



Chimie organique industrielle

Polymères

1

2020

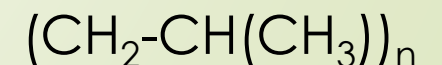
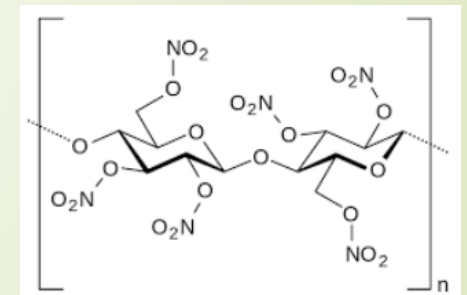
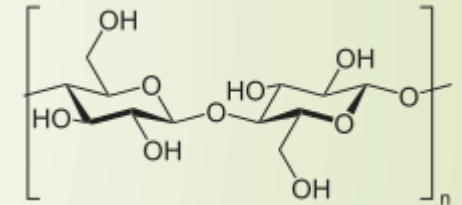
1) Généralités

Les macromolécules composant les polymères sont constituées, mises à part ses extrémités, par la répétition d'un ou plusieurs groupes d'atomes qui constituent **le motif**.

Le motif dérive de molécules de faible poids moléculaire appelées **monomères** qui réagissent et s'enchainent pour constituer la macromolécule.

Un polymère est un mélange de macromolécules dont la longueur de chaîne peut varier.

- Macromolécules naturelles (ex cellulose)
- Macromolécules artificielles (ex nitrocellulose)
- Macromolécules synthétiques (ex polypropylène)



2) Réaction de polymérisation

a) Polymérisation en chaîne

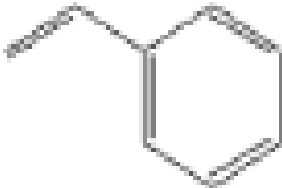

- Composés présentant des liaisons multiples (ex : polyéthylène)
- Composés fonctionnels pouvant subir une ouverture de cycle (nylon-6)

Initiation : (dismutation de l'amorceur)
Réaction entre l'amorceur et une molécule de monomère

Propagation : Réaction de proche en proche entre la chaîne en croissance et une unité monomère.

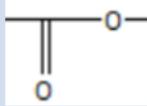

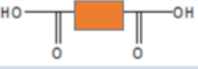
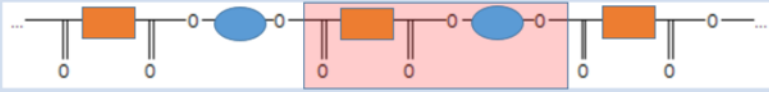



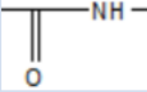

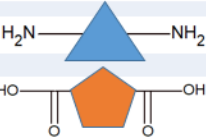
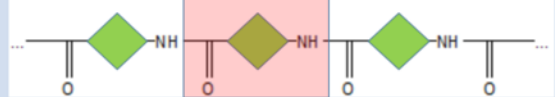



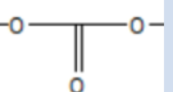
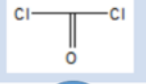

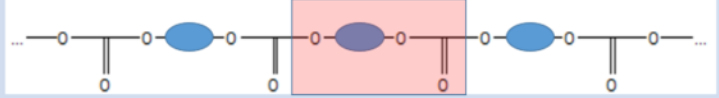
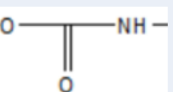


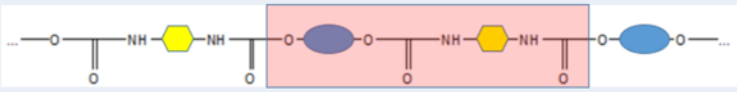
Terminaison : Neutralisation du site actif (couplage, élimination, réaction avec le solvant...)

