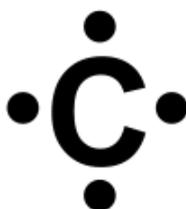


Chimie - Les polymères

Grand consommateur de ressources, l'homme a toujours essayé de développer des substances en s'inspirant de propriétés retrouvées dans la Nature. A partir du 19^{ème} siècle, une classe de substances dont certaines molécules existent dans la nature, a attiré l'attention : les polymères

Introduction – Et le Carbone ?

Il est incontournable celui-là, une fois de plus. Vous le savez, le carbone est l'élément le plus répandu dans les molécules issues du monde vivant. Il est au centre de la Chimie Organique, de la Biochimie mais aussi au sein de la chimie des polymères.



Structure de Lewis de la couche de valence du carbone.

Ce n'est pas à discuter, que vous le vouliez ou non, le carbone possède 6 électrons dont 4 se retrouvent sur la couche électronique la plus externe (couche de valence) dès lors le carbone « désirera » toujours quatre liaisons pour compléter cette couche externe. C'est une caractéristique essentielle en chimie organique, discipline dans laquelle on traite de la chimie des polymères.

Répétitif et encore répétitif, cela devient lassant

C'est bien la principale caractéristique de ces molécules que sont les polymères. Le même « motif » (groupe d'atomes ou molécule = monomère) répété plusieurs milliers de fois.

Le fait d'avoir des molécules de grande taille mélangées entre elles pour une substance donnée, conduit à avoir des propriétés physiques particulières souvent différentes des simples états de la matière que vous connaissez, solide liquide ou gaz.

Pourquoi ?

Le fait d'avoir de longues molécules permet d'obtenir des interactions à courte distance **ENTRE ELLES** et ces cohésions à courtes distances ne sont pas comparables aux molécules de plus petites tailles.

« Plantez votre fourchette dans un plat de coquillettes italiennes n'a pas les mêmes conséquences que si vous sortiez votre fourchette d'un plat de spaghettis pour les manger. »

Classification

Plusieurs classifications peuvent être attribuées aux polymères. Les plus utilisées sont celles qui font appel à leurs origines ou selon l'usage qu'on en fait.

Classification selon l'origine:

- **Polymères naturels:** protéines fibreuses, cheveux, laine, soie, coton, cellulose...
- **Polymères artificiels :** polymères naturels ayant subi des modifications chimiques: la cellulose sur laquelle les fonctions OH sont remplacées par des fonctions éther ou ester
- **Polymères synthétiques** obtenus par des réactions de polymérisation

Classification selon l'usage:

- **Polymères d'usage courant** ou de commodité: PE,PS,PP,PVC,PET
- **Polymères techniques:** polycarbonates, polyamides.
- **Polymères spéciaux:** usage restreint en médecine, pharmacie, industries spatiale et aéronautique, les membranes de séparation (FILTRÉS).

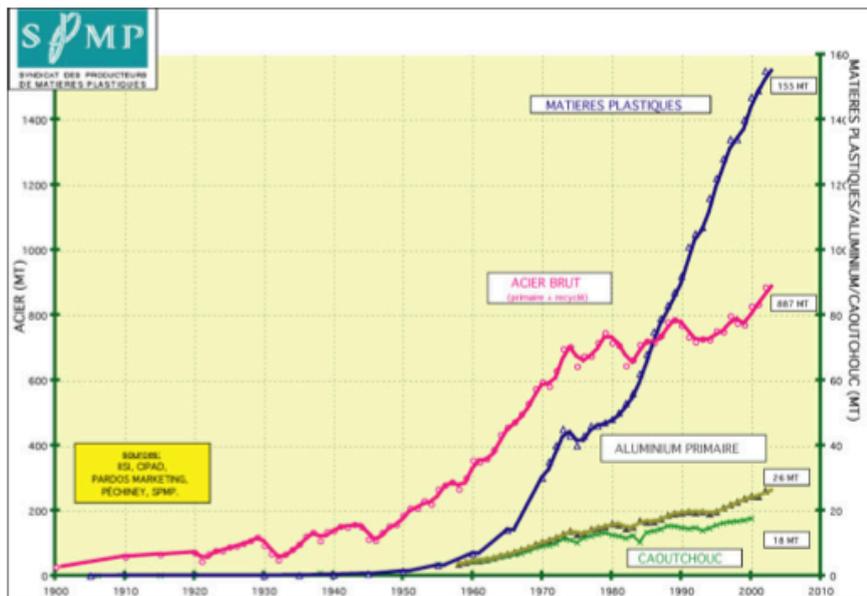


Figure 1 : Production mondiale des matières plastiques, l'acier, l'aluminium et le caoutchouc (millions de tonnes) en 2002

