

Chapitre 1 :

Polymères et élastomères

1- Introduction

3 grandes classes de matériaux: les métaux, les céramiques et les polymères.

2 types de polymères : naturels et synthétiques.

Polymères synthétiques	Polymères naturels
Plastiques	Protéines
Caoutchoucs et élastomères	Acides nucléiques
Fibres	Enzymes
Peintures	Celluloses
Adhésifs	Caoutchouc naturel

Matière est composée des particules dont son comportement est décrit selon les théories atomiques.

Etats d'organisation de la matière sont très variés : depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression, jusqu'à l'ordre quasi-parfait des atomes dans un monocristal.

Notant que les caractéristiques des matériaux plastiques dépendent des arrangements inter-atomiques, et des traitements, qui sont à l'origine de ces arrangements.

2- Rappel

a- Atome

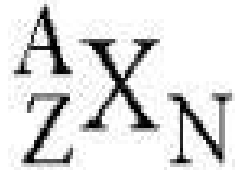
Atome = un **noyau** (**P** chargés (+) + **n** non chargés de masse similaire) + **é** (-).

Charge de l'atome est **nulle** : $q(P) = |q(\acute{e})|$

n (P) (ou **é**) est appelé **nombre atomique Z**.

(n + P) est appelé **nombre de masse A**.

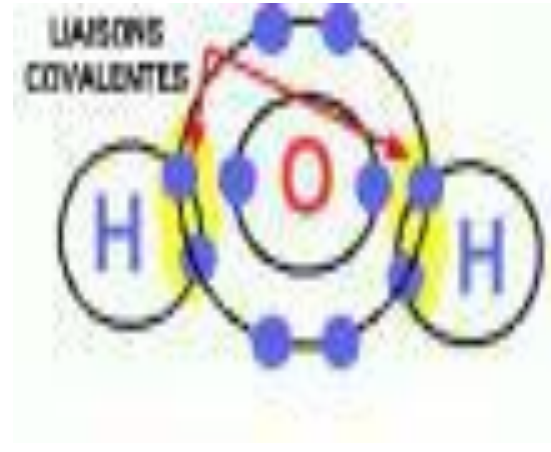
Nombre **N** de neutrons d'un atome : $N = A - Z$



b- Liaisons inter-atomiques

• **liaison ionique** : résulte de **l'attraction électrostatique** entre des éléments très électropositifs et très électronégatifs. Les **é** restent **localisés sur les ions** et **ne sont pas partagés**. Ex: NaCl.

• **liaison covalente** : Cette liaison, à l'opposé de la liaison ionique, les atomes mettent en commun des e^- pour compléter leurs couches périphériques. Ex : Si, C.



• **Liaison de De Van der Waals** : **liaison la plus faible** de toute. Dans une liaison covalente, la paire d'électron se déplace. Les deux atomes vont donc porter en alternance et de façon transitoire, une charge positive et une charge négative. Une autre molécule (ou une autre partie de la molécule) va donc être très faiblement attirée par cette charge transitoire.

• Cette liaison est très faible, mais dans le cas des macromolécules, leur nombre élevé (dû au nombre élevé d'atomes impliqués) va produire au total une force réelle.

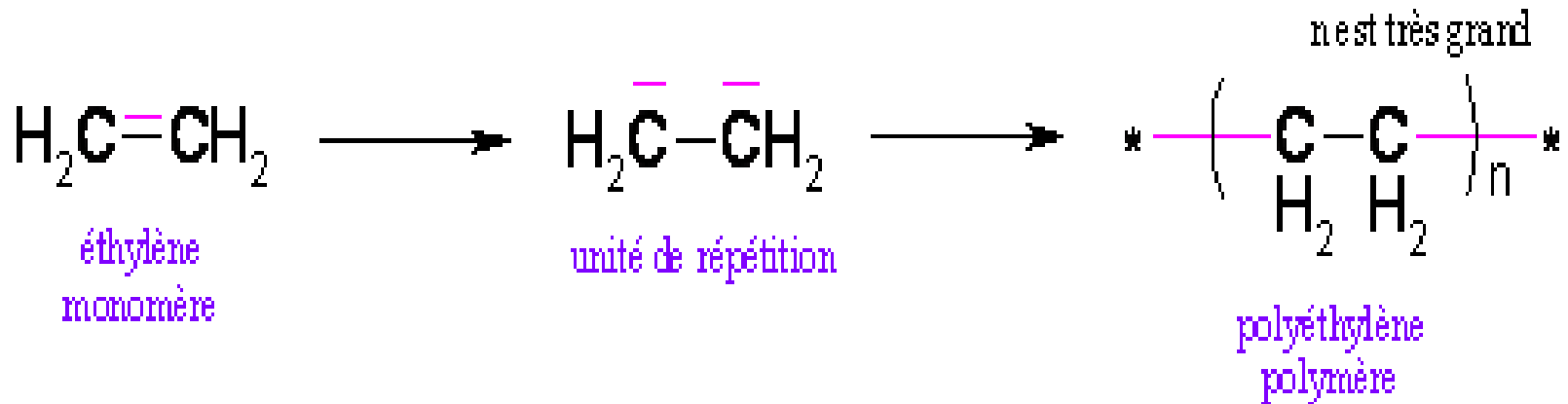
c- Définition de la molécule

Molécule = un assemblage d'au moins deux éléments identiques ou non :

- **Corps simples** = molécules constituées d'éléments identiques (ex. H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 ,...).
- **Corps composés** = molécules formées d'éléments de nature différentes (H_2S , H_2O , CH_3COOH , ...) et même des millions d'atomes (ADN, par ex.)....

3- Définition du polymère.

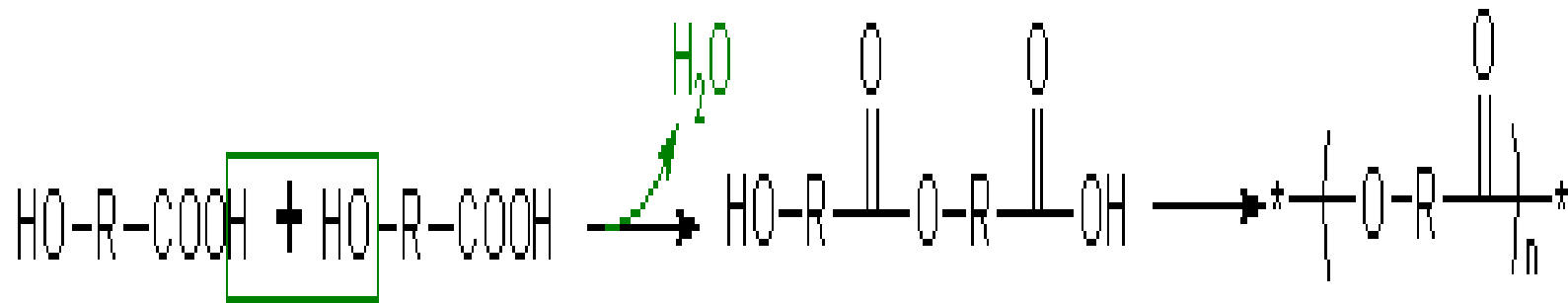
Polymère = macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs).