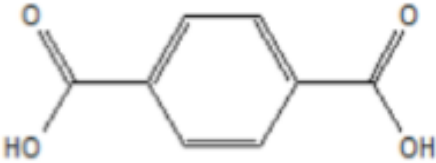

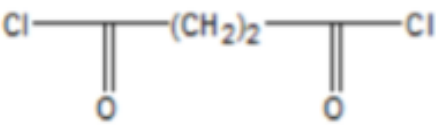
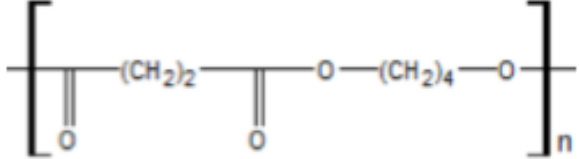
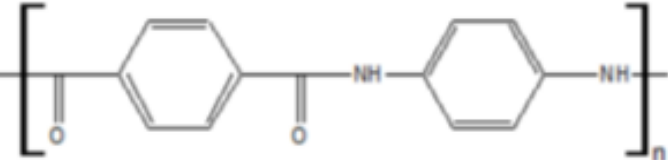

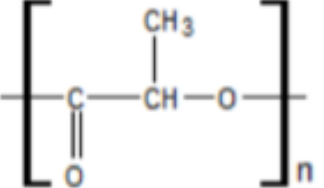
	Polymérisation radicalaire	Polymérisation anionique	Polymérisation cationique
Type d'amorceurs	AIBN : $(\text{NC-C}(\text{CH}_3)_2\text{-N=})_2$ BPO : $(\text{Ph-CO-O})_2$	Bases fortes	Acides forts
Type de monomères	Alcènes comportant des chaînes alkyles ou aryles Ex : éthylène, propylène, styrène	Substituants électroattracteurs Ex : $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$	Substituants électrodonneurs Ex : $\text{CH}_2=\text{CH-O-CO-Me}$
Mécanisme	Amorçage : $(A_2 = 2 A^\circ \text{ si radicalaire})$ $A^\circ + M = AM^\circ$ Propagation : $A-M_n^\circ + M = A-M_{n+1}^\circ$ Terminaison : Diverses		

Monomère	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ éthylène	 Styrène	Propylène	 Chlorure de vinyle	Butadiène
Motif	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$		$-\text{[CH-CH(CH}_3\text{)]}_n-$		$\text{[CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{]}_n$
Nom	Polyéthylène	Polystyrène	Polypropylène	Polychlorure de vinyle	Polybutadiène

b) Polymérisation par étape

- Composés présentant des **extrémités fonctionnelles** complémentaires
- Elimination d'une petite molécule (Pb de séchage)
- Obtention de beaucoup de petites chaînes. Les chaînes longues se forment aux temps longs.

Type de polymère	Fonction principale	Exemple de monomères	Exemple de polymère et motif
Polyester		 	
		 	
Polyamide		 	
		 	
Polycarbonate		 	
Polyuréthane		 	

Monomère (s)	Motif	Type de polymère
		
		
		
		Polycarbonate
		

Polymérisation en chaîne

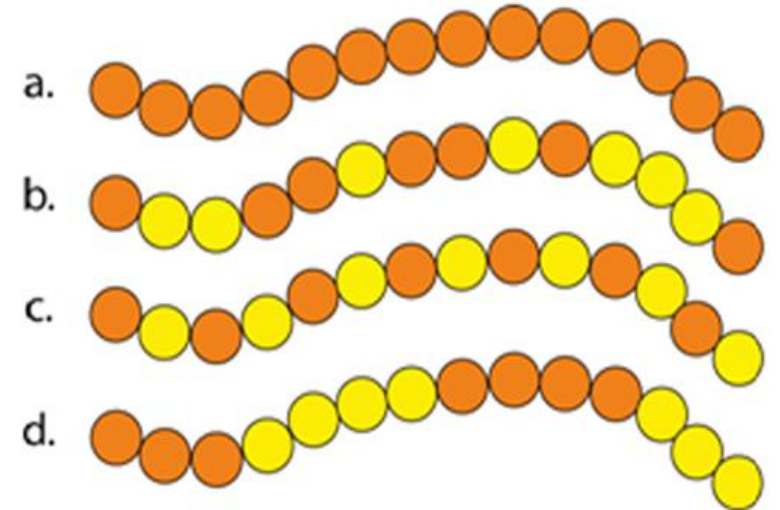
- Obtention de longues chaînes très rapidement
- Mélange de monomère et de polymère
- Monomères gazeux
- Travail en milieu solvant qu'il faudra éliminer

