

Université Med BOUDIAF de M'sile
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Matière : Chimie des Polymères
Code : UEM2

COURS N°1

Objectif :

Le but principal de ces cours est de fournir à l'étudiant les bases théoriques et expérimentales de la chimie des polymères et qui consiste à l'utilisation des réactions chimiques pour la préparation des polymères. Pour cela il est nécessaire de connaître quelques notions sur les macromolécules, les différentes origines des polymères, ainsi que leurs structures. Les techniques de polymérisations, de caractérisations et le comportement mécanique à l'état solide des polymères constituent également une base solide permettant à l'étudiant de se familiariser au mieux avec ce genre de cours.

Contenu du cours :

Introduction

Notion de macromolécule.

Polymères naturels, artificiels et synthétiques.

Masse molaires moyennes et indice de polydispersité

Structures moléculaire et nomenclature.

Introduction :

Les macromolécules sont des structures moléculaires de grande taille et de complexité élevée, constituées de la répétition de petites unités appelées monomères. Elles jouent un rôle fondamental dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, tels que la biologie, la chimie des matériaux, la pharmacologie, la nanotechnologie, etc.

Leur importance réside dans leurs propriétés physiques et chimiques uniques, qui leur confèrent des fonctions spécifiques et des applications variées.

Les macromolécules peuvent être classées en trois catégories principales : les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques. Les polymères naturels sont présents dans les organismes vivants et jouent des rôles essentiels dans les processus biologiques.

Les exemples comprennent la cellulose, principal composant des parois cellulaires végétales, les protéines qui assurent de nombreuses fonctions structurales et catalytiques dans les cellules, ainsi que les acides nucléiques qui contiennent l'information génétique. Les polymères artificiels sont des polymères naturels ayant subi des modifications.

Enfin, les polymères synthétiques sont des macromolécules entièrement synthétisées en laboratoire, telles que le polystyrène, le polypropylène ou le polycarbonate, qui présentent des propriétés spécifiques adaptées à différents domaines d'application.

La structure moléculaire des macromolécules est un aspect crucial qui détermine leurs propriétés et leurs comportements. Elles peuvent exister sous différentes formes structurales, allant des chaînes linéaires aux structures ramifiées ou réticulées. La nomenclature utilisée pour décrire ces structures complexes permet d'identifier et de classer les macromolécules en fonction de leurs caractéristiques spécifiques.

Dans ce cours, nous explorerons en détail la notion de macromolécule, en mettant l'accent sur les polymères naturels, artificiels et synthétiques. Nous examinerons également les différentes structures moléculaires des macromolécules et les méthodes de nomenclature utilisées pour les identifier.

Cette compréhension approfondie des macromolécules nous permettra de saisir l'importance de ces structures dans divers domaines de la science et de l'industrie, et d'explorer les possibilités qu'elles offrent pour de futures avancées technologiques.

Notion de macromolécule.

1. Définition et caractéristiques des macromolécules

1.1 Définition des macromolécules

Les macromolécules sont des molécules de grande taille composées de la répétition de petites unités structurales appelées monomères. Elles sont formées par des réactions de polymérisation, au cours desquelles les monomères sont liés par des liaisons covalentes pour former des chaînes linéaires, ramifiées ou réticulées, Figure 1. La taille et la complexité des macromolécules les distinguent des molécules plus petites et plus simples.

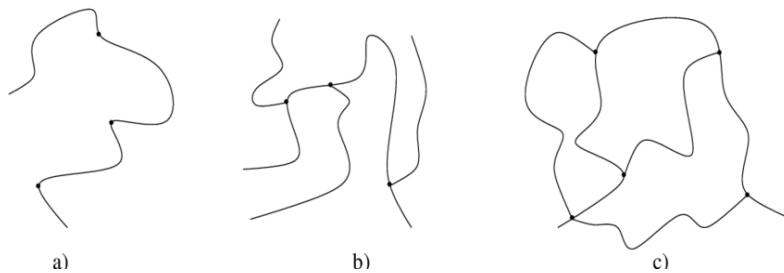


Figure 1 : *Macromolécules (a) linéaire, (b) ramifiée, (c) réticulée.*

1.2 Caractéristiques des macromolécules

Poids moléculaire élevé :

Les macromolécules se caractérisent par leur poids moléculaire élevé, qui est généralement de l'ordre de milliers à des millions de grammes par mole. Cette grande taille résulte de la répétition des monomères tout au long de la chaîne moléculaire.

