

# Polymère et polymérisation

# Table des matières



<b>I - Les polymères</b>	<b>5</b>
A. Définition.....	5
B. Les structures et propriétés des polymères.....	6
C. Les catégories de polymères.....	7
<b>II - Polymérisation</b>	<b>11</b>
A. Définition.....	11
B. Réaction de polymérisation.....	11
C. Polymérisation par étapes.....	11
D. Polymérisation en chaînes.....	16

# Les polymères

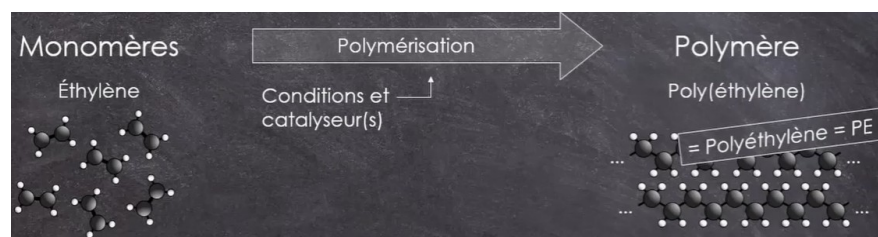
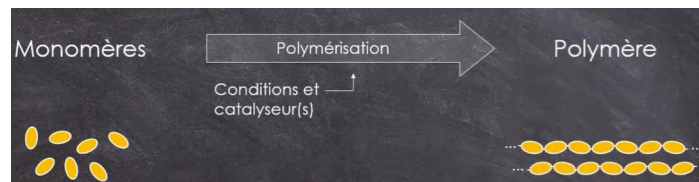
Définition	5
Les structures et propriétés des polymères	6
Les catégories de polymères	7

## A. Définition

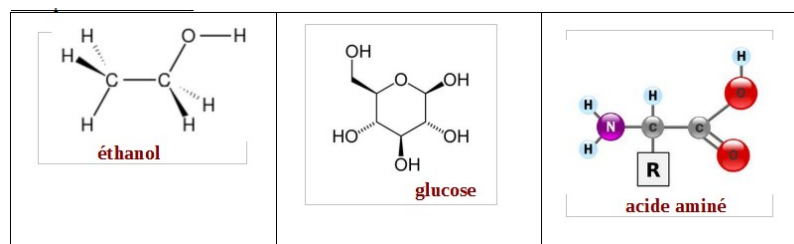
### Polymère

Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée appelée macromolécule.

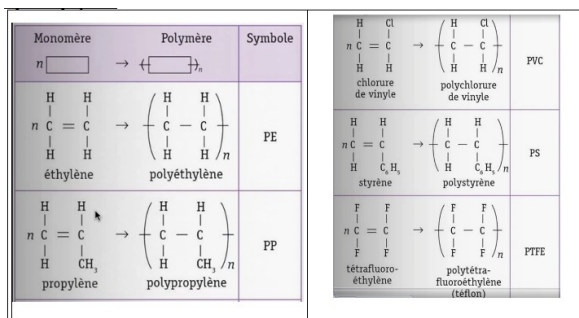
Cette macromolécule est constituée d'un enchaînement d'unités de fondamentales de molécules, appelées monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes.



### Exemples de monomères



## Exemples de polymères



## B. Les structures et propriétés des polymères

### Propriétés des polymères

De manière plus précise, les propriétés des polymères dépendent :

du type d'assemblage (liaisons et formes) et de la nature chimique des monomères qui les constituent ;

du degré de polymérisation noté « n » ;