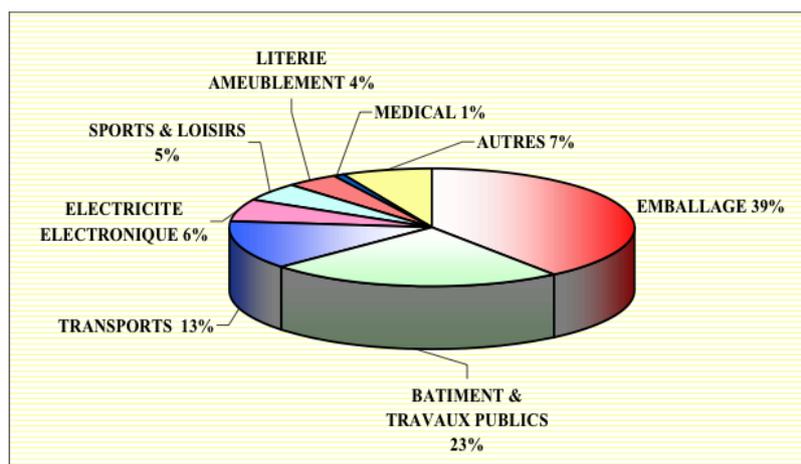


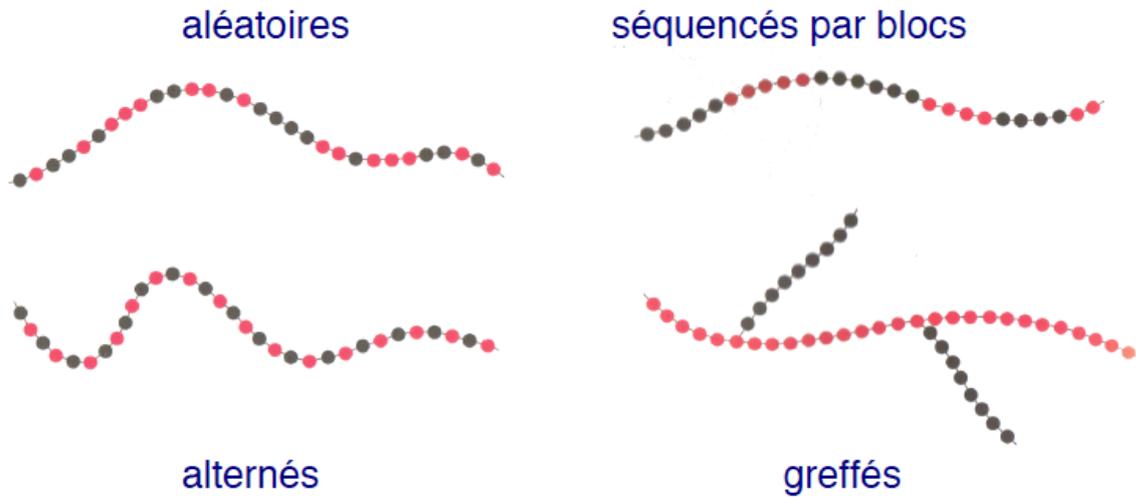
Figure 2 : Principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe en 2002



Dans nos usages effrénés des ressources naturelles, on peut constater que la production et l'utilisation de matériaux plastiques (polymères) ne font que croître.

N'oublions tout de même pas que la source de l'ensemble des polymères plastiques synthétiques, c'est le **PETROLE**. Ce n'est pas sans conséquence sur le futur. Une deuxième conséquence très importante sur **l'ENVIRONNEMENT**, c'est qu'une grande majorité des plastiques ne sont **PAS biodégradables** et vont ainsi rester très longtemps présents dans celui-ci.

Schématiquement :



Evidemment, même si les monomères utilisés sont les mêmes, les propriétés de ces différents copolymères peuvent être bien différentes. C'est en cela que réside l'intérêt très riche des polymères synthétiques de part les nombreuses applications qui découlent de leurs usages.