Structure en chaîne :

Les macromolécules peuvent exister sous forme de chaînes linéaires, dans lesquelles les monomères sont reliés les uns aux autres de manière séquentielle Figure 2.

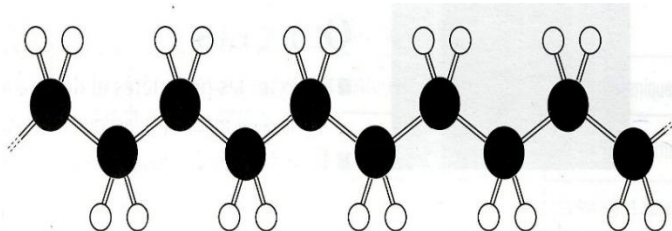


Figure 2 : *Structure linéaire du polymère*

Un polymère ramifié (ou branché) est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale également appelée branche, greffon, ou chaîne pendante Figure 3. Dans le cas précis des polymères, une chaîne latérale

désigne un substituant oligomère ou polymère fixé à une chaîne macromoléculaire. Les ramifications oligomères peuvent être appelées branches courtes et les ramifications polymères peuvent être appelées branches longues.

Les chaînes latérales (ou pendantes) des polymères ramifiés ne doivent pas être confondues avec les groupes latéraux (ou pendants) des polymères linéaires. Contrairement aux chaînes latérales, les groupes latéraux sont des substituants d'une chaîne qui ne sont ni des oligomères ni des polymères.

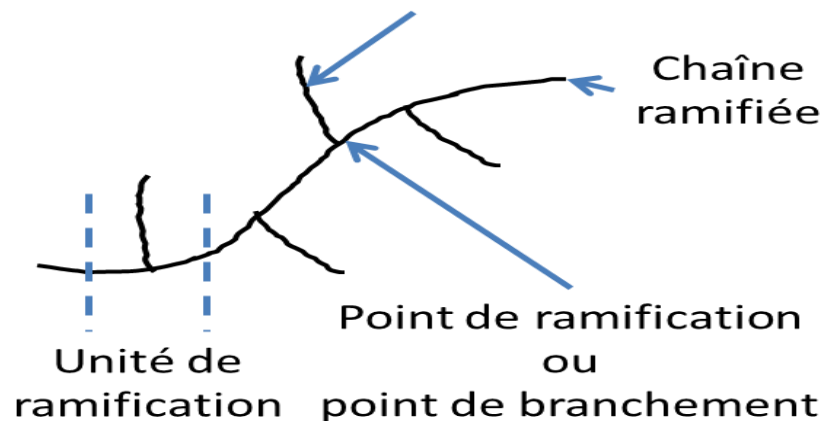


Figure 3 : *Structure ramifiée d'un polymère*

Elles peuvent également présenter des structures ramifiées, où des groupements latéraux se forment à partir de la chaîne principale Figure 3.

De plus, certaines macromolécules peuvent former des structures réticulées, où les chaînes sont liées entre elles par des ponts chimiques Figure 4.