$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: unité du polymère.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

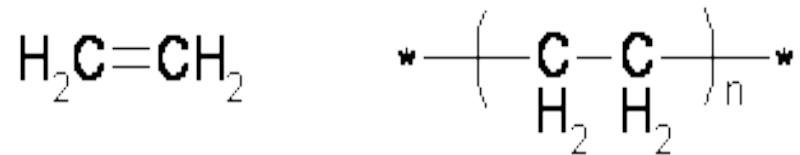
La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison. Notant qu'il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



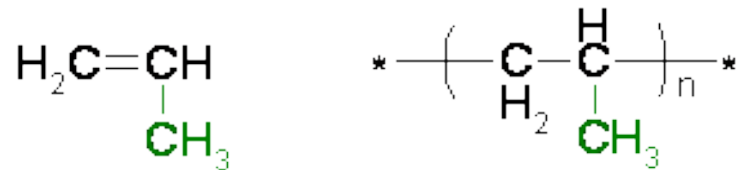
Donc, en liant les monomères, on forme des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Exemples de polymères usuels.

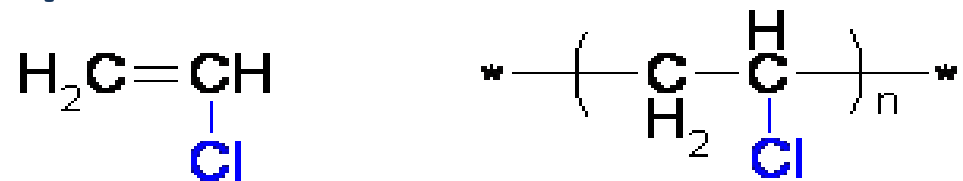
- Polyéthylène (PE) : matériau d'emballage par excellence



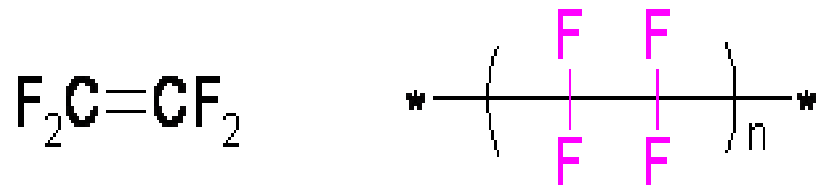
- Polypropylène(PP): plastique dur ; matériaux de plomberie.



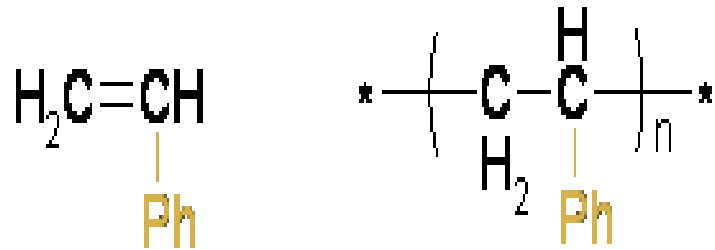
- Polychlorure de vinyle (PVC) : fabrication des chaussures synthétiques et des disques



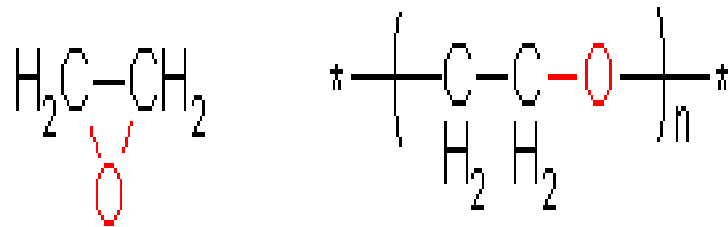
- Polytétrafluoroéthylène (PTFE) : Téflon[®] (anti-adhésif)



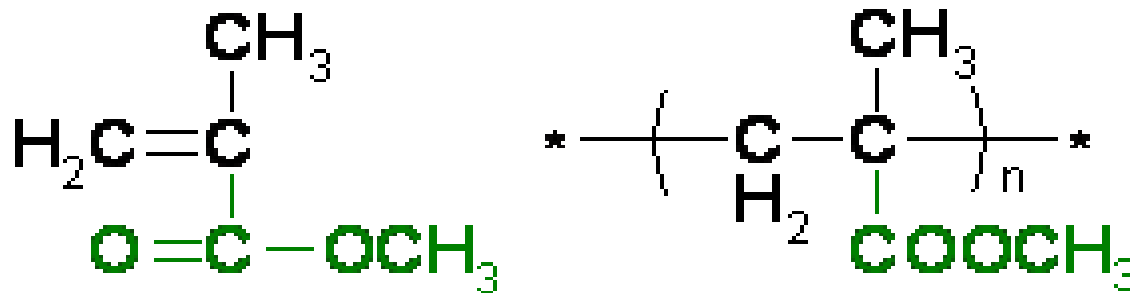
- Polystyrène (PS) : les emballages.



- Le polyoxyde d'éthylène (POE) : cosmétique.



- Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : fabrication de Plexiglas®



4- Classement des polymères

a- Par structure

2 types de polymères : homopolymères + copolymères.

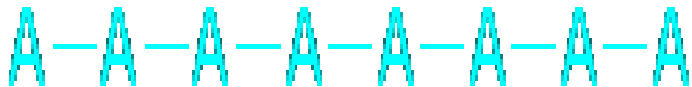
a.1. Homopolymères

Homopolymères possèdent un seul monomère.

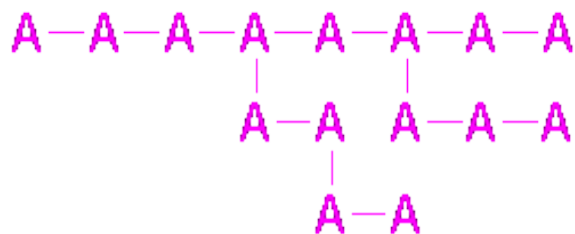
Ex: Polyéthylène.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles (A : l'unité de l'homopolymère):

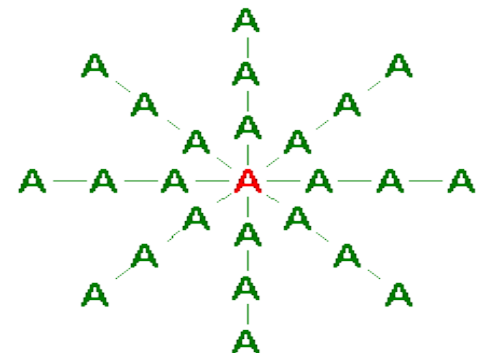
- Homopolymères linéaires.



- Homopolymères branchés.



