

CHAPITRE VI

- Objectifs:**
- **Aborder les applications des dérivés issus du pétrole,**
 - **Les types de polymères et les réactions de polymérisations.**

VI. LES HAUTS POLYMERES

VI.1. Généralités

Les «hauts polymères» sont des macromolécules, c'est-à-dire des molécules de très grande masse moléculaire (pouvant atteindre un million), et comportant donc un très grand nombre d'atomes.

Il existe dans la nature des macromolécules, comme la cellulose qui est un constituant des végétaux et du bois, les protéines (par exemple, la kératine qui constitue les cheveux ou la laine), ou encore le latex qui se forme par coagulation de la sève d'hévéa. Les hommes ont d'abord cherché à modifier chimiquement ces matières naturelles, pour les adapter à des usages particuliers : la vulcanisation du caoutchouc naturel (découverte par Goodyear en 1839), la transformation de la cellulose en celluloïd (1870) ou en fibres de «soie artificielle» ou «rayonne» (1889) relèvent de cette démarche. Puis on a réalisé la synthèse de matériaux macromoléculaires nouveaux, qui sont les «hauts polymères»: bakélite (1909), caoutchouc de polychloroprène (1931), fibres de polyamide (nylon, 1935).

De nos jours, ces hauts polymères se sont énormément diversifiés et ils trouvent (sous le nom de « matières plastiques») d'innombrables applications. Leur intérêt provient de la diversité de leurs propriétés et de la possibilité de préparer des matériaux adaptés à chaque usage particulier envisagé. Ils peuvent être souples ou rigides, transparents ou opaques; ils permettent de fabriquer directement et économiquement par moulage des pièces compliquées et de grande dimension; ils sont habituellement isolants, mais on sait préparer des polymères conducteurs; leur résistance mécanique peut être améliorée en les associant avec des fibres (de verre, de carbone, ...) dans des matériaux composites.

Les composés macromoléculaires synthétiques sont toujours formés par la répétition d'un motif simple, un très grand nombre de fois. C'est ce type de structure que désigne précisément le terme « *polymère* », l'adjectif « *haut* » se référant par ailleurs à leur masse moléculaire très élevée.

Certains des produits obtenus sont liquides, mais la plupart sont solides. Ils sont « **thermoplastiques** » s'ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement (possibilité de fabriquer des objets par moulage, après l'élaboration chimique du polymère) ; ils sont « **thermodurcissables** » si la réaction qui les produit conduit

à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur (nécessité de faire la réaction dans le moule). Enfin, certains polymères ont les propriétés élastiques du caoutchouc ; ce sont des «**élastomères**». Ces molécules peuvent s'obtenir par «**polymérisation**» ou par «**polycondensation**».

Polymérisation

La polymérisation proprement dite, ou «**polymérisation par addition**» consiste en la réunion les unes aux autres des molécules d'un composé simple, appelé le «**monomère**» pour donner, sans aucune élimination, un composé de masse moléculaire plus élevée, multiple entier de celle du monomère. Le nombre de molécules de monomère qui se soudent ainsi les unes aux autres peut être très grand (plusieurs dizaines de milliers), et la masse moléculaire du polymère peut dépasser un million; mais on connaît et utilise aussi des polymères dont la masse moléculaire se limite à vingt-cinq mille environ.

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photopolymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère. Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive.