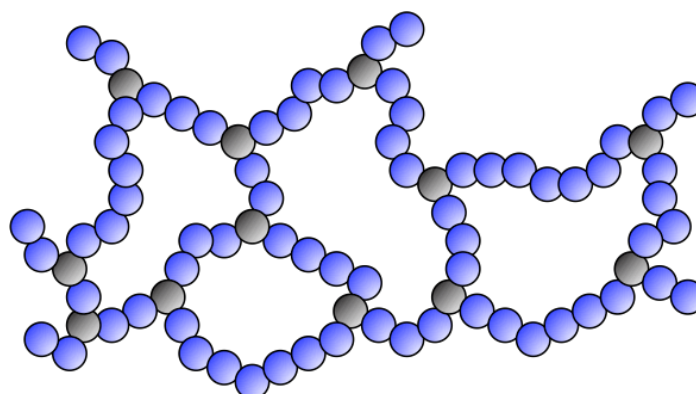


Figure 4 : *Structure réticulée d'un polymère*

Diversité chimique :

Les macromolécules peuvent être constituées d'une grande variété d'éléments chimiques, tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et d'autres éléments. La combinaison spécifique de ces éléments et les arrangements structuraux dans la macromolécule confèrent des propriétés et des caractéristiques particulières.

Propriétés physiques variées :

Les macromolécules présentent une large gamme de propriétés physiques, telles que la flexibilité, la rigidité, la solubilité, la résistance mécanique, la conductivité électrique, la réactivité chimique, etc. Ces propriétés dépendent de la composition chimique, de la structure moléculaire et des interactions entre les macromolécules.

Fonctions spécifiques :

Les macromolécules jouent des rôles essentiels dans divers domaines. Par exemple, les protéines sont impliquées dans des processus biologiques vitaux et remplissent des fonctions structurelles, catalytiques et de transport. Les polymères synthétiques trouvent des applications dans des domaines tels que les matériaux de construction, les textiles, les plastiques, les revêtements, les adhésifs, etc.

Les macromolécules sont des entités fondamentales qui régissent de nombreux aspects de notre vie quotidienne et sont au cœur de nombreuses avancées technologiques. La compréhension de leurs caractéristiques et de leur comportement est essentielle pour exploiter leur potentiel dans des domaines tels que la médecine, la science des matériaux, la nanotechnologie et bien d'autres.

Polymères naturels, artificiels et synthétiques.

2.1 Polymères naturels

Les polymères naturels sont des macromolécules présentes dans les organismes vivants. Ils jouent des rôles essentiels dans les processus biologiques et sont responsables de nombreuses fonctions vitales.

Exemples de polymères naturels :

1. Cellulose :

La cellulose est le polymère le plus abondant dans le règne végétal. Elle constitue la principale composante des parois cellulaires des plantes. La cellulose est une chaîne linéaire de glucose Figure 5. Elle confère aux plantes une structure rigide et une résistance mécanique.

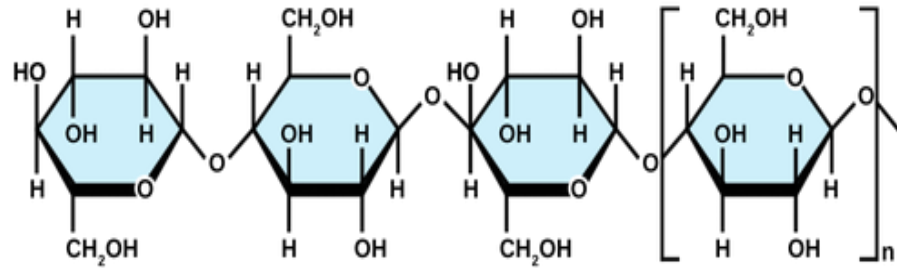


Figure 5 : Structure de la cellulose

2. Protéines :

Les protéines sont des polymères d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques. Elles sont impliquées dans une multitude de fonctions biologiques, telles que la structure cellulaire, la catalyse enzymatique, le transport des molécules, la défense immunitaire, etc. Les protéines ont une structure tridimensionnelle complexe, déterminée par les interactions entre les acides aminés et les forces intermoléculaires. Figure 6.