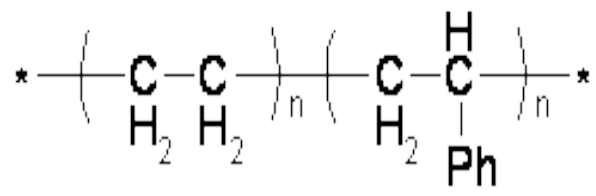
- Homopolymères étoilés.



a.2. Copolymères

Copolymères possèdent plusieurs unités.

Ils peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères



copolyéthylènestyrène

Différents modes: (A et B 2 unité différentes du copolymère) :

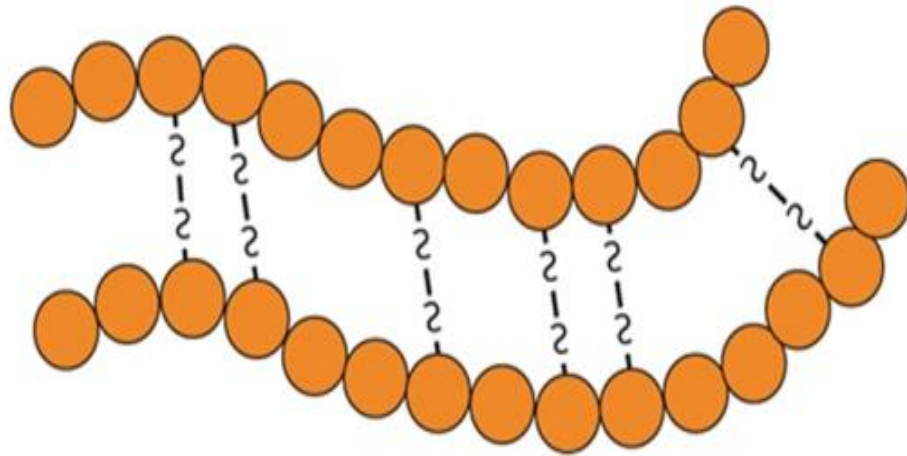
- **Mode statistique.**
- **Mode alterné**
- **Mode séquencé**
- **Mode greffé**

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

• *Polymère réticulé*

Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés.

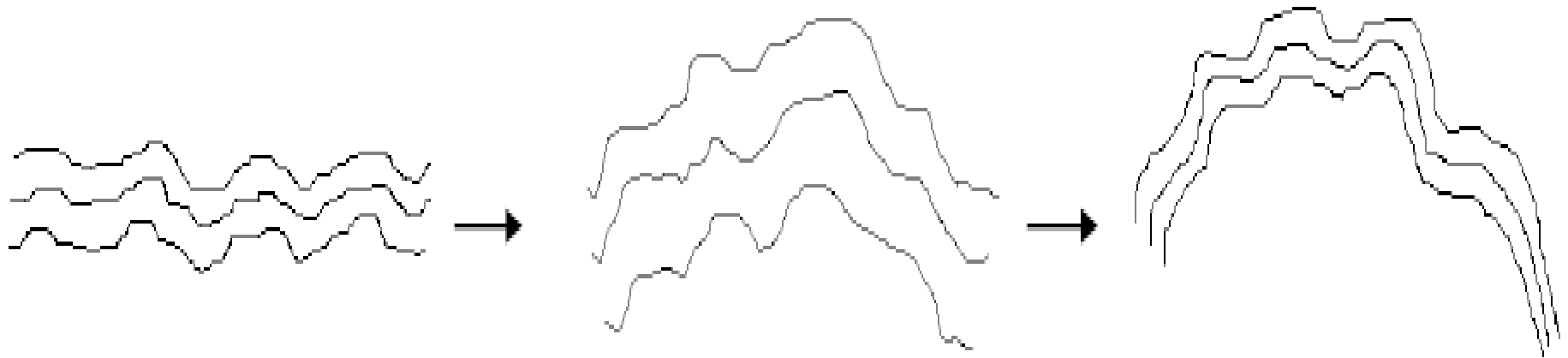
Un **polymère réticulé** est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques suivant les différentes directions de l'espace, et qui conduit à la formation d'un réseau.



La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

b- Par propriétés thermiques et mécaniques

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



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

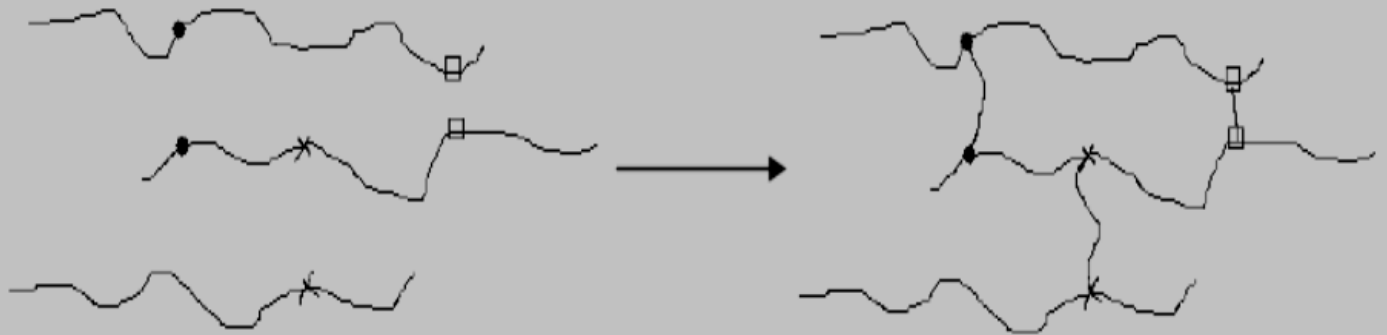
Polymères chauds et malléables : les chaînes sont éloignées : les interactions intermoléculaires se sont rompues sous l'effet de la chaleur. On donne une nouvelle forme au polymère

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

b.2. 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.



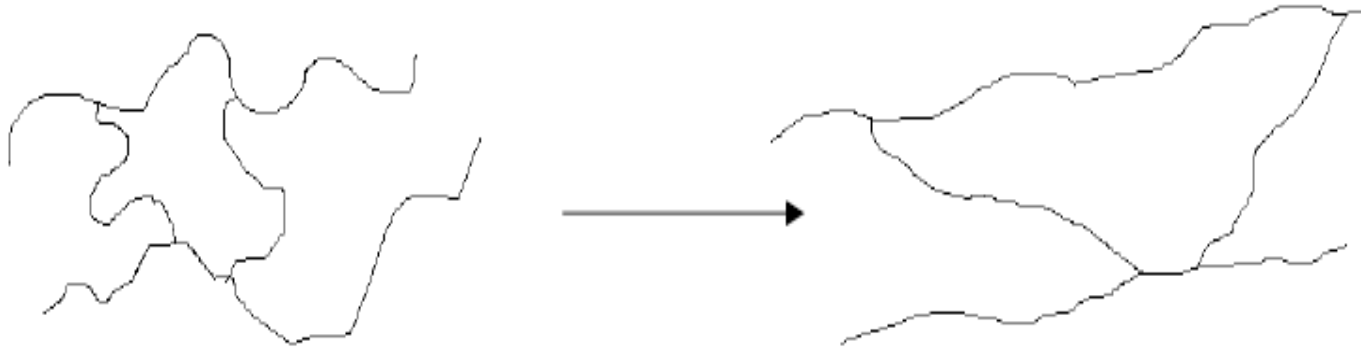
Avant chauffage les chaînes ne sont pas reliées entre elles.

