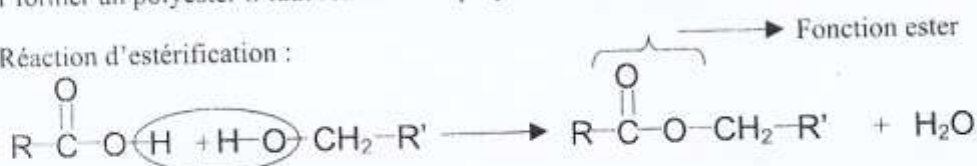
**IIIA4. polymérisation**



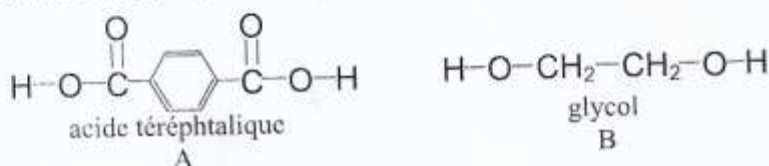
**IIIB. POLYESTER : EXEMPLE DU TERGAL**

Pour former un polyester il faut réaliser une poly-estérification entre un diacide et un dialcool.

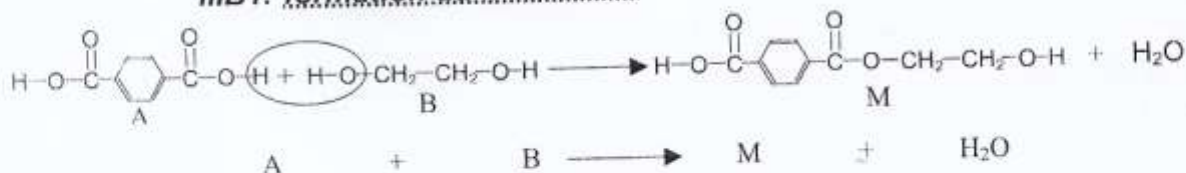
➤ Réaction d'estérification :



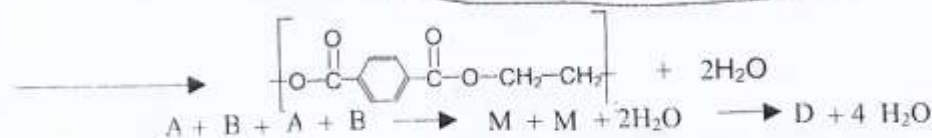
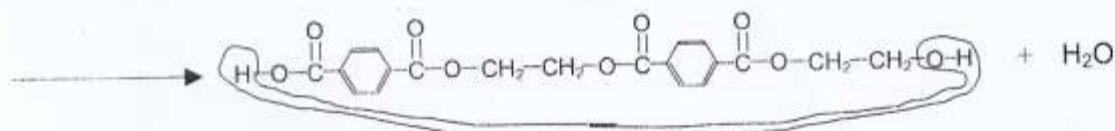
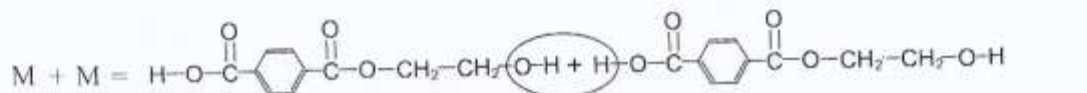
➤ Pour obtenir le tergal le diacide est l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) et le dialcool est le glycol (éthane-1,2-diol).

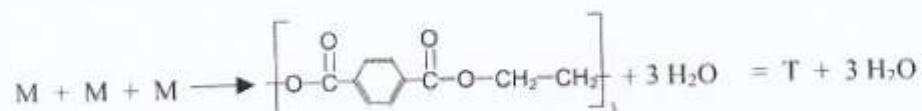
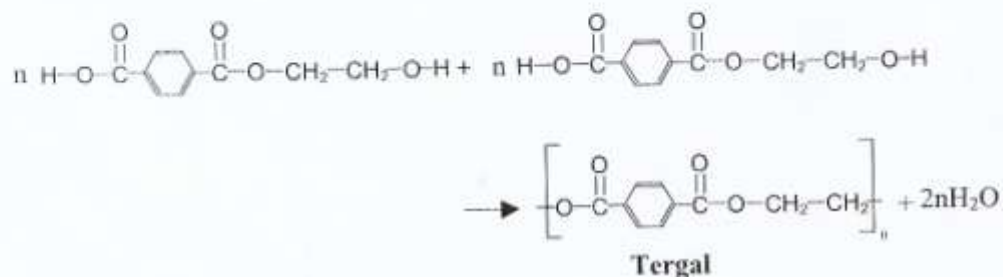