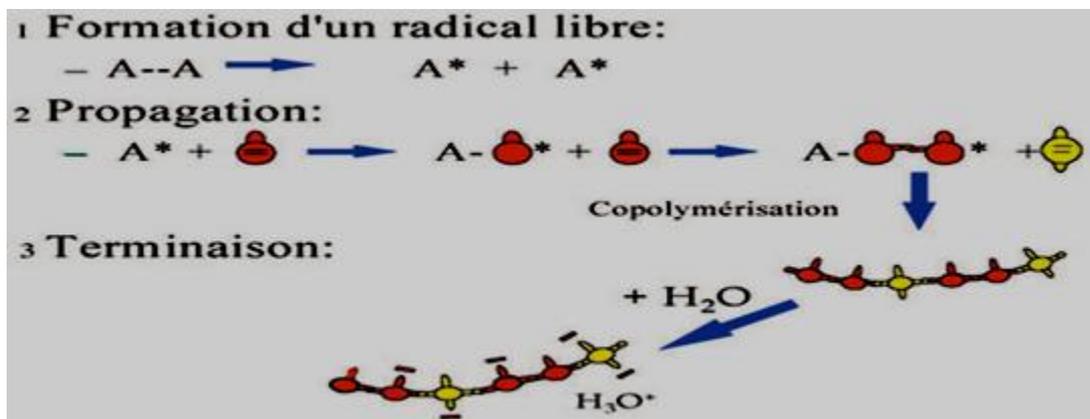


Figure 2 . Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).

Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère...

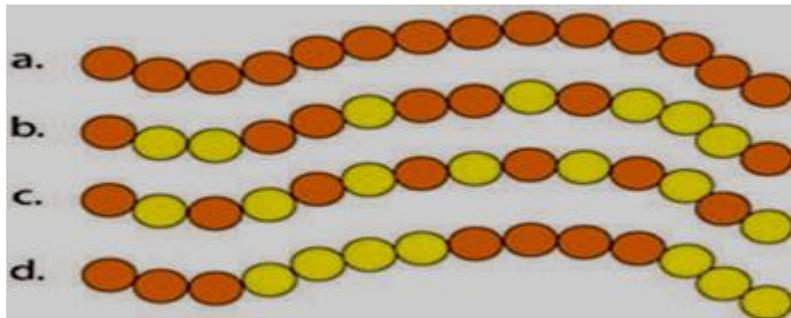


Figure 3 . Polymères linéaires

(a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé).

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

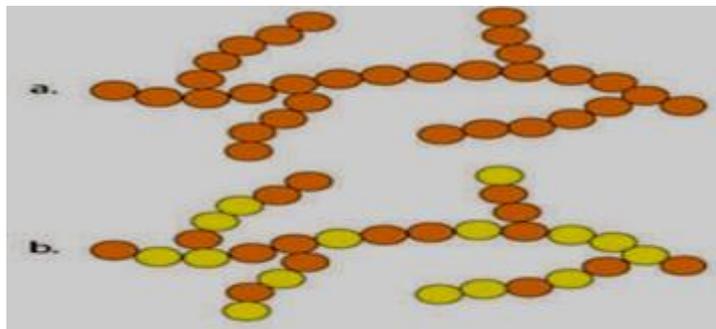


Figure 4 . Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

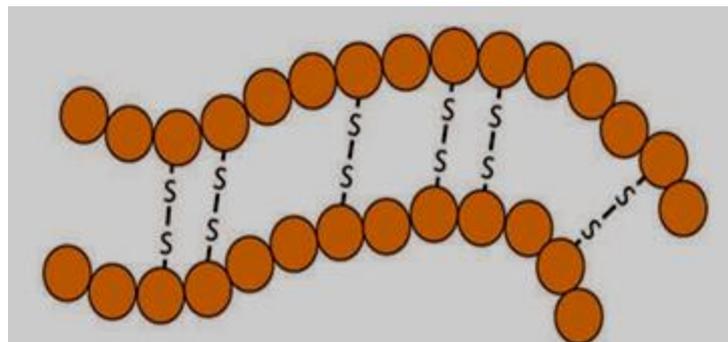


Figure 5 . Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

La polymérisation par étapes est un procédé de synthèse très utilisé au plan industriel.

C'est un mécanisme de polymérisation qui procède par des étapes indépendantes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord

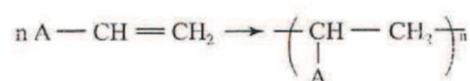
La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire. Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire.

Les monomères sont toujours des composés non saturés et la polymérisation a du reste été déjà signalée parmi les réactions possibles des alcènes et des diènes conjugués, les mécanismes mis en cause ont également été déjà évoqués, et seuls seront donc rappelés ici les deux schémas correspondants:

a) alcènes et composés vinyliques :

Exemple : éthylène (A=H), propène, ou « propylène » (A=CH₃), chlorure de vinyle (A=Cl), styrène (A=Ph), acrylonitrile (A=CN), etc.

b) diènes conjugués :



Exemple :buta-1,3-diène (A=H), chloroprène (A=Cl).