Polymérisation par étapes

- La concentration en extrémités réactives diminue au cours du temps
- Monomères solides ou liquides
- Élimination de petites molécules
- Les longues chaînes sont obtenues en fin de réaction
- Augmentation de la viscosité du milieu avec le degré de polymérisation

3) Structure

a) Structure primaire (séquence)



Les homopolymères sont des macromolécules formées à partir d'un seul type de monomère.

Ex : *Polystyrène, amidon, poly acide lactique...* **(a)**

Les copolymères sont des macromolécules formées à partir d'au moins deux monomères. L'enchaînement des unités issues de ces monomères dans la macromolécule peut-être :

alterné (c):

Kevlar, PET

aléatoire (ou statistique) (b): *protéines*

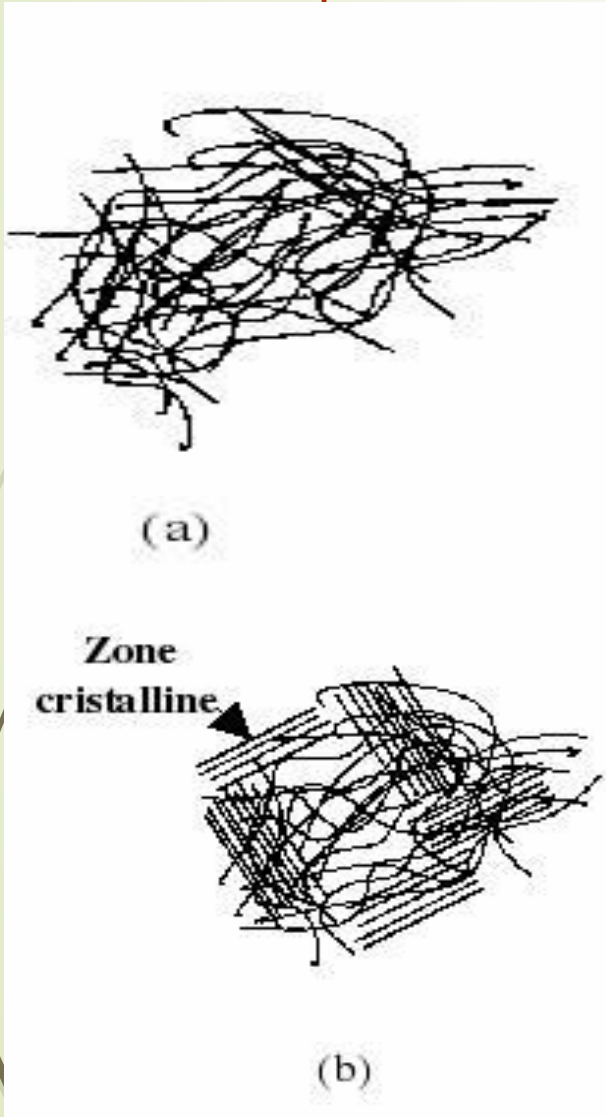
EVA (poly(éthylène-stat-acétate de vinyle))

à bloc (d):

PS choc (polystyrène-bloc-polybutadiène)

3) Structure

b) Structure secondaire de la chaîne (Repliement)