**IIIB1. formation du monomère**



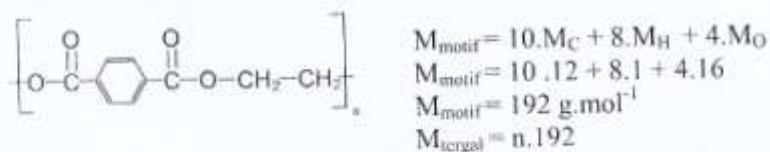
**IIIB2. dimérisation**



**III B3. trimérisation****III B4. polymérisation****IV. MASSE MOLECULAIRE D'UN POLYMERE**

La masse moléculaire d'un polymère est le produit de la masse moléculaire du motif élémentaire par l'indice de polymérisation.

Exemple : tergal



## SYNTHÈSE DE POLYMÈRES : PARTIE THÉORIQUE

### I- Présentation

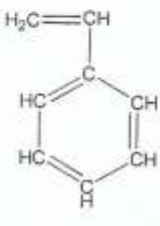
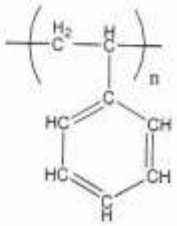
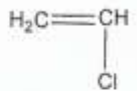
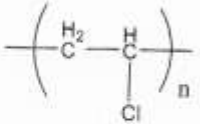
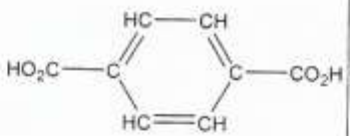
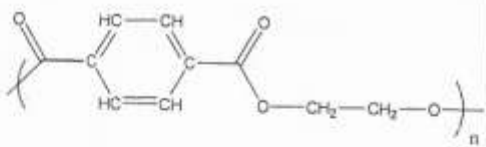
#### I- Définitions

Macromolécule : grande molécule constituée d'unités qui se répètent et qui dérivent de monomères.

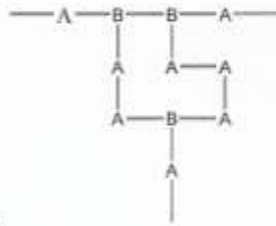
Polymérisation : réaction qui assemble les monomères en macromolécules.

Exemple : Le polyéthylène (PE) : .....-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.....

Il dérive de la polymérisation de l'éthène : CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, monomère du polyéthylène. On écrit plus simplement le PE : -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- avec n un entier. L'unité de répétition est (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

	Monomère	Représentation (polymérisation)	Utilisation
PE (Polyéthylène)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> éthène ou éthylène	-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Sac plastique Sac poubelle  Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrene		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphthalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool  Diacide :   Diol ou dialcool : HO—H <sub>2</sub> C—CH <sub>2</sub> —OH		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain  Bouteille d'eau minérale
	2 monomères : un		





- **Réticulés :**

représentés :

## 2- Par propriétés thermiques ~~et mécaniques~~ et mécaniques

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

### a. Polymère thermoplastique

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide.

Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.



Polymères froids et durs : les chaînes sont proches grâce aux interactions intermoléculaires (Van der Waals ou liaisons H)

Polymères chauds et malléables : les chaînes sont éloignées : les interactions intermoléculaires se sont rompues sous l'effet de la chaleur. On donne une nouvelle forme au polymère

Polymères froids et durs : les interactions intermoléculaires se reforment, en conservant la forme donnée à chaud.

### b. Polymère thermodurcissable

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.



Avant chauffage les chaînes ne sont pas reliées entre elles.

Au cours du chauffage, des liaisons covalentes se forment par réaction chimique : les chaînes sont alors reliées entre elles

## Fabrication de plastiques aux propriétés variées

Les propriétés physiques des plastiques sont liées à la grande taille des molécules (polymères) qui les constituent et à leurs interactions, repliements dans l'espace, enchevêtrements...