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

b.3. Les élastomères

Ils **s'étirent** sous l'effet d'une **action mécanique** et **reviennent à leur forme initiale** lorsque l'**action mécanique cesse**. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères **réticulés** :



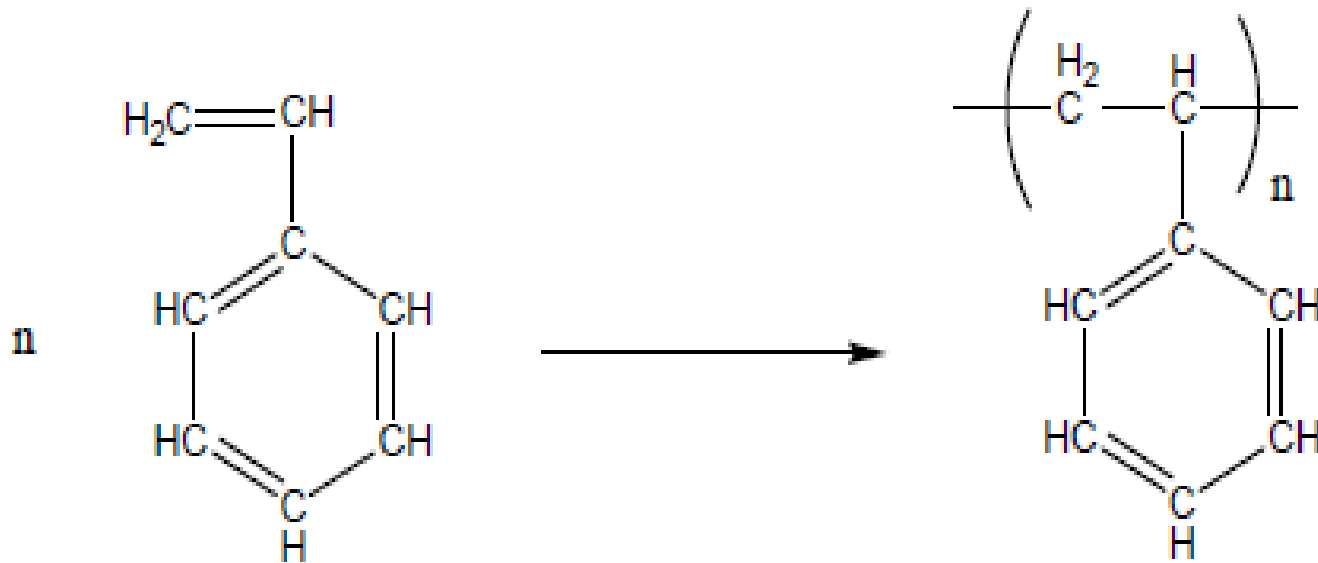
Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

Avec action mécanique : les chaînes s'étirent mais sont toujours reliées entre elles grâce aux liaisons covalentes.

5- Obtention des polymères

a- Polyaddition

On additionne les monomères : **il n'y a pas de pertes d'atomes**. Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (exemple : PE, PS, PVC).



Les monomères les plus utilisés comportent les groupes :

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ (vinyle), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (allyle), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ (acrylique).

Polycondensation=formation de *centres actifs* (C.A).

C.A sont créés :

- soit **in situ** sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons),
- soit à partir d'un composé réactif ou amorceur.

Les C.A peuvent être des radicaux, des anions et des cations.

Dans la majorité des cas, le mécanisme comporte **trois étapes classiques** :

-Etape d'amorçage (ou d'initiation) créant le centre actif sur une molécule de monomère;

-Etape de propagation de la réaction en chaîne, au cours de laquelle une molécule de monomère réagit sur un centre actif, par addition, en régénérant un nouveau centre actif, permettant ainsi la croissance,

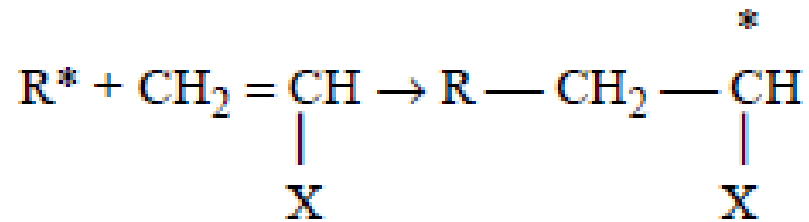
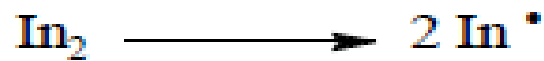
- étape de terminaison (ou d'arrêt) de la chaîne, détruisant les centres actifs.

a-1- Polymérisation radicalaire

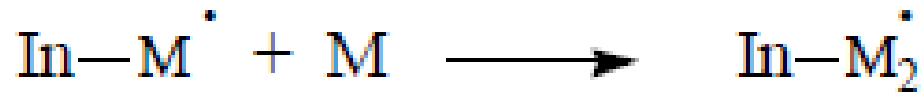
C.A sont des **radicaux libres** qui peuvent se former selon divers processus :

- par choc bimoléculaire du monomère,
- sous l'effet des radiations lumineuses ($h \cdot \nu$) sur le monomère,
- à partir d'une substance instable (In_2) libérant des radicaux ($In\cdot$) qui, par action sur une molécule de monomère, donne naissance à une molécule active.