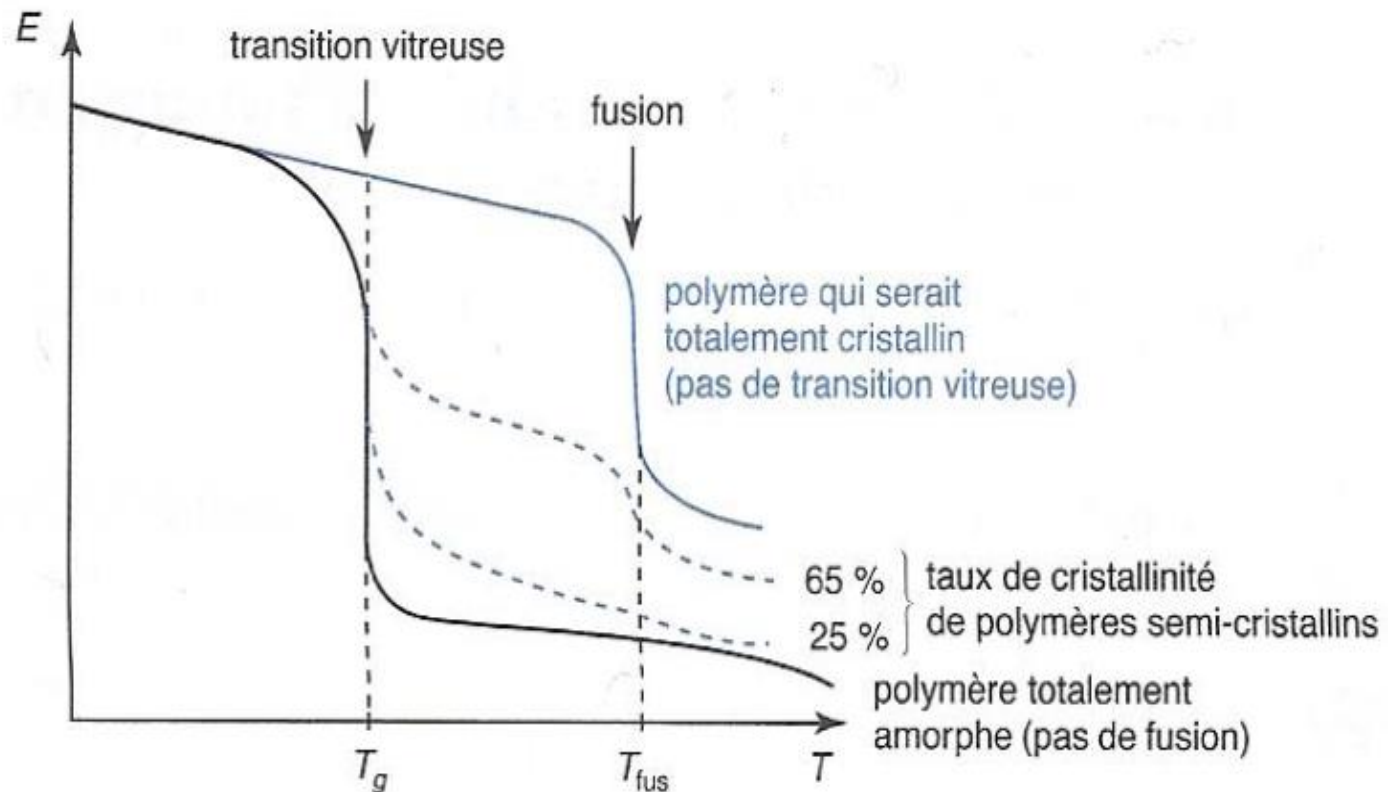
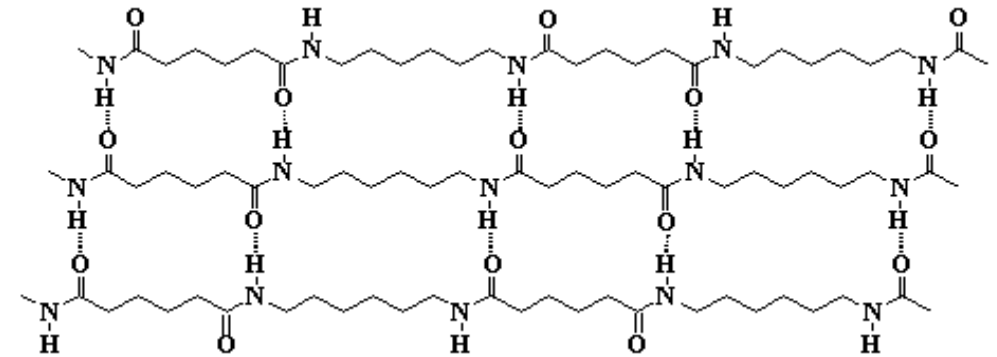