Selon les procédés de fabrication et les constituants de départ, les polymères formés auront des propriétés différentes :

**THERMOPLASTIQUES** : On fabrique des polymères possédant des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Les polymères peuvent alors glisser les uns par rapport aux autres, le matériau est malléable. Quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent la forme du récipient dans lequel ils étaient.

A température ambiante, la plupart des thermoplastiques sont solides. Quand on réchauffe un thermoplastique, les liaisons sont à nouveau rompues et on peut le recycler.

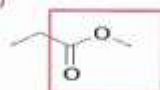
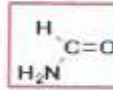

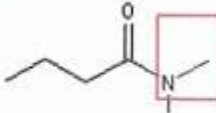
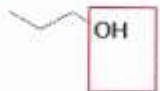
**THERMODURCISSABLES** : Les monomères de départ subissent une transformation chimique au cours de leur chauffage, de leur refroidissement ou l'action de durcisseurs pour développer de nombreuses liaisons chimiques solides et tridimensionnelles. Ces liaisons ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé (c'est la *réticulation*). Ces plastiques prennent une forme définitive au premier refroidissement : ils ne se ramollissent plus, en raison de ces liaisons très résistantes qui empêchent tout glissement entre les polymères. Ce durcissement est irréversible et sous de trop fortes températures, les thermodurcissables se dégradent et brûlent (carbonisation). Si les polymères fabriqués sont des chaînes régulières et symétriques, le thermodurcissable peut former des fibres formant des tissus extrêmement solides (*nylon, polyester, Kevlar...*)

**ELASTOMERES** : Le caoutchouc devient liquide et collant si on le chauffe ; puis dur et cassant si on le refroidit. En lui ajoutant du soufre pendant le chauffage (procédé de *vulcanisation*), les polymères sont attachés ensemble grâce aux liaisons établies par le soufre. Refroidi, sous l'action d'une contrainte, les molécules glisseront les unes par rapport aux autres, se déformeront mais dès que la contrainte cesse, le système retournera à son état d'équilibre entremêlé.

La vulcanisation avec du soufre, du carbone et différents agents chimiques permet ainsi de fabriquer de longs polymères repliés sur eux-mêmes avec des attachements et enchevêtrements, ce qui leur donne une très grande élasticité. Différentes formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques.

*\*D'autres matières premières peuvent être utilisées, pourvu qu'elles contiennent du carbone.*



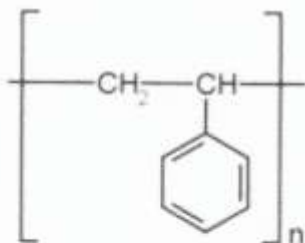
i)  famille des esters	j) famille des amides 	k)  famille des amines	l)  famille des amides	m)  famille des alcools
--	--	--	---	---

Exercice 9 : Degré (ou indice) de polymérisation

1 - La masse molaire d'une molécule de polystyrène a été trouvée égale à 155 000 g.mol<sup>-1</sup>. Quel est, arrondi à la centaine la plus proche, le degré de polymérisation du styrène ?

$$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$$

Le motif du polystyrène permet de déterminer la masse molaire du motif



soit

$$M_{\text{motif}} = 7 \times M_C + 8 \times M_H$$

$$M_{\text{motif}} = 7 \times 12,0 + 8 \times 1,0$$

$$M_{\text{motif}} = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n = \frac{155000}{92,0} = 1684 \text{ motifs}$$

soit à la centaine la plus proche

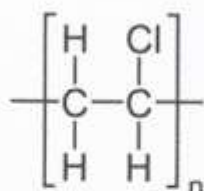
$$n = 1700 \text{ motifs}$$

2 - Quelle est la masse molaire d'un polychlorure de vinyle dont le degré de polymérisation est égal à 12000 ?