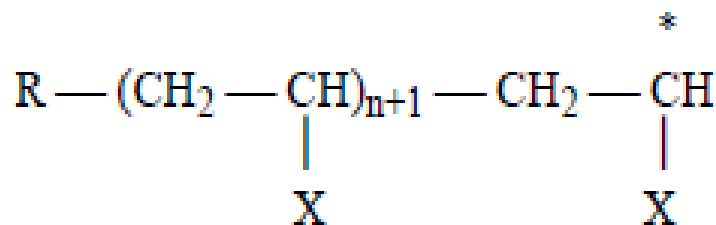
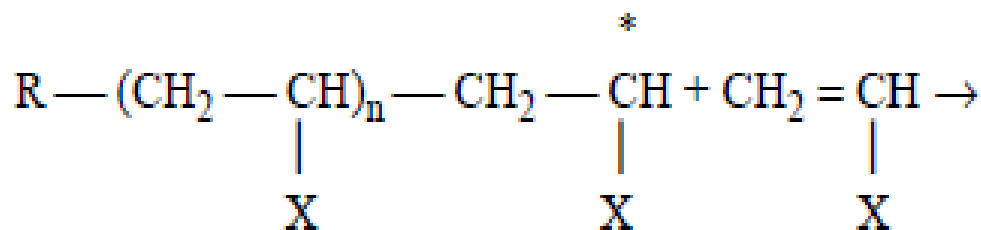
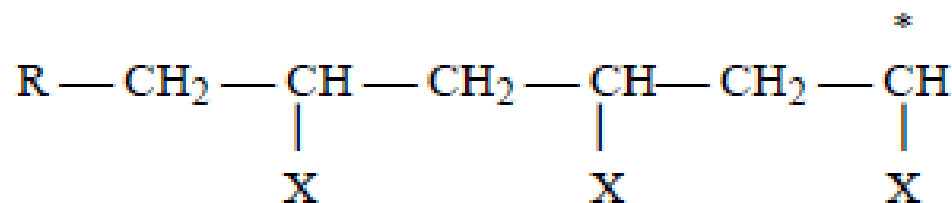
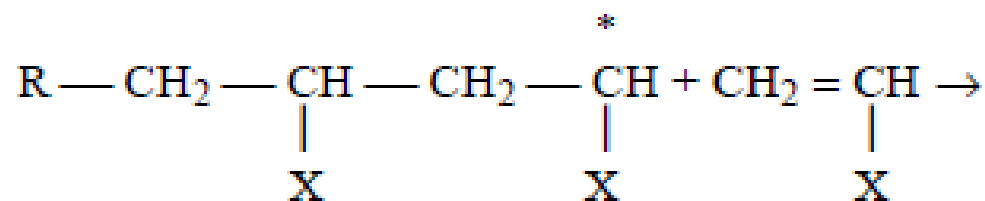
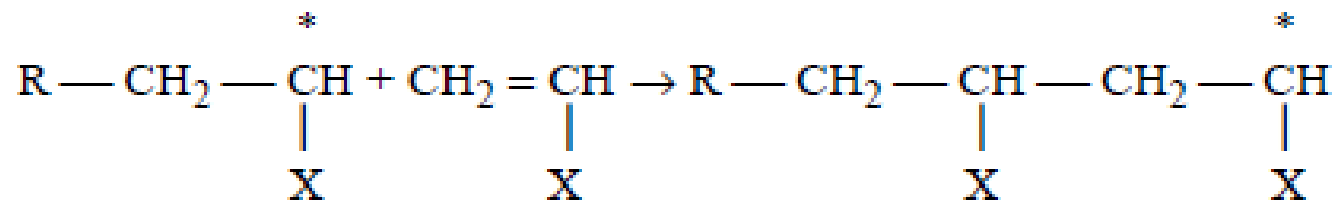
Amorçage :



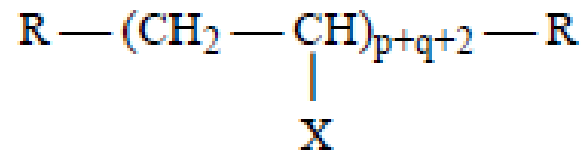
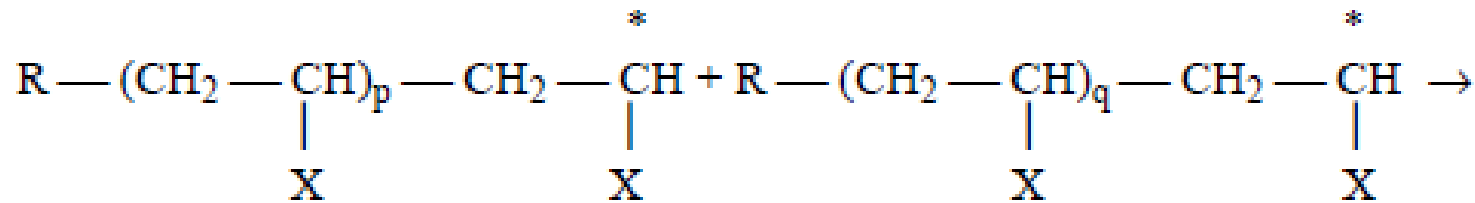
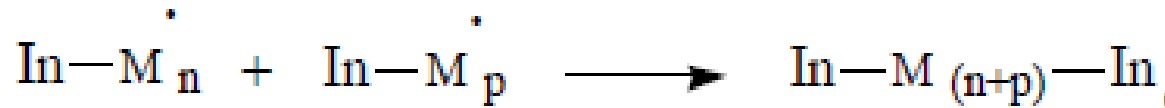
Propagation :



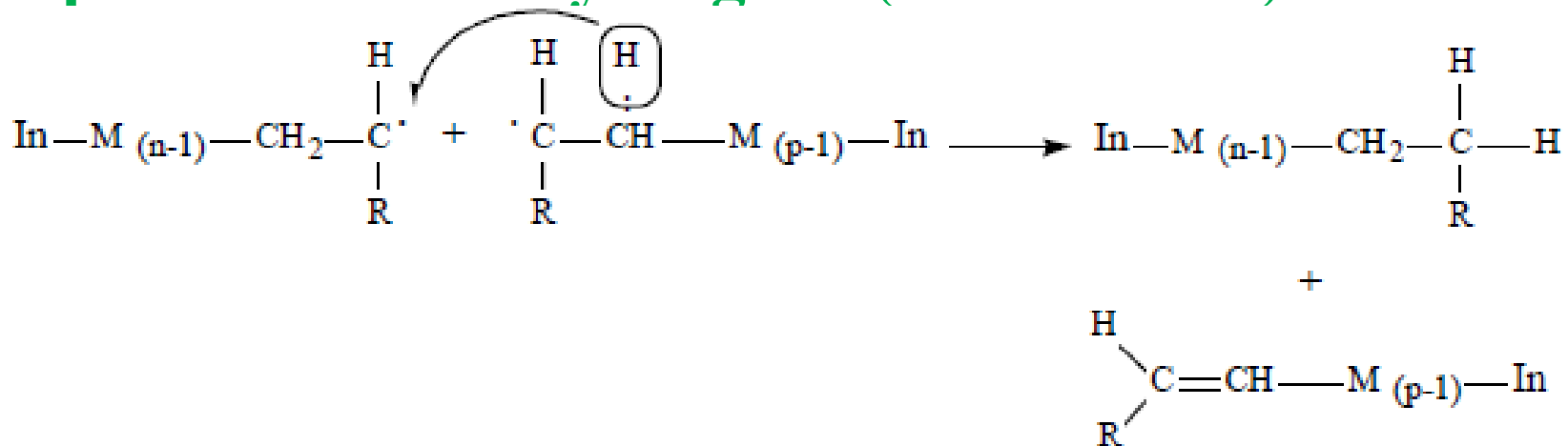
In -M[•] est l'amorceur de la chaîne, formé dans la réaction d'amorçage ; **M** est le monomère.