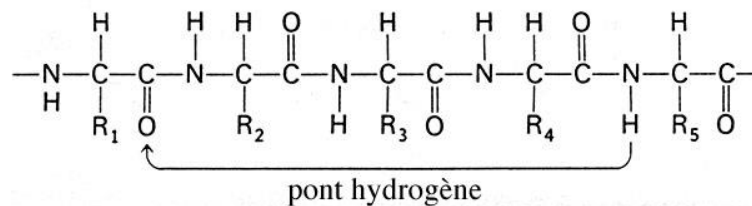


Figure 6 : Structure secondaire d'une protéine

3. Acides nucléiques :

Les acides nucléiques, tels que l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique), sont constitués de chaînes macromoléculaires formant des polymères naturels responsables du stockage et de la transmission de l'information génétique. Ils sont composés de séquences spécifiques de nucléotides, qui sont reliés par des liaisons phosphodiester. L'ADN contient les instructions nécessaires à la synthèse des protéines, tandis que l'ARN joue un rôle essentiel dans la traduction de ces instructions en protéines Figure 7.

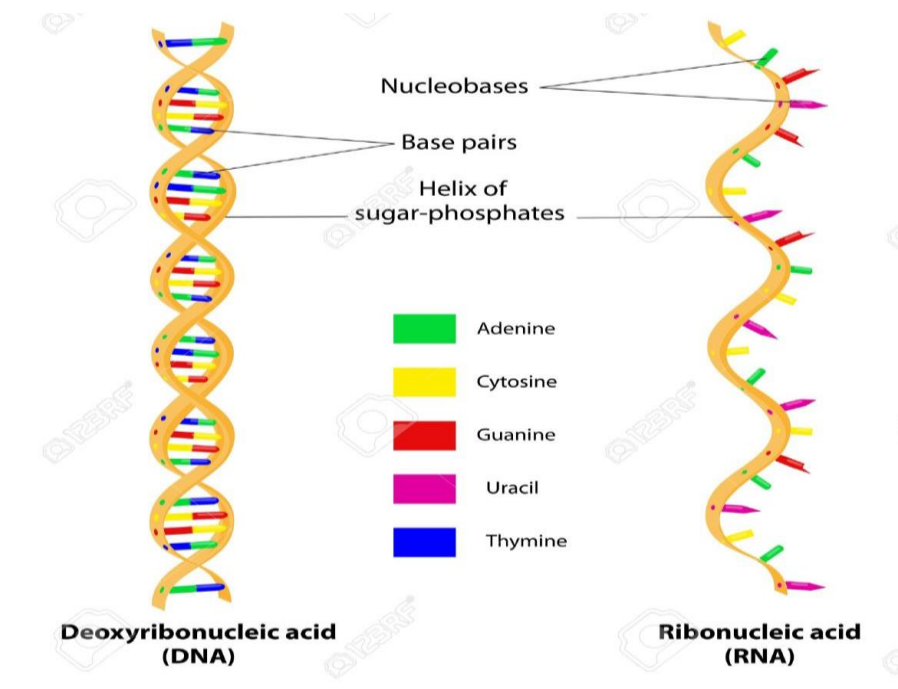


Figure 7 : Structure de l'ADN et de l'ARN

Rôles et fonctions des polymères naturels :

- La cellulose confère aux plantes leur structure et leur rigidité, tout en permettant le transport de l'eau et des nutriments à travers les parois cellulaires.
- Les protéines sont impliquées dans de nombreuses fonctions biologiques, allant de la structure cellulaire à la régulation des réactions chimiques dans le métabolisme.
- Les acides nucléiques sont responsables du stockage, de la transmission et de l'expression de l'information génétique, permettant ainsi la synthèse des protéines et le maintien de la fonction cellulaire.

Ces polymères naturels sont indispensables à la vie et présentent une diversité de structures et de fonctions adaptées aux besoins spécifiques des organismes vivants. Leur compréhension approfondie permet d'explorer de nouveaux horizons dans des domaines tels que la biologie, la médecine et la biotechnologie.