Structures Moléculaires

A côté des polymères composés de chaînes linéaires, il existe **des polymères ramifiés** (souvenez-vous des hydrocarbures à chaînes latérales). Ces polymères peuvent être le résultat de la **vulcanisation** des polymères et conduire à des **polymères réticulés** formant un réseau compact plus résistant mais aussi moins souple (voir propriétés physiques).

a)



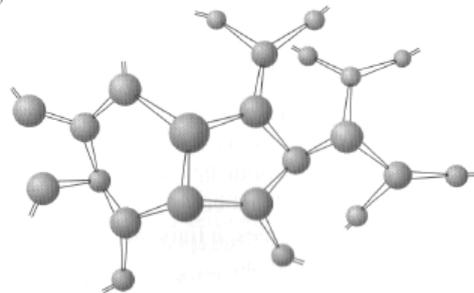
c)



b)



d)

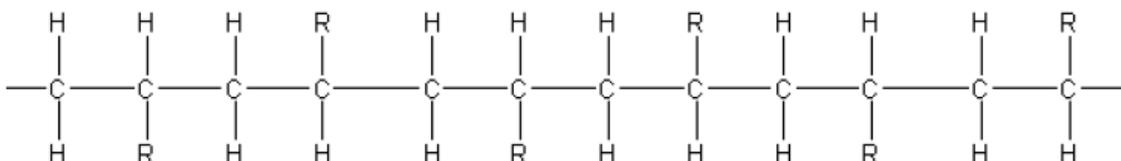


Configurations moléculaires

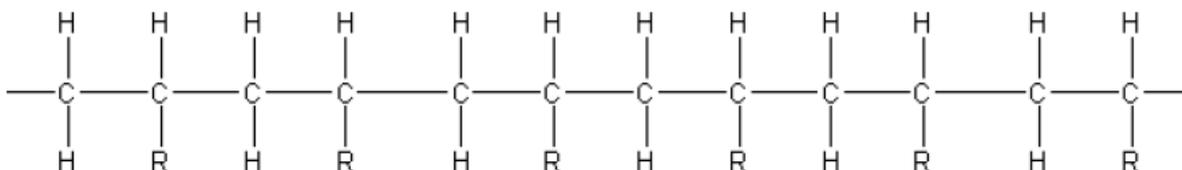
Stéréo-isoméries

On distingue plusieurs situations dans les chaînes de polymères en fonction de la position des groupements latéraux ou des atomes :

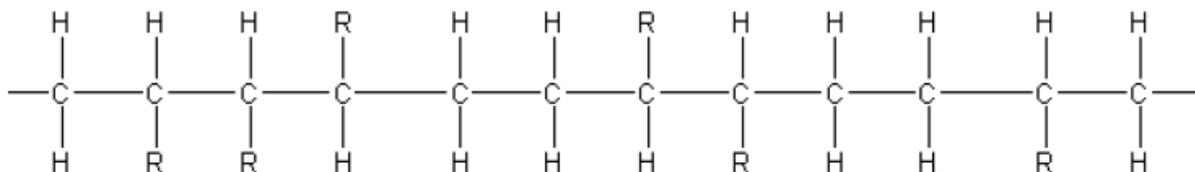
La configuration syndiotactique



La configuration isotactique



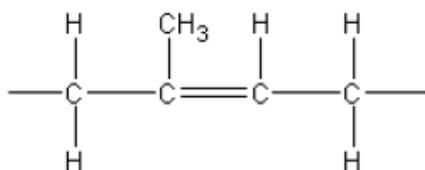
La configuration atactique



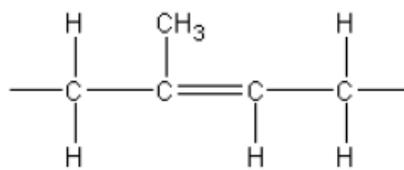
Isométrie géométrique

On parle aussi d'isométrie cis (Z) ou Trans (E)