Principales caractéristiques des plastiques cristallins et amorphes	
Pourcentage hautement cristallin	Pourcentage hautement amorphe
Grande résistance à la chaleur	Faible résistance à la chaleur
Point de fusion précis	Point de fusion graduel
Plus opaque	Plus transparent
Plus de contraction au refroidissement	Moins de contraction au refroidissement
Endurance réduite à basse température	Endurance accrue à basse température
Stabilité dimensionnelle supérieure	Stabilité dimensionnelle inférieure
Moins de déformation	Plus de déformation

3) Structure

b) Structure secondaire de la chaîne (Repliement)

Chaîne	$(\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4)_n$	$(\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4)_n$
Tg	-50	+43

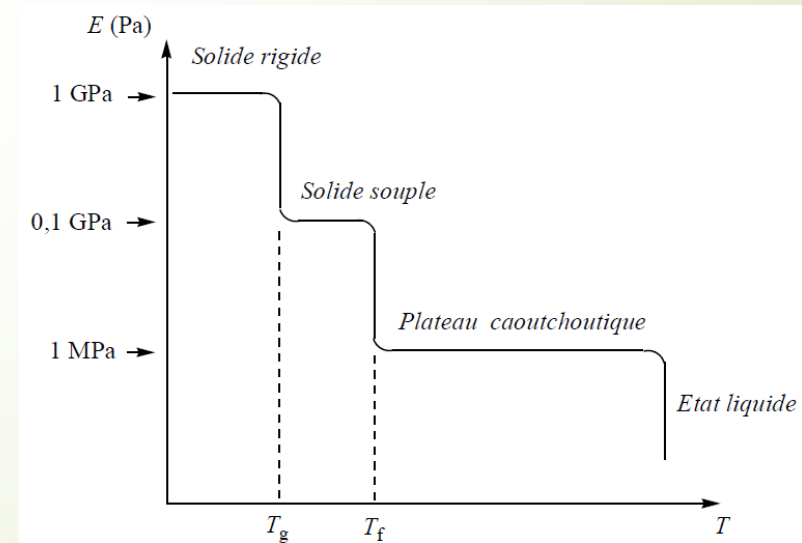
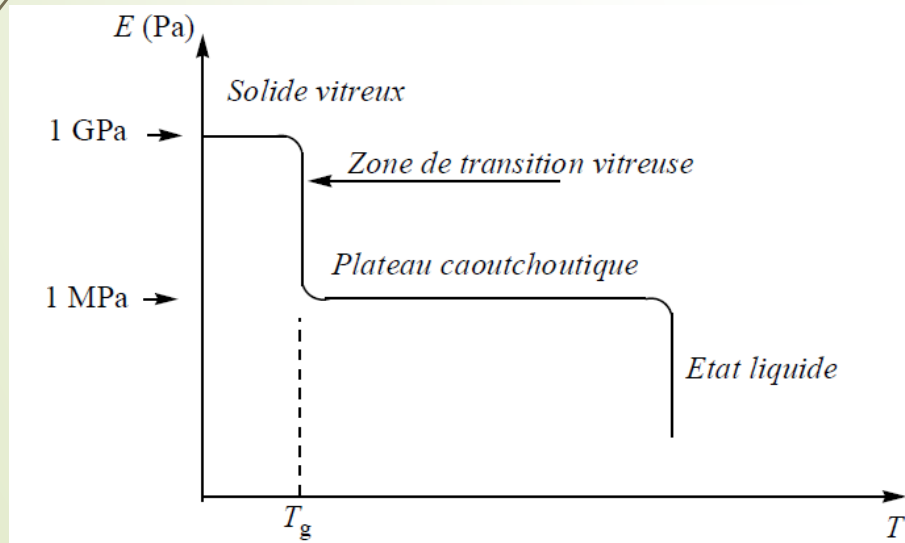
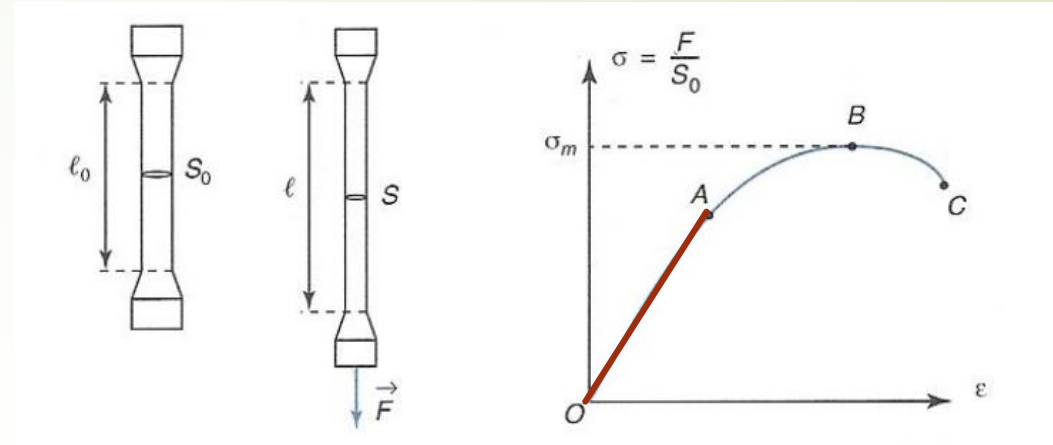