Terminaison : l'arrêt de croissance de la chaîne se produit par la rencontre de deux sites actifs.



ou par transfert d'hydrogène (dismutation) :



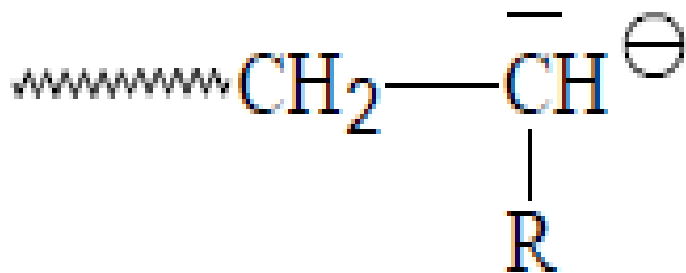
a-2- Polymérisation anionique

Elle est un type de **polymérisation ionique** dans lequel le **C.A** est de nature anionique.

Elle est constituée de **l'amorçage**, **la propagation**, et de **terminaison**.

Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des **groupements électro-attracteurs**.

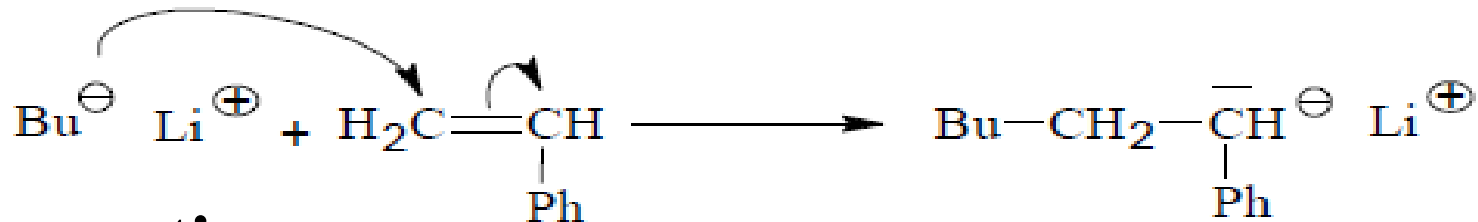
Ce mode de polymérisation est utilisé avec les alcènes substitués. Dans les polymérisations anioniques des monomères vinyliques, **le carbone portant la liaison active est polarisé négativement** :



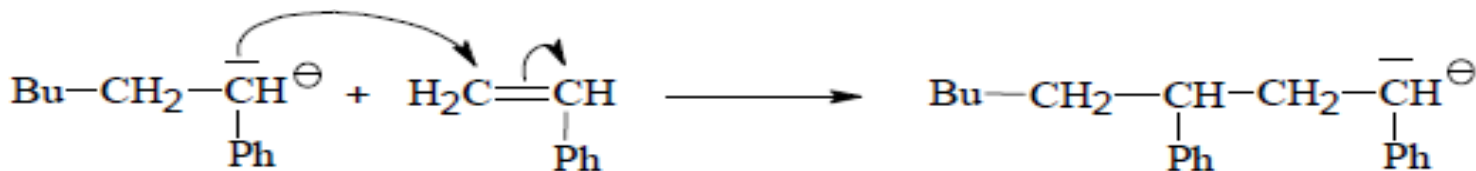
La croissance s'effectue sur des carbanions.

Amorçage : Il se fait par **des organométalliques** (BuLi), **des bases fortes organiques** (amidure de sodium : NaNH₂) **ou minérales** (NaOH, KOH) ou par **des métaux alcalins**.

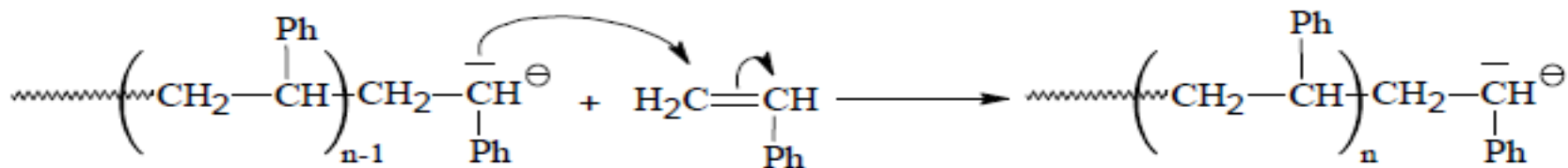
Exemple : *polymérisation anionique du styrène*



Propagation :



etc.



Elles ne présentent pas d'étape de terminaison : la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du monomère.

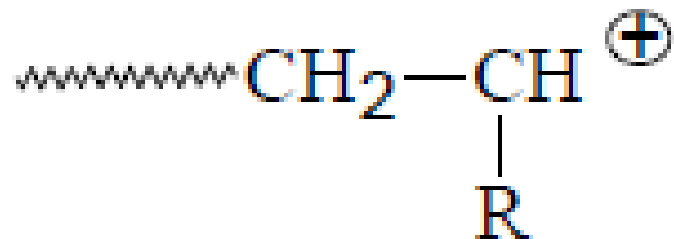
Polymerisation cationique

Elle est **un type de polymérisation ionique** dans lequel le **centre actif est de nature cationique**.

Elle est constituée **de l'amorçage, la propagation, et de terminaison**.

Les **monomères concernés** sont ceux qui possèdent des **groupes électro-donneurs**.

Dans **les polymérisations cationiques** des monomères, le **carbone portant la liaison active est polarisé positivement** :



La croissance s'effectue sur des carbocations.

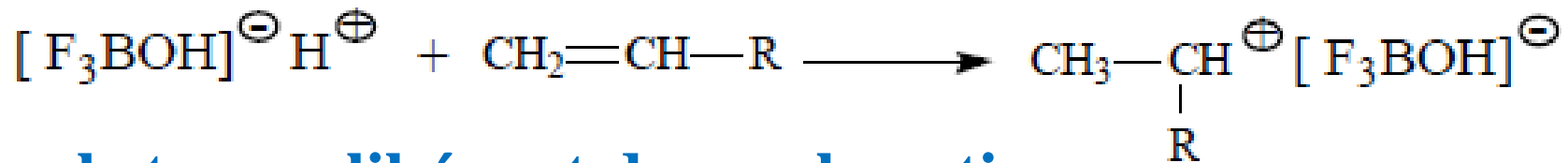
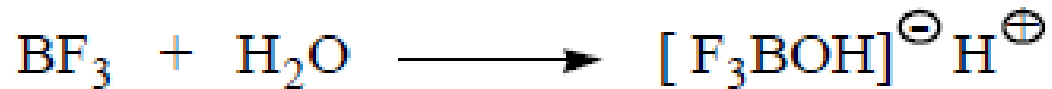
Amorçage :

Il peut se réaliser de trois façons :

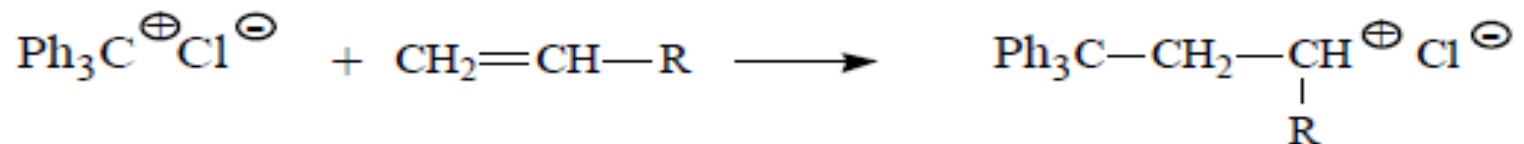
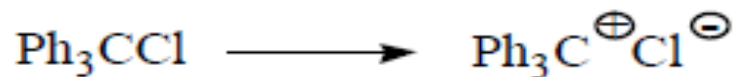
- acides protoniques (HCl, H₂SO₄...)