2.2 Polymères artificiels :

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemple :

La nitrocellulose, qui est un ester de cellulose explosif dérivé de la cellulose, et utilisé dans des munitions. Le nitrate de cellulose est un polymère à structure fibreuse, obtenu par estérification par l'acide nitrique de la cellulose purifiée.

Son utilisation est pratiquement abandonnée à cause de sa forte inflammabilité et son explosivité, Figure 8.

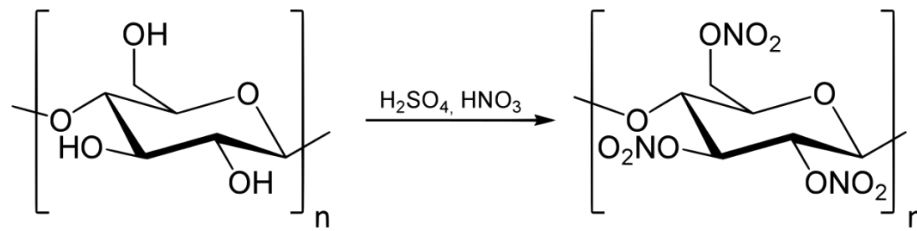


Figure 8 : Synthèse de la nitrocellulose à partir de la cellulose

Les polymères artificiels, également connus sous le nom de polymères synthétiques, sont des macromolécules fabriquées par l'homme à partir de matières premières chimiques. Ils sont produits par des procédés de polymérisation contrôlée dans des installations industrielles. Les polymères artificiels offrent une large gamme de propriétés et de caractéristiques adaptées à diverses applications industrielles.

2.3 Polymères synthétiques :

Les polymères synthétiques sont des macromolécules produites par des réactions chimiques contrôlées. Ils sont fabriqués à partir de monomères spécifiques et peuvent être conçus pour avoir des propriétés et des caractéristiques précises en fonction des besoins de l'application.

Exemples de polymères synthétiques :

1. Polystyrène :

Le polystyrène est un polymère synthétique obtenu à partir du monomère de styrène. Il se présente sous la forme d'un matériau rigide et transparent. Le polystyrène est couramment utilisé dans la fabrication de produits jetables tels que les emballages alimentaires, les gobelets en plastique, les couvercles, les boîtes de CD, etc.

2. Polypropylène :

Le polypropylène est un polymère synthétique thermoplastique fabriqué à partir du monomère de propylène. Il présente une excellente résistance chimique, une faible densité et une bonne résistance à la chaleur. Le polypropylène est utilisé dans une large gamme d'applications, notamment les emballages, les fibres textiles, les pièces automobiles, les produits médicaux, etc.

3. Polycarbonate :

Le polycarbonate est un polymère synthétique transparent et résistant aux chocs. Il est fabriqué à partir du monomère de bisphénol A et présente une excellente résistance aux températures élevées. Le polycarbonate est utilisé dans la fabrication de lunettes de protection, de lentilles optiques, de boîtiers électroniques, de vitrages de sécurité, etc.

Propriétés et utilisations des polymères synthétiques dans l'industrie :

- **Résistance mécanique :**

Les polymères synthétiques présentent souvent une résistance mécanique élevée, ce qui les rend adaptés à des applications nécessitant une bonne résistance aux chocs, à la traction et à la flexion.

- **Résistance chimique :**

Certains polymères synthétiques sont résistants à une large gamme de produits chimiques, ce qui en fait des choix appropriés pour des applications dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

- **Isolation électrique :**

De nombreux polymères synthétiques ont des propriétés d'isolation électrique, les rendant appropriés pour les applications dans l'électronique et l'électrotechnique.

- **Légèreté :**

Certains polymères synthétiques ont une faible densité, ce qui les rend légers et adaptés aux applications nécessitant une réduction de poids, comme dans l'industrie automobile et aérospatiale.