Zoom : Rappel (ou pas) sur la résistance des matériaux

11

➤ Rappel : Module de Young (E)

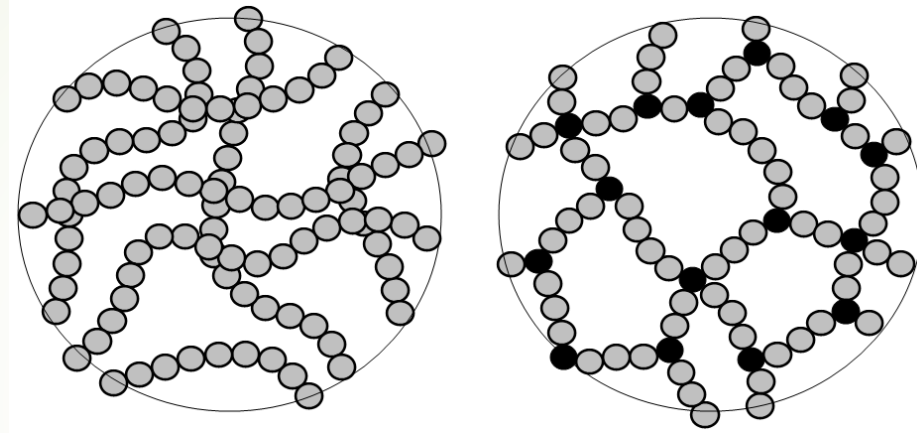
➤ Deux types de profils thermiques



3) Structure

b) Structure « tertiaire » : Réticulation

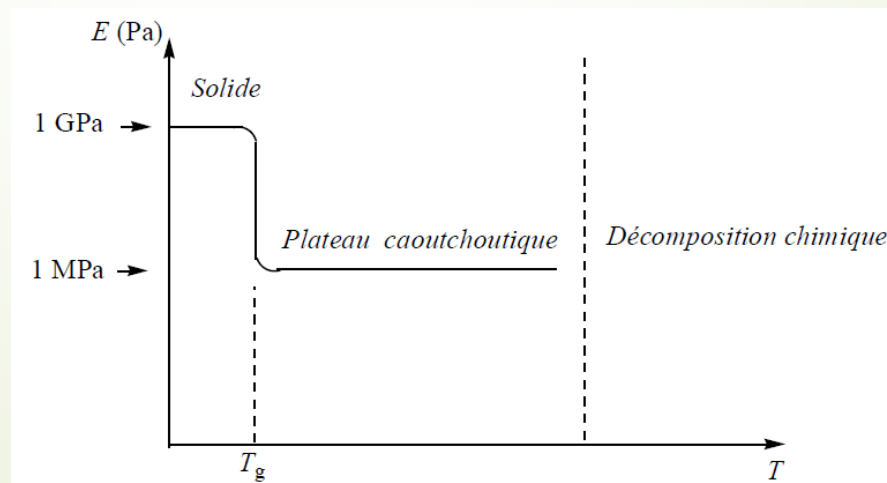
► Réticulation



Thermoplastique

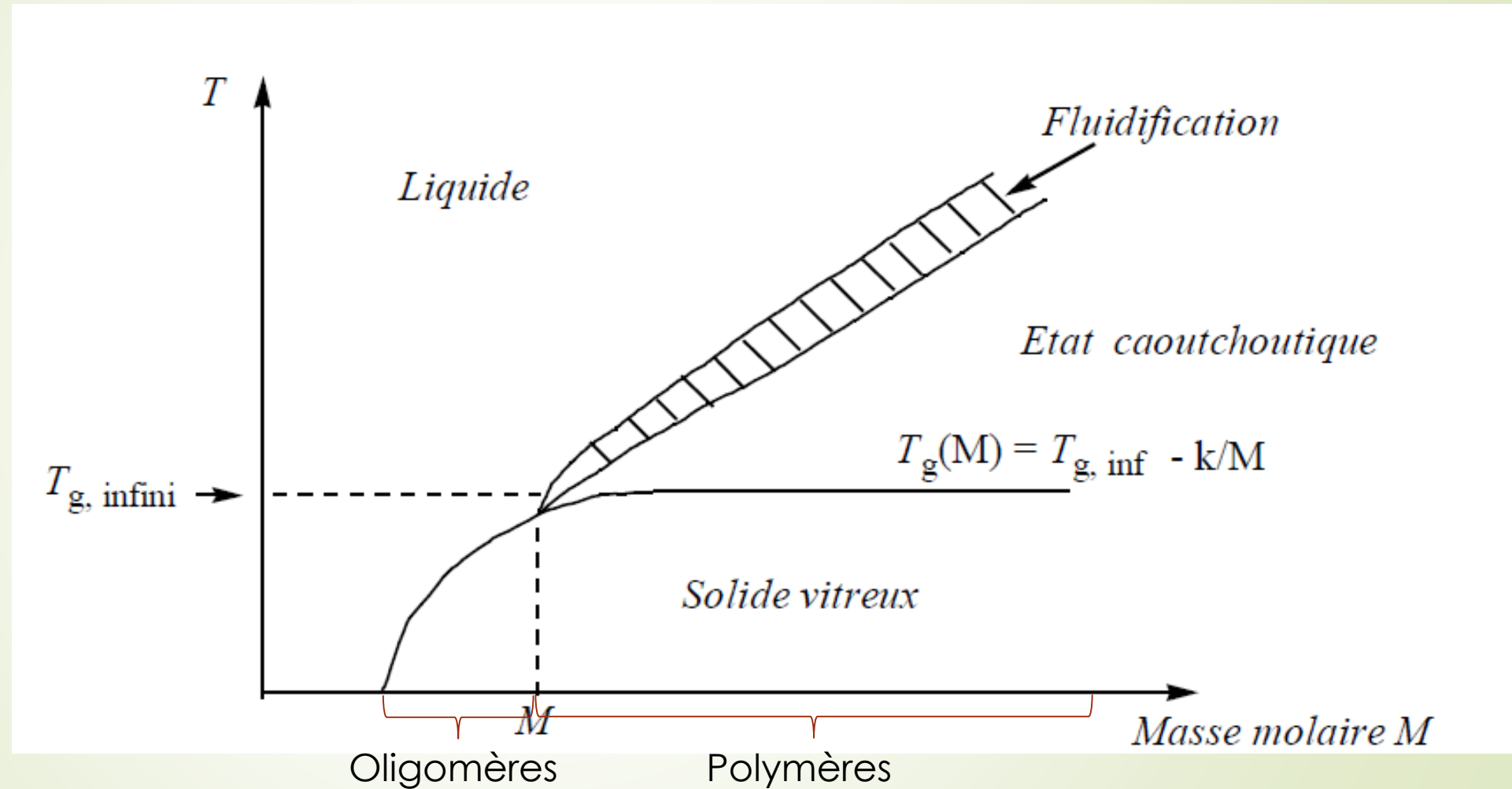
Polymère réticulé
= thermodurcissable

► Thermodurs et élastomères



4) Influence de la longueur de chaîne sur les propriétés

13



5) Grandeurs caractéristiques

- Degré de polymérisation moyen en nombre : DP_n

$$\overline{DP_n} = \frac{\sum_i i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

Représente le nombre moyen d'unités monomères par macromolécule

- Masse molaire moyenne en nombre : M_n

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \overline{DP_n} \cdot M_0$$

$\overline{M_n} = \frac{m}{N}$: Représente la masse molaire moyenne d'une chaîne

- Masse molaire moyenne en masse: M_w