Structure cis



Structure trans



Exemples de polymères

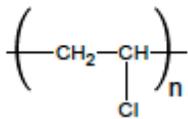


Figure 1 : PVC

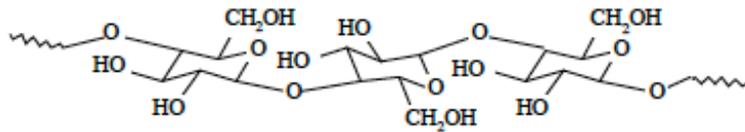


Figure 3 : cellulose

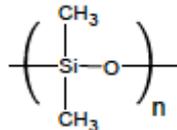


Figure 2 : PDMS

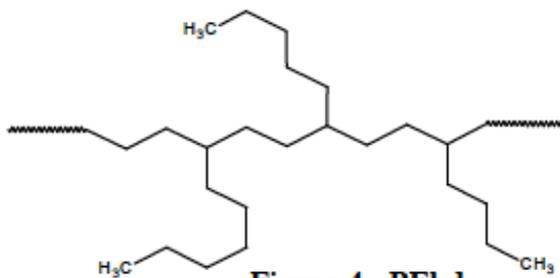


Figure 4 : PEbd

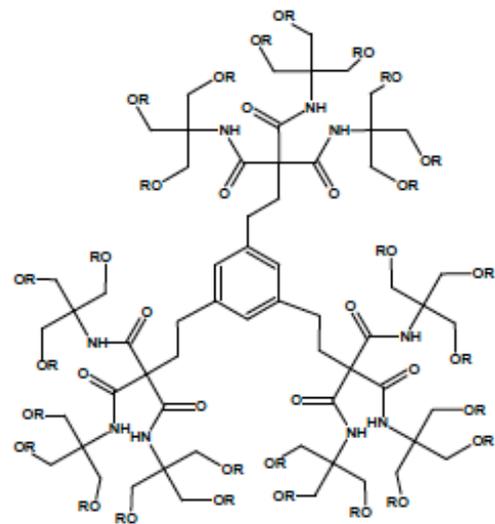


Figure 5 : exemple de dendrimer

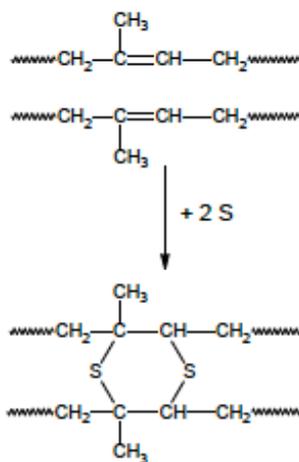