- **Transparence :**

Certains polymères synthétiques, tels que le polystyrène et le polycarbonate, sont transparents, ce qui les rend appropriés pour les applications optiques et les vitrages.

Les polymères synthétiques offrent une large gamme de propriétés et d'applications dans diverses industries. Leur fabrication contrôlée permet de moduler leurs caractéristiques pour répondre aux exigences spécifiques des applications industrielles.

Masse molaires moyennes et indice de polydispersité :

La masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué des molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires. Quel que soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

La synthèse des polymères aboutit le plus souvent à une distribution de chaînes de longueurs différentes, on ne peut parler de masse molaire mais bien de masses molaires moyennes. Elles s'expriment en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masse moléculaire moyenne en nombre :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masse moléculaire moyenne en poids :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Indice de polydispersité :

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Où :

M_i : Masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i

N_i : Nombre de chaînes de masse molaire de l'espèce i .

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en poids

I : Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité ou polymolécularité représente l'inhomogénéité du polymère. L'échantillon polymères est en général un système polymoléculaire, c'est-à-dire un mélange constitué de plusieurs types de macromolécules, Figure 9.

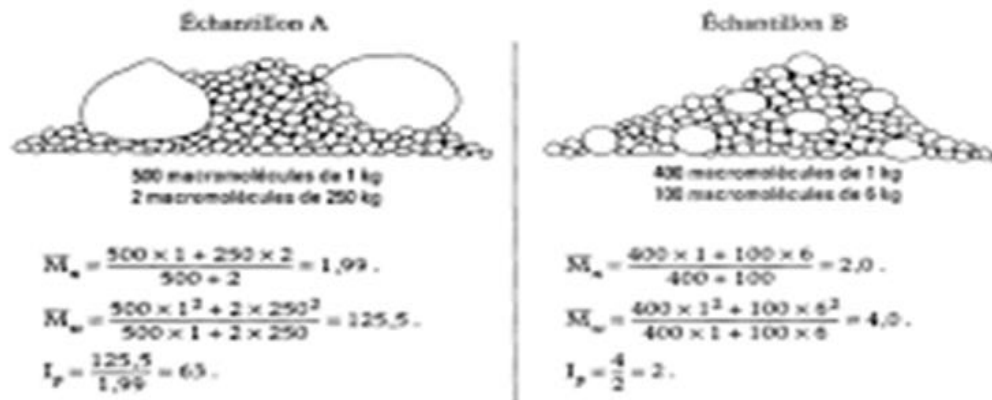


Figure 9 : Indices de polydispersité de deux types d'échantillons polymères.

Structures moléculaire et nomenclature.

Structure du polymère :

Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux :

Structure primaire, structure secondaire et structure tertiaire.

a) Structure primaire :

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères, Figure 10.

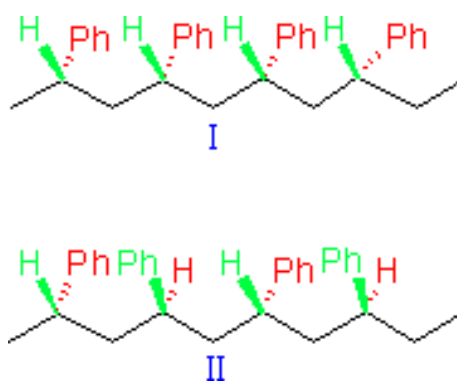


Figure 10 : Structure primaire du PS. (I) isotactique, (II) syndiotactique.

Ainsi du point de vue stéréoisomérisque, le motif :



Va avoir plusieurs formes :

Le cas I est un isomère **isotactique** et le cas II est le cas **syndrotactique**.

Quand il n'y a aucun ordre dans le polymère, on parle d'isomère **atactique**.

L'existence de plusieurs formes stéréoisomériques va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréoisomères.