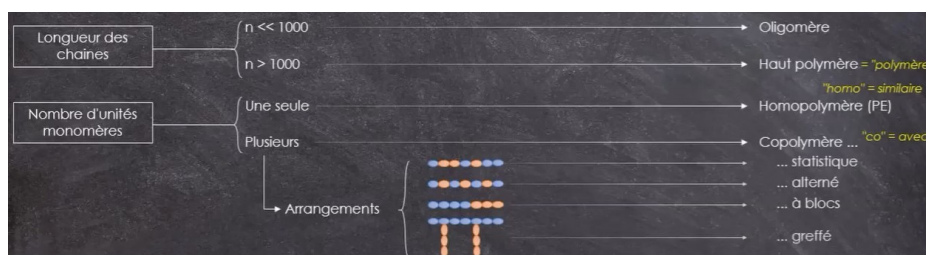
de la formulation, c'est-à-dire de la nature et du taux des ingrédients que l'on introduit.

On distingue par ailleurs :

les homopolymères (linéaires, branchés ou étoilés), comme le polystyrène, qui sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul motif monomère ;

les copolymères lorsque la polymérisation s'effectue sur deux ou plusieurs monomères différents ;

les polymères réticulés pour lesquels les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace (macromolécules réticulées).



<p>a. b. c. d.</p> <p><i>polymère linéaire</i></p>	<p>a : homopolymère b : copolymère statistique c : copolymère alterné d : copolymère séquencé</p>	<p>a. b.</p> <p>a : homopolymère ramifié; b: copolymère ramifié</p>
--	---	---

*polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes*

## C. Les catégories de polymères

### Nature des polymères

Si les polymères sont d'origine de la matière première comme les ressources fossiles

ou le monde vivant non modifiés alors ce sont des polymères naturels (ex: le polyamide «qui compose la masse solide de notre corps», polyphosphate «ARN,ADN», polysaccharide «hydrocarbonate»...)



Si la matière première subit des traitements autrement dit polymère bio sourcé modifié ou polymère pétro sourcé modifié alors ce sont des polymères artificiels (ex: les plastiques, le pétrole, le médicament...)



On peut classer le polymères en deux grandes catégories : **les thermoplastiques** et **les thermodurcissables**.



### Fondamental

Les thermoplastiques

Dans cette catégorie les chaînes polymères se présentent comme un plat de spaghetti.



Il n'y a que des liaisons faibles entre les chaînes autrement dit il n'y a pas de véritable accroche entre les liaisons.

En conséquence,

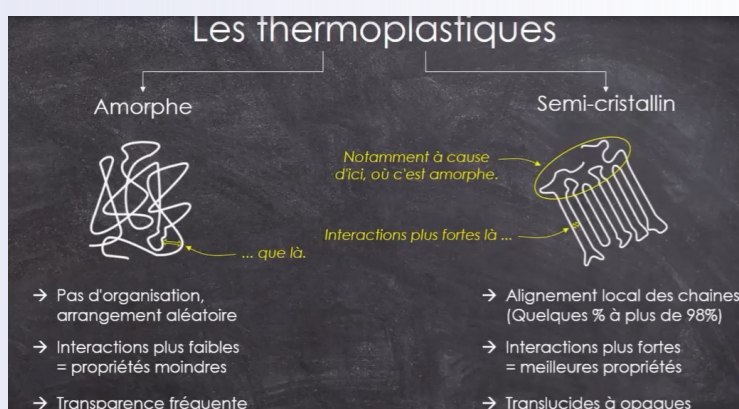
à haute température rupture des liaisons inter-chaînes → mobilité élevée → ramollissement

→ comportement fluide

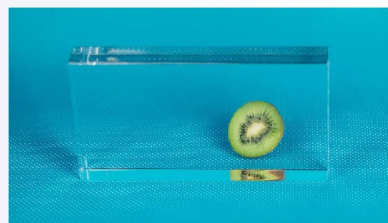
à froid liaison entre les chaînes → mobilité réduite → rigidité → comportement solide

Et c'est comme ça qu'on parle de thermoplastique, il retrouve le comportement d'avant la chauffe, ce comportement est dit réversible.