- acides de Lewis (AlCl₃, BF₃, SnCl₄...) en présence d'un cocatalyseur (alcool, eau...)



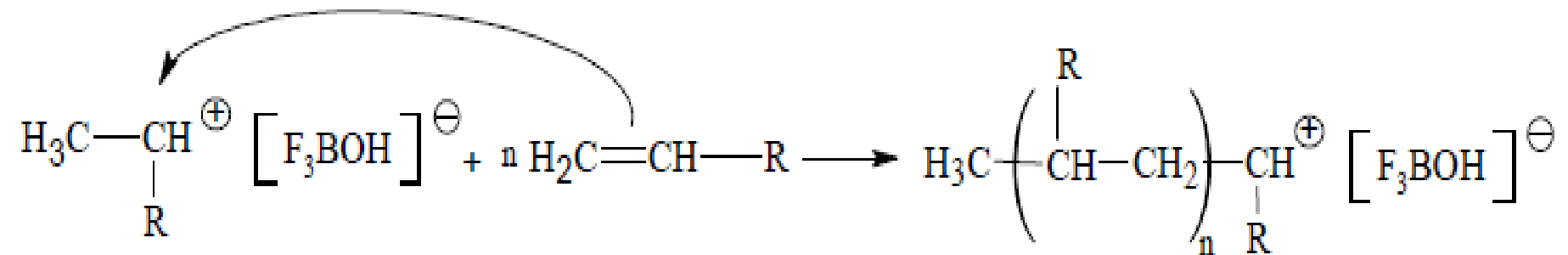
- substances libérant des carbocations



Propagation :

Elle se fait, comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, **par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée.**

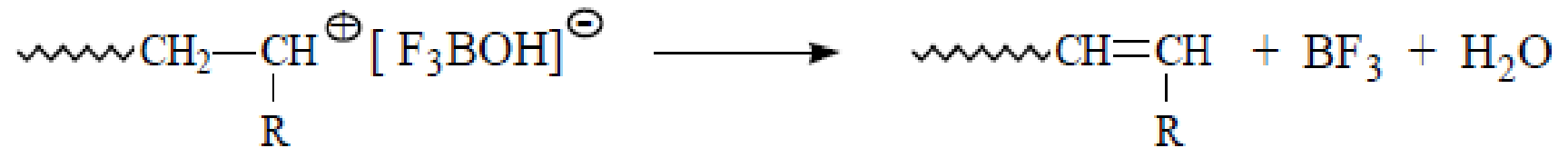
Exemple :



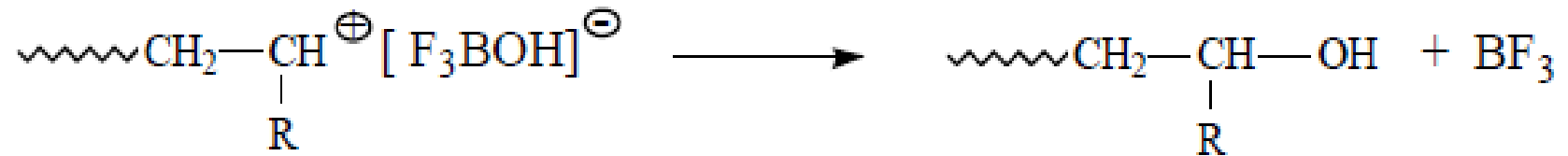
La vitesse de polymérisation de ce type dépend entre autre de la stabilité du carbocation

Terminaison :

Elle se fait par perte d'un proton du carbocation, ou par capture d'un anion :



ou



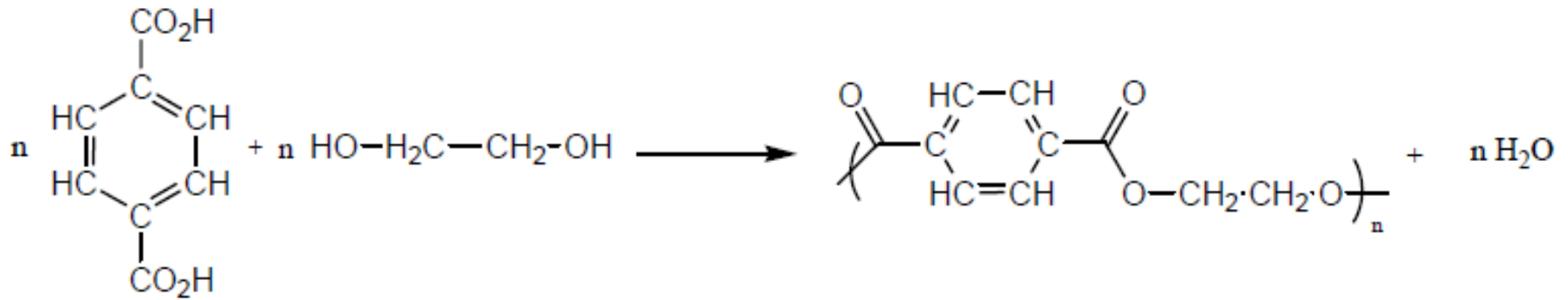
b- Polycondensation

C'est l'union de molécules polyfonctionnelles (portant Σ fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc.

Elle se distingue des réactions de polymérisation en chaîne par le départ d'un sous-produit de réaction qui, le plus souvent est une petite molécule : H_2O , NH_3 , et par une succession de réactions entre des molécules croissant progressivement.

Ils se forment au début des petites chaînes de taille variable qui vont réagir entre elles et aboutir peu à peu à des macromolécules.

. Cette réaction concerne les autres polymères : les polyesters et les polyamides.