Les polymères obtenus ainsi ont une chaîne principale linéaire. Ce sont soit des produits thermoplastiques (éthylène et composés vinyliques), soit des élastomères (diènes). Du point de vue stéréochimique, ces polymères peuvent présenter plusieurs dispositions géométriques.

VI.2.1.Types de polymères

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

VI.2.2. Dispositions géométriques

On en distingue en fait trois, qui diffèrent par la disposition des groupes A par rapport à la chaîne carbonée principale, supposée « allongée » dans une conformation en zigzag :

Polymères isotactiques, où les groupes A sont tous « du même côté » :



Polymères syndiotactiques, où les groupes A sont alternativement d'un côté et de l'autre :



Polymères atactiques, où les groupes A se trouvent distribués au hasard entre les deux côtés :



VI.2.3. Polycondensation

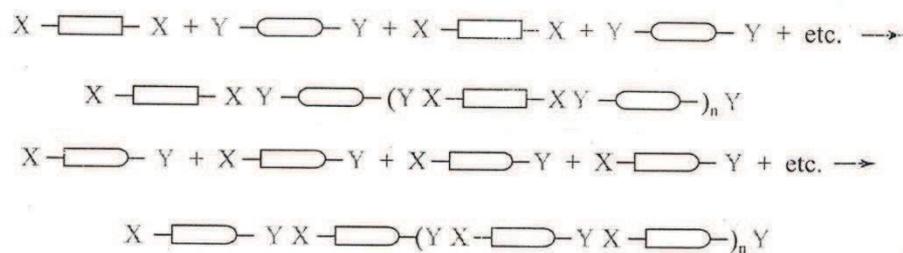
Il s'agit d'une véritable réaction chimique entre molécules portant des groupements fonctionnels différents (par exemple, une estérification entre fonction alcool et fonction acide) mais, les réactifs étant porteurs de deux (ou trois) groupements fonctionnels, une réaction de proche en proche édifie progressivement de très longues chaînes. Les produits linéaires ainsi formés sont thermoplastiques mais, si l'un des réactifs possède trois fonctions (ou trois sites réactionnels), il peut s'établir des chaînes transversales formant des « ponts » entre les chaînes linéaires et il s'édifie alors un réseau tridimensionnel, correspondant à un produit thermodurcissable.

Les produits formés, qui sont des « polycondensats » sont souvent appelés aussi « polymères » (ou « polymères de condensation »), bien que ces expressions ne soient pas correctes puisqu'ils ne résultent pas d'une réaction de polymérisation. Ceux dont la structure est linéaire (réactifs bifonctionnels exclusivement), sont thermoplastiques; ils servent principalement à la production de fibres textiles synthétiques, par filage à l'état fondu. Ceux dont la structure est tridimensionnelle (un des réactifs est trifonctionnel) constituent des

«résines» thermodurcissables. Les fonctions «antagonistes» (représentées ci-dessous par X et Y) peuvent être portées par des molécules différentes. Les molécules initiales peuvent être de deux types :

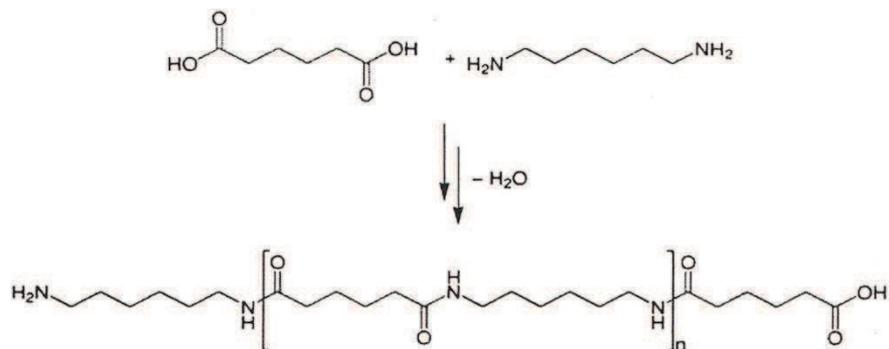
a) X- --- -X : une molécule contient deux fonctions identiques, la formation du polymère se fait par la réaction de cette molécule avec une autre molécule possédant deux autres fonctions identiques Y- --- -Y;

b) X- --- -Y : une molécule contient deux fonctions différentes X et Y, la formation du polymère se fait par la réaction entre X et Y de deux molécules identiques.