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

5) Grandeurs caractéristiques

- Indice de polydispersité

$$I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} > 1$$

Rend compte de la largeur de la distribution

- Application
Calculer les différentes grandeurs caractéristique des distributions suivantes

Distribution	i	Mi (g/mol)	Ni (mol)
A	1000	28000	1
	2000	56000	2
B	1000	28000	2
	2000	56000	1
C	Distribution A +		
	3000	84000	1

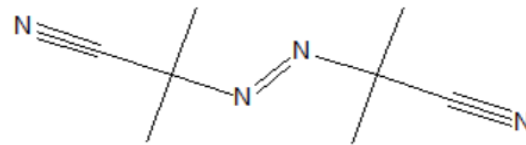
6) Exercices

1) Le polystyrène

Le polystyrène est un polymère obtenu à partir de phényléthène

a) Donner l'équation de polymérisation du styrène. De quel type de réaction s'agit-il ?

La préparation du polystyrène se fait par polymérisation radicalaire à partir d'AIBN :



- b) Sachant qu'il se forme du diazote lors du chauffage du diazote. Proposer un mécanisme pour les réactions d'initiation et de propagation.
- c) Un polystyrène à une température de transition vitreuse de 60°C . Evaluer son degré de polymérisation à partir des données du tableau ci-dessous.

M_n (g.mol⁻¹)	500	600	800	1000	2000	5000
T_g (°C)	-30	-10	20	40	70	90

- b) Donner des exemples d'utilisation d'un polystyrène amorphe dont la masse molaire serait de 5000 g.mol^{-1}

6) Exercices

2) Le polycarbonate

Le polycarbonate est utilisé pour le revêtement des CD/DVD

- Donner l'équation de polymérisation du polycarbonate obtenu à partir de BPA et de phosgène. De quel type de réaction s'agit-il ?
- Donner le mécanisme simplifié de cette réaction.
- Lors de l'analyse d'un polycarbonate, on a trouvé la distribution de masses suivante. Déterminer les valeurs de DP, M_n , M_w et I
- Le polycarbonate est un **thermoplastique semi-cristallin** dont la **température de transition vitreuse** est d'environ 150°C.

Définir les termes en gras et comparer cette valeur à celle du PS de l'exercice 1.

M_n (kg.mol ⁻¹)	1-1,25	1,25-1,5	1,5	1,5-1,75	1,75-2	2-2,25	2,25-2,5
X (%)	0,2	2,5	15	68,2	12	2	0,1