Ainsi si on a un enchaînement covalent de comonomères St et Bu, le copolymère obtenu aura une structure primaire de type : St-Bu-Bu-Bu-St-St-Bu-St.

Exemple avec le butadiène :

Le butadiène de formule :



Pour former le polybutadiène, on peut avoir deux types d'addition, l'addition 1,2 qui donne le PBu 1,2 et l'addition 1,4 qui donne le PBu 1,4. Ce dernier possède deux isomères géométriques I et II, Figure 11.

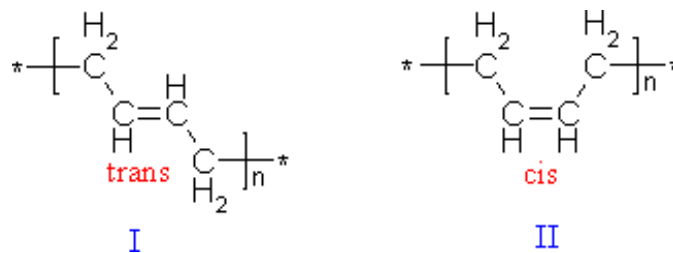


Figure 11 : *Polybutadienne (I) Trans, (II) Cis*

Ainsi cette différence géométrique va entraîner deux polymères de propriétés complètement différentes. Ainsi le polymère (I trans) est un élastomère (caoutchouc naturel) tandis que le polymère (II cis) est le gutta percha (utilisé pour les balle de golf).

b) Structure secondaire :

C'est la conformation d'une chaîne isolée. Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique, Figure 12.



Figure 12 : *Structure secondaire d'une chaîne macromoléculaire*

La pelote statistique est sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant, la distance entre les deux extrémités étant $\langle r^2 \rangle$.

Sous forme solide, on retrouve la chaîne sous deux formes : -

La chaîne garde son organisation en pelote et le solide obtenu est amorphe.

La chaîne s'organise du fait d'interactions particulières (liaisons H, interactions polaires).

Ainsi, quand on a une chaîne d'hydrocarbures saturés du type polyéthylène, il y a peu d'interactions. Pour d'autres chaînes du type $\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})$ (acrylonitrile), le groupement CN a un grand moment dipolaire, ce qui va organiser la molécule de polymère en forme d'hélice.

c) Structure tertiaire :

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau. Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau amorphe est un verre et l'on dit alors que le polymère est à l'état vitreux, exemple d'un polymère constitué de zones ordonnées et d'autres désordonnées. Les zones organisées baignent dans des zones amorphes, Figure 13.

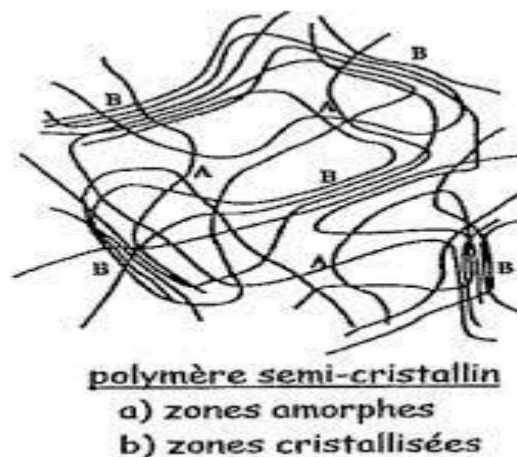


Figure 13 : *Structure tertiaire d'un polymère semi-cristallin*

Ces structures sont parfaitement analysables par analyse thermique. Cette analyse va nous dire si le polymère a une structure amorphe ou s'il existe une certaine organisation de celle-ci.

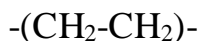
3.2 Nomenclature des macromolécules :

Il existe trois façons de désigner des polymères.

La première, officielle, suit les recommandations de l'Union International de la Chimie pure et Appliquée (IUPAC). Elle consiste à désigner l'unité monomère selon les règles en vigueur pour la chimie organique et, après mise entre parenthèses, à faire précéder ce nom du préfix « poly ».