Figure 8 : vulcanisation du caoutchouc par le soufre

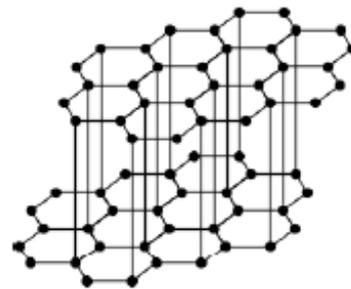
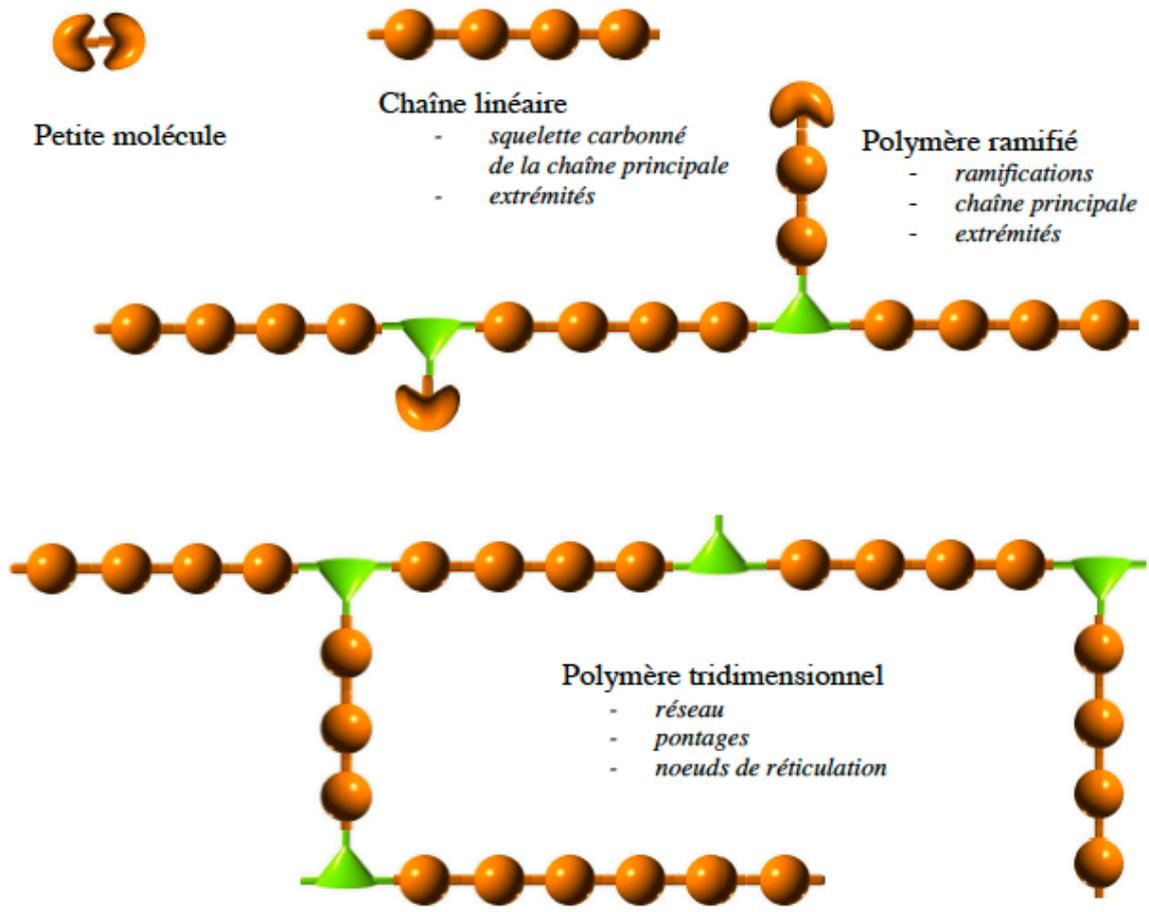
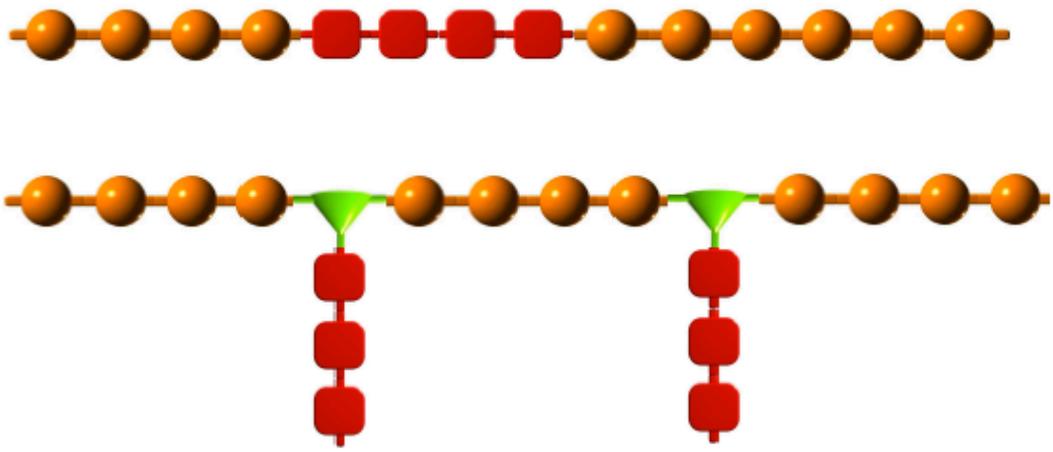


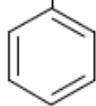
Figure 6 : Nappes macromoléculaires du graphite



Exemples de copolymères constitués de 2 types de comonomères



De nouveau, même si les monomères sont identiques, on peut obtenir des propriétés physiques bien différentes.