$$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$$

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

La masse molaire du motif se détermine à partir de la formule développée du polymère



$$M_{\text{motif}} = 2 \times M_C + 3 \times M_H + 1 \times M_{Cl}$$

$$M_{\text{motif}} = 2 \times 12,0 + 3 \times 1,0 + 1 \times 35,5$$

$$M_{\text{motif}} = 62,5 \text{ g. mol}^{-1}$$

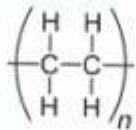
$$M_{\text{polymère}} = n \times M_{\text{motif}}$$

$$n = 12000 \text{ motifs}$$

$$M_{\text{polymère}} = 75000 \text{ g. mol}^{-1}$$

3 - Le degré de polymérisation moyen d'un polyéthylène est de 50 000. Dans le polymère, la distance entre deux atomes de carbone voisins est de  $d = 0,15 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )

Quelle serait la longueur moyenne des chaînes de polyéthylène si tous les atomes de carbone étaient alignés?



Le motif qui se répète dans le polyéthylène renferme deux atomes de carbone et 4 atomes d'hydrogène

La longueur  $D$  de la molécule obtenu en alignant tous les atomes est donné par

$$D = (n - 1) \times d$$

$$D = (50000 - 1) \times 0,15$$

$$D = (50000 - 1) \times 0,15$$

$$D = 7,5 \cdot 10^3 \text{ nm}$$

la longueur de cette molécule serait d'environ:

$$D = 7,5 \mu\text{m}$$

## Chapitre 2 - Exercices

### Exercice 1

Un polymère, le Téflon®, présente l'enchaînement suivant :



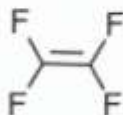
Identifier le motif et le monomère du Téflon®.

Ce polymère est saturé, il est issu de la polymérisation par addition d'un alcène

Le motif du téflon (Polytétrafluoroéthylène) est



Le monomère est



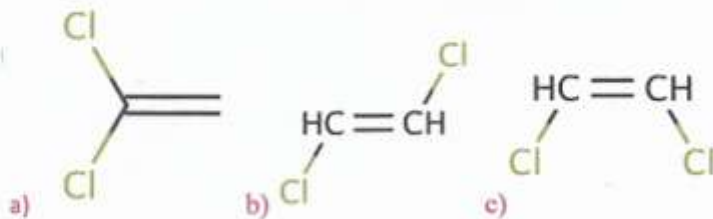
L'équation chimique de la synthèse du téflon est



### Exercice 2

Un monomère a pour formule brute  $C_2H_2Cl_2$ .

a. Écrire les 3 formules développées possibles pour M.



remarques :

les molécules b) et c) ne sont pas identiques, en raison de la rigidité de la double liaison  $C=C$  qui n'autorise pas de libre rotation il y a donc bien trois isomères

b) et c) sont appelés stéréo-isomères car ces deux molécules ne sont pas superposables en raison de leur géométrie

b. En déduire les motifs des polymères correspondant à ces formules.

Avec la molécule a) 1,1 dichloroéthène le polymère correspondant est

### Exercice 4

Un polymère P a une masse molaire

moléculaire moyenne de  $M = 51,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

Son indice de polymérisation est

$$n = 1,85 \cdot 10^3$$

En déduire la masse molaire moléculaire de son monomère.

$$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$$

$$M_{\text{motif}} = \frac{M_{\text{polymère}}}{n}$$

$$M_{\text{motif}} = \frac{51,8}{1,85 \cdot 10^3}$$

$$M_{\text{motif}} = 0,0280 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{motif}} = 280 \text{ g.mol}^{-1}$$

le monomère correspondant a donc une masse molaire proche

de  $M_{\text{monomère}} = 280 \text{ g.mol}^{-1}$

ceci suppose que la réaction qui a permis la formation de ce polymère est une polyaddition.

### Exercice 5

Un polymère P a une masse molaire

moléculaire moyenne de  $M = 63000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Son monomère a une masse moléculaire  $M_A = 42 \text{ g.mol}^{-1}$ .

En déduire son indice de polymérisation n.

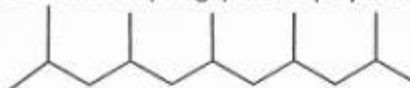
$$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$$

$$n = \frac{63000}{42}$$

la masse molaire du monomère ne diffère pas de la masse du monomère dans le cas d'une polyaddition

### Exercice 6

La formule topologique d'un polymère est :



En déduire son motif, puis son monomère.