Poly(méthylène)	$-(\text{CH}_2)_n$
Poly(oxyéthylène)	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$

La deuxième, la plus fréquemment utilisé, se réfère à la méthode de à la méthode de polymérisation mise en œuvre pour obtenir le polymère ; elle est donc le reflet du processus de polymérisation. Ainsi, le polyéthylène est issu de la polymérisation de l'éthylène.



La troisième, utilise les sigles, comme on peut le voir avec les polymères les couramment utilisé.

- Soit un polymère bien particulier :

PVC	pour le poly(chlorure de vinyle)
PS	pour le polystyrène, etc

- Soit une famille de polymères :

PU	pour les polyuréthanes
UP	pour les polyesters insaturés, etc

Les sigles peuvent aussi servir à faire ressortir une particularité structurale ; ainsi, UHMWPE désigne un polyéthylène de masse molaire ultra-élevé, alors que le polyéthylène « générique » est simplement désigné par PE.


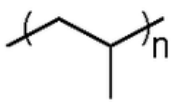
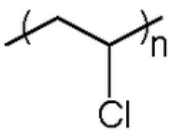
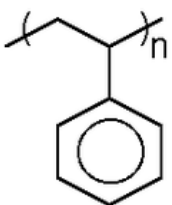
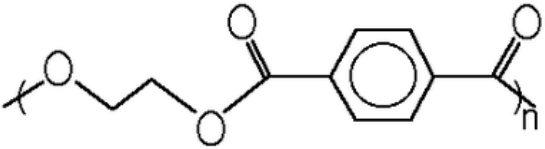
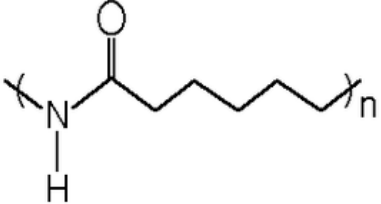
Remarques : D'autres désignations méritent d'être citées :

- a) Les sigles NR et BR, qui désignent respectivement le polyisoprène naturel et le polybutadiène, correspondent à l'abréviation de *natural rubber* (caoutchouc naturel) et à celle de *butadiene rubber* (caoutchouc de butadiène).

b) En général, les chaînes des polydiènes synthétiques contiennent des proportions variables de motifs de type 1,2 ; 1,4 et 3,4.

Une désignation de quelques polymères de base sont données par le tableau 1.

Tableau 1 : *Désignation de quelques polymères de base.*

Sigle	Structure moléculaire	Désignation courante
PE		polyéthylène
PP		polypropène
PVC		poly(chlorure de vinyle)
PS		polystyrène
PET		poly(téréphtalate d'éthylène)
PA-6		polycaprolactame

Références bibliographiques :

Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.

Fried, J. R. (2013). *Polymer Science and Technology*. Pearson.

Mark, J. E., & Bikales, N. M. (Eds.). (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.

Kroschwitz, J. I., & Howe-Grant, M. (Eds.). (2003). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley.

Manas-Zloczower, I., & Wilczyński, K. (Eds.). (2014). Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction. CRC Press.

Rudin, A. (2013). The Elements of Polymer Science and Engineering. Academic Press.

Gibson, P., & Bochmann, M. (Eds.). (2017). Polymer Science: A Comprehensive Reference. Elsevier.

Nelson, D. L., Cox, M. M. (2017). Lehninger Principles of Biochemistry. W.H. Freeman and Company.

Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Gatto, G. J. (2018). Stryer's Biochemistry. W.H. Freeman and Company.

Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P. (2014). Molecular Biology of the Cell. Garland Science.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Gold Book). (2019). Polymer nomenclature.

Odian, G. (2014). Principles of Polymerization. Wiley.

Cowie, J. M. G. (2008). Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. CRC Press.

E S.Zérari, Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle : Chimie des matériaux. Juin 2011. 20-30.