Dans le cas d'une polycondensation, les monomères initiaux ne sont pas identiques aux motifs de répétition du polymère final, à cause de la perte des petites molécules dans les étapes de condensation. Les molécules initiales réagissent pour donner de plus grosses molécules qui elles-mêmes pourront réagir et former des chaînes de plus en plus longues: X- --- -X-Y- --- -X- --- -Y

Exemple d'un polyamide: formation du nylon 6-6 par réaction entre l'acide hexanedioïque et l'hexaméthylènediamine, les deux groupes fonctionnels sont des groupes acide carboxylique et amine:



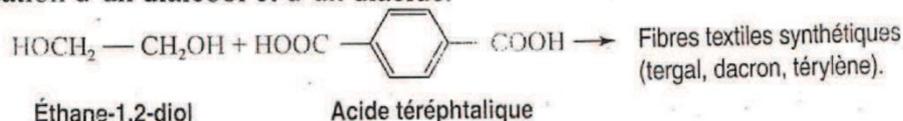
ici le motif de répétition (à l'intérieur des crochets) est plus petit que la somme des deux monomères après la perte de deux molécules de H₂O par motif répété.

Ces différences géométriques entraînent des différences de propriétés importantes (points de fusion ou de ramollissement, résistance mécanique à la traction, etc.). On sait, par l'emploi de catalyseurs particuliers, préparer l'une ou l'autre de ces formes.

a) Polyesters : ils résultent de la réaction entre un diacide et un di (ou tri) alcool, de sorte que les motifs monomères sont réunis par des fonctions ester:



Exemple : condensation d'un dialcool et d'un diacide.

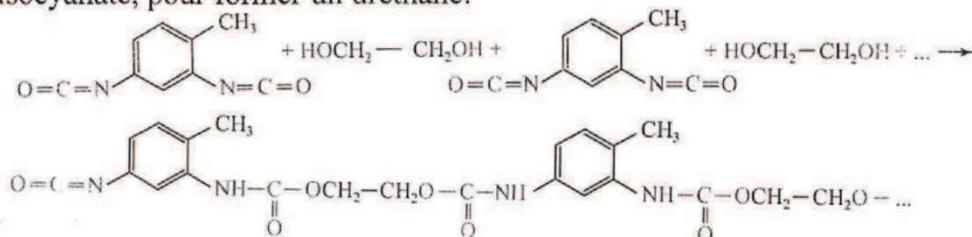


Les matières utilisées dans ces deux exemples sont obtenues à partir de l'éthylène, du propène, de l'ortho- et du para-xylène.

Parmi les assez nombreuses méthodes industrielles permettant d'obtenir les molécules nécessaires à ces condensations, seule sera mentionnée ici la «filière» qui utilise le benzène comme matière de base.

b) Polyuréthanes : les polyuréthanes sont des solides thermoplastiques permettant la fabrication d'objets moulés (par exemple, des chaussures de ski). Mais si l'on effectue la polycondensation en présence d'eau, qui réagit sur les isocyanates avec dégagement gazeux de dioxyde de carbone, on obtient un matériau cellulaire, soit dur, soit mou et élastique. Dans ce dernier cas, il s'agit de la « mousse plastique », largement utilisée comme isolant, ainsi que dans les sièges, matelas.

La synthèse des polyuréthanes repose sur la réaction entre une fonction alcool et une fonction isocyanate, pour former un uréthane:



Récapitulant : Polymères

- Polyesters thermoplastiques
 - polycondensation des polyesters saturés (DMT, TPA + EG)
 - > fibres et films polyesters
 - polyacétate de vinyle (PVAC)
 - polyméthacrylate de vinyle (PMMA)
 - acétate de cellulose ...
- Polyesters thermodurcissables
 - polyesters insaturés