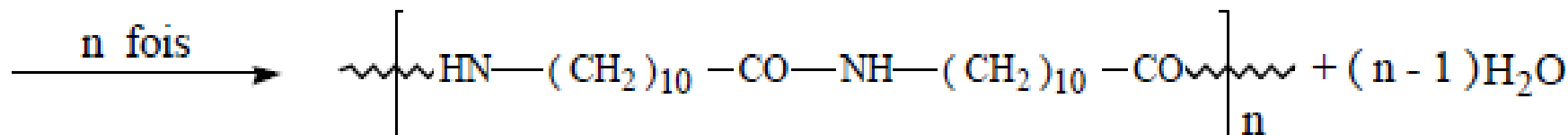
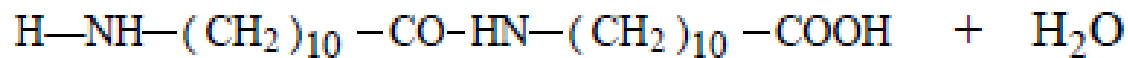
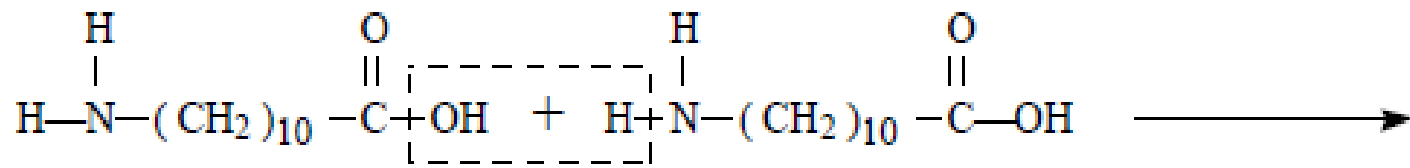


b-1- Réactions de polycondensation avec une seule matière première

La molécule (notée : A—B) possède deux groupements fonctionnels antagonistes et suffisamment éloignés l'un de l'autre, pour éviter une réaction de cyclisation.

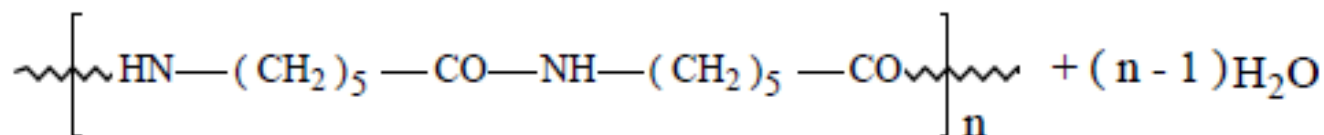
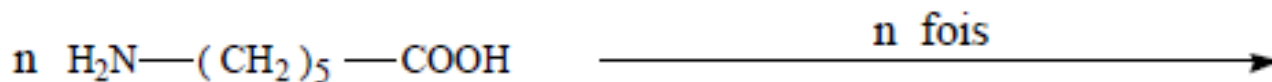
Exemple : les acides aminés qui peuvent donner des polyamides.

* la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque fournit une fibre textile, le Nylon-11 ou Rilsan



Nylon-11 ou Rilsan

*** la polycondensation de l'acide amino-6 hexanoïque donne naissance à une fibre textile, le Nylon-6 ou Perlon**



Nylon-6 ou Perlon

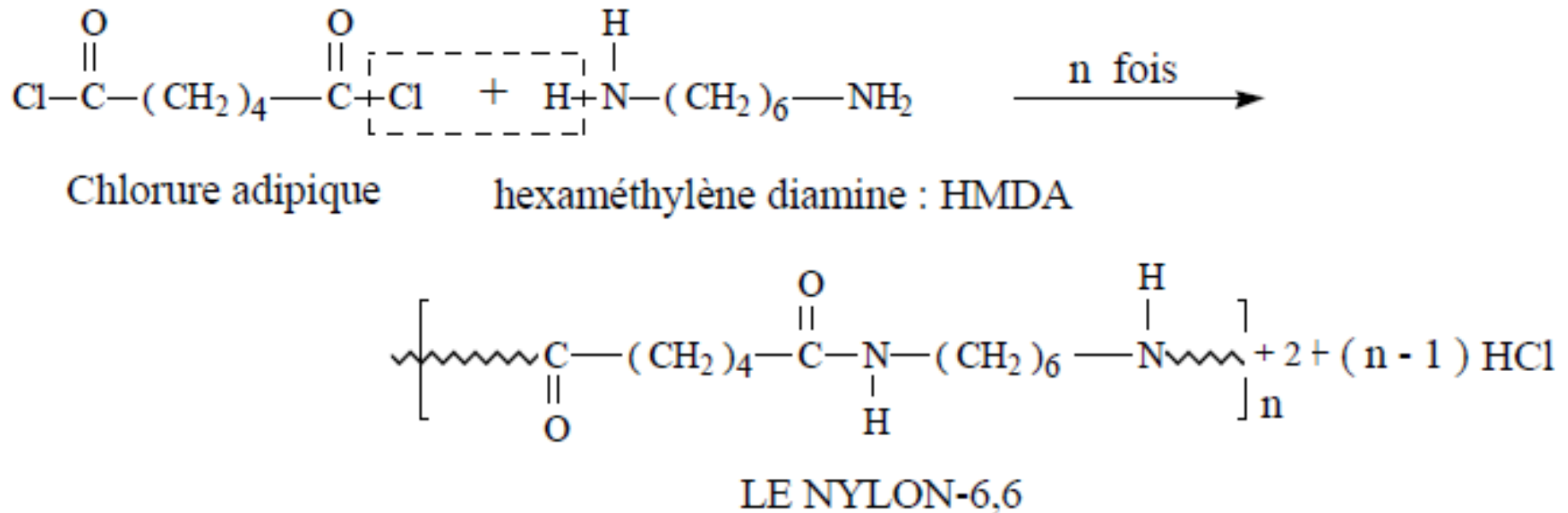
2-2- Réactions de polycondensation avec deux matières premières

Dans ce cas les molécules de départ possèdent des extrémités réactives identiques.

Elles sont notées : **A—A** et **B—B**.

Exemples :

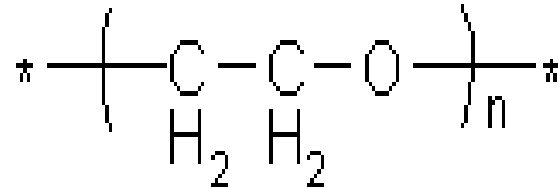
- Le polyamide ou Nylon-6,6



6- Masse d'un polymère

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent très fortement de sa masse.

Exemple :



Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire.

Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule (chaîne).

Lorsque ce **degré de polymérisation (DP)** est inférieur à **30**, on parle **d'oligomère** et lorsqu'il est supérieur à **30**, c'est un **polymère**.

La **masse moléculaire M** d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w (masse molaire en poids) : est la **masse moléculaire moyenne** de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n (masse molaire en nombre) : est la **masse moléculaire majoritaire** dans le mélange.

Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

Il est **impossible de synthétiser un ensemble de chaînes ayant toutes strictement le même n d'unités de répétition**. Pour cela, on définit :

La masse molaire en nombre

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i$$

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} : \textit{fraction molaire}$$

N_i : nombre de chaînes

La masse molaire en poids est:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i$$

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{N_i M_i}{\sum M_i}$$

Degré de polymérisation. Il est égal à :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

Le degré de polymérisation correspond au nombre de motifs moyens par chaîne.

On peut définir aussi \overline{DP} en nombre comme suit

$$\overline{DP} = \frac{\text{nombre d'unités monomère}}{\text{nombre de chaînes}}$$

Exemple

On considère un polymère constitué de macromolécules dont l'unité de répétition a pour masse molaire 100 g/mol.
Calculer les fractions molaires et massiques des espèces.
Calculer les masses molaires moyenne en nombre et en masse ainsi que l'indice de polymolecularité.