Formule développée du motif monomère	Appellation courante et abréviation normalisée	Noms commerciaux Applications
$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	Polyéthylène (PE)	Lactène, Hostalen, Dowlex Sacs plastique (PEHD/PEBD) Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons, films d'emballage, minidoses
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH ₃	Polypropylène (PP)	Appryl, Novolen Films d'emballage alimentaire, bouteilles rigides, intérieur de lave vaisselle, cordes et ficelles
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl, Vinidur, Vinnolit Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 	Polystyrène (PS)	Lacqrène, Novodur, Styrol PS : emballages, pots de yaourt, armoie de toilette, cassettes audio, brosses à dents. PS expansé : emballage, boîtes à oeufs, isolants
$\text{---CH}_2\text{---C---}$ CH ₃ C=O O CH ₃	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Plexiglas, Altuglas, Lucryl... Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Téflon, Hostafon Tuyaux, joints et raccords. Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents

Boites en PE



Sacs en PEHD



Bouteilles en PEHD



Cordages en PP



Articles en PVC



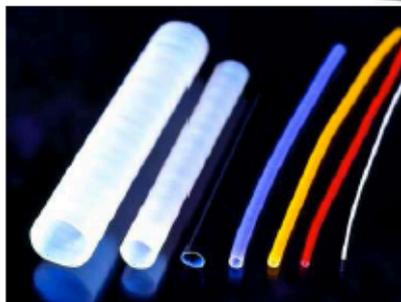
Cuillères en PS



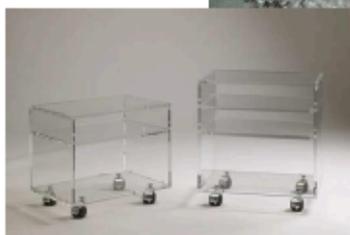
Poêle recouverte de PTFE (téflon)



Protections en PP



Tubes en PTFE



PMMA et mobilier en PMMA

Quelles sont justement ces propriétés structurales, physiques et chimiques ?

I. Les propriétés structurales

De part leurs structures particulières de molécules géantes répétitives les polymères possèdent des propriétés qui ne sont pas présentes pour des molécules plus simples.

On constate notamment des propriétés mécaniques différentes de l'état solide ou liquide classique avec des comportements situés entre les deux.

Les chaînes de polymères plus ou moins linéaires donnent des matériaux souples pendant que les polymères réticulés et greffés donnent des plastiques plus rigides.

On trouve **trois grands comportements et de polymères différents** :

Le thermoplastique

Il se ramollit lorsqu'on le chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : **PE, PVC, PP...**

Ils sont constitués de chaînes linéaires ou faiblement ramifiées. Les chaînes développent des interactions **intermoléculaires** réversibles faibles (quelques kJ/mol). Ces interactions appelées **interactions de Van der Waals faibles et réversibles** disparaissent lorsque le polymère est chauffé le rendant ainsi plus souple car les chaînes se mettent à bouger et se déplacent les unes par rapport aux autres. Lorsque la température diminue, les interactions de Van der Waals réapparaissent et le polymère redevient solide, rigide et plus cassant.

Il existe donc ce qu'on appelle la **Température de transition vitreuse, nommée Tg**. C'est une caractéristique propre aux polymères et que l'on ne retrouve pas dans les solides ordinaires. C'est aussi là un intérêt spécifique des polymères.

Cette température de transition vitreuse va dépendre de la nature même du polymère. **A cette température, le polymère voit les interactions intermoléculaires disparaître et celui-ci devient plus souple.** Pour les thermoplastiques, c'est réversible si la température diminue par la suite.

- Si $T < T_g$: matériau solide, rigide et plutôt cassant
- Si $T > T_g$: matériau relativement souple, comportement caoutchoutique.

Architectures des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont en effet composés de chaînes linéaires souvent peu ramifiées. Ils sont soit atactiques, syndiotactiques ou isotactiques. Au dessus de la température de fusion, ils deviennent visqueux et l'image qu'il faut en garder c'est le plat de spaghettis. En refroidissant, il y a deux scénarios. Soit les chaînes se solidifient en se réarrangeant, le polymère redevient solide mais cristallin car plus ordonné. Soit les chaînes ne se réorganisent pas et le matériau devient solide mais amorphe. Les propriétés de résistance seront différentes.

On trouve également des situations intermédiaires, on parle alors de **polymères semi-cristallins**.

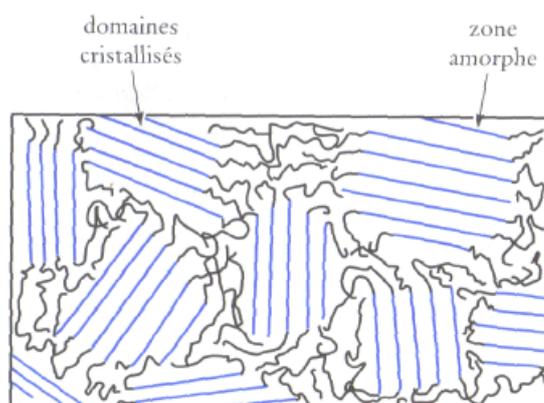
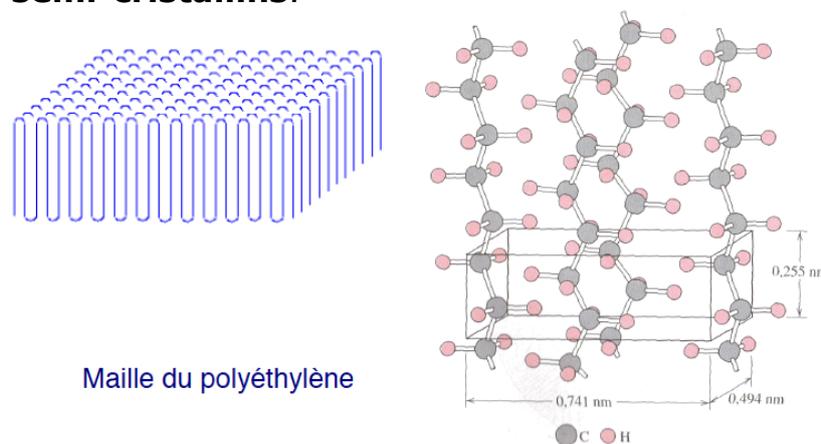


Schéma représentant les microstructures en MO ou ME

Le thermodurcissable

Il commence par se ramollir sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera souvent de manière irréversible. Exemple : **résines phénol/formol ; bakélite, galalith...**

De manière générale, les thermodurcissables possèdent à la fois des liaisons faibles entre macromolécules mais aussi des liaisons fortes intra et intermoléculaires. Dès lors que la matériau devient plastique (souple) sous l'action de la chaleur, les liaisons fortes subsistent entre les chaînes, dès lors, le matériau ne devient jamais liquide et ne fond pas. Si la température monte encore, il ne fond pas, il flambe !!! (Combustion)

- Si $T < T_g$: comportements vitreux (amorphe)
- Si $T > T_g$: comportement caoutchoutique.

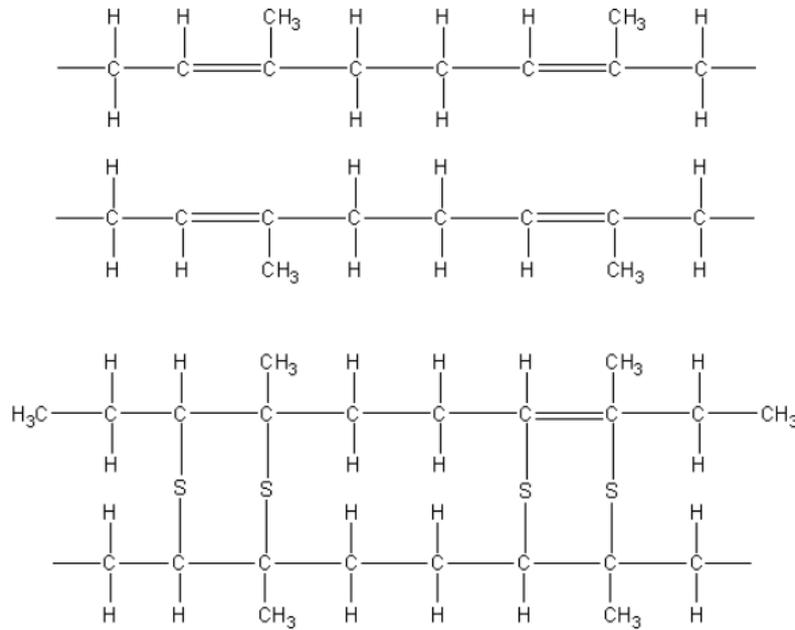
Les thermodurcissables sont amorphes car les liaisons fortes entre chaîne (réticulation) s'établissent de manière aléatoire donc sans ordre et donc il est impossible d'obtenir un matériau cristallin.

L'élastomère

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la **vulcanisation**. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur T_g , les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui eut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.

- Si $T < T_g$: comportements vitreux (amorphe)
- Si $T > T_g$: comportement caoutchoutique., plastique à grande déformation.

Réticulation du poly-isoprène (formation de ponts de soufre) - vulcanisation



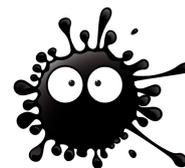
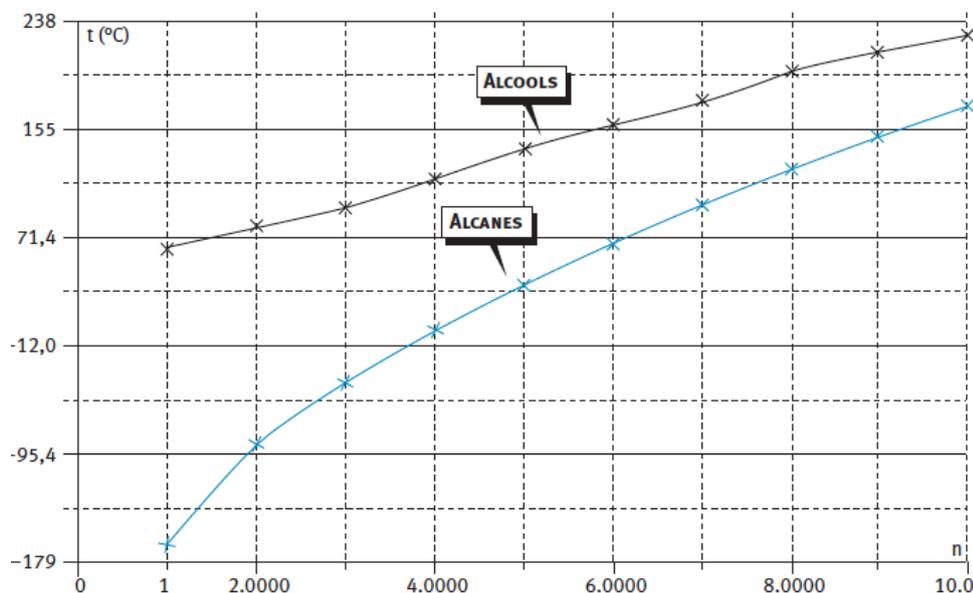
La **vulcanisation** plus ou moins importante va rendre le polymère plus ou moins souple (gomme des pneus de voiture)

FT4 – Tâche formative - Expliquer un phénomène : l'ébullition des hydrocarbures

Les températures de fusion et d'ébullition des hydrocarbures varient en fonction de la nature de ces derniers. Le tableau traduit cette variation entre molécules :

Nom	Formule brute	État physique	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Méthane	CH ₄	Gazeux	-182,6	-161,6
Éthane	C ₂ H ₆	Gazeux	-183,6	-88,6
Propane	C ₃ H ₈	Gazeux	-187,7	-42,3
Butane	C ₄ H ₁₀	Gazeux	-138,3	-0,5
Pentane	C ₅ H ₁₂	Liquide	-129,7	36,1
Hexane	C ₆ H ₁₄	Liquide	-95,3	68,7
Heptane	C ₇ H ₁₆	Liquide	-90,6	98,4
Octane	C ₈ H ₁₈	Liquide	-56,8	125,6
Nonane	C ₉ H ₂₀	Liquide	-53,7	150,7
Décane	C ₁₀ H ₂₂	Liquide	-29,8	174,0
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	Solide	36,4	344,0

Sur un graphique, en comparaison avec les alcools correspondants :



Dans ce graphique, on a repris la température d'ébullition en fonction de la longueur de la chaîne de l'alcane ou de l'alcool correspondant.

Questionnement

Comment varie la température d'ébullition des substances visées ?

Comment expliquer cette variation de la température d'ébullition ?

Comment justifier de la différence nette entre les hydrocarbures simples (alcanes) et les alcools correspondants ?

Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923) est un physicien néerlandais.

Ses travaux sur la continuité des états fluides, notamment de l'état liquide et gazeux, lui ont permis de découvrir les forces de cohésion à courtes distances, dites forces de Van der Waals, et d'exprimer la compressibilité des gaz à diverses températures, en particulier par l'équation d'état dite de Van der Waals.

Il fut lauréat du prix Nobel de physique de 1910 « pour ses travaux sur l'équation d'état des gaz et des liquides ».