Selon l'arrangement des thermoplastiques, ils sont :



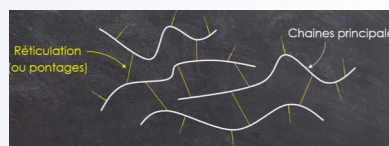
Le polyméthacrylate de méthyle, que l'on nomme aussi PMMA, est plus connu sous deux de ses noms commerciaux : Plexiglas et Altuglas



## Fondamental

### Les thermodurcissables

Dans un thermodurcissable les chaînes polymères sont liées entre elles par d'autres chaînes plus courte qu'on appelle des réticulations ou pontages et donc par des liaisons fortes ce qui empêche les chaînes de glisser les unes par rapport aux autres.



En conséquence, contrairement aux thermoplastiques les thermodurcissables sont infusibles car malgré la chaleur, les chaînes ne peuvent pas glisser. A travers la réticulation, les polymères durcissent.

Si on atteint une température suffisante pour rompre les liaisons, tous les thermodurcissables qui se dégradent.

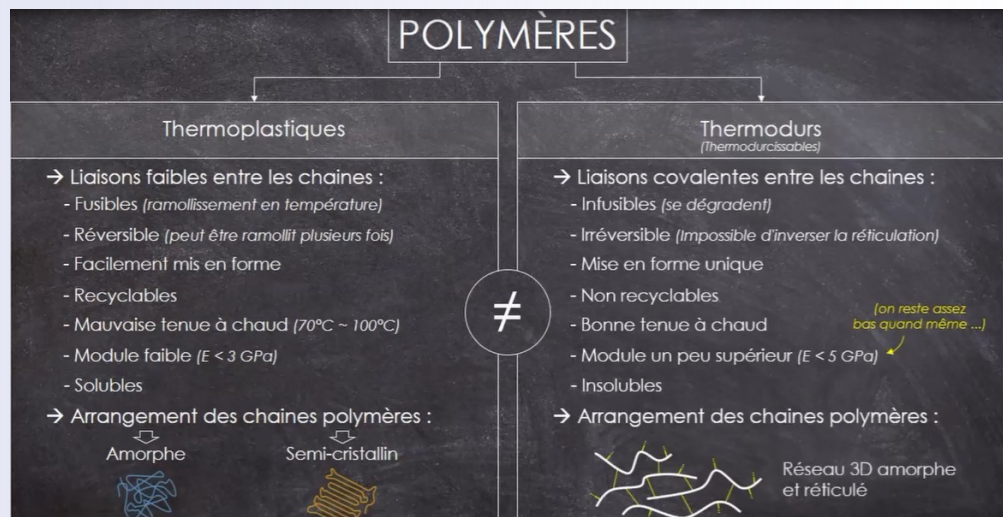
Pour former des pièces en matériaux thermodurcissables, on a recours au moulage

par coulée dans lequel la résine liquide est simplement coulée dans un moule et son durcissement survient par action de la chaleur et/ou de réactifs. Le moulage par compression, lui, fait intervenir une pression élevée appliquée à chaud.



Les moules à gâteau en silicone alimentaire sont un exemple commun de produits constitués de polymères thermodurcissables

En résumé :

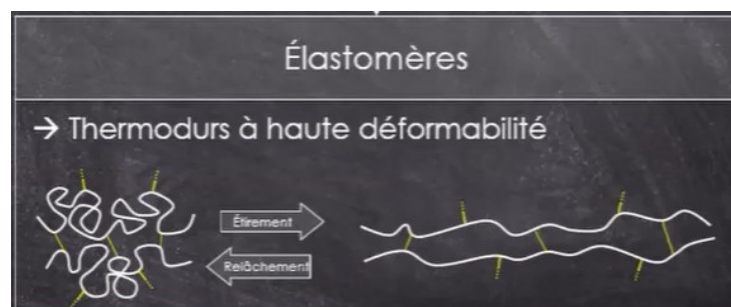


Les élastomères ( caoutchouc )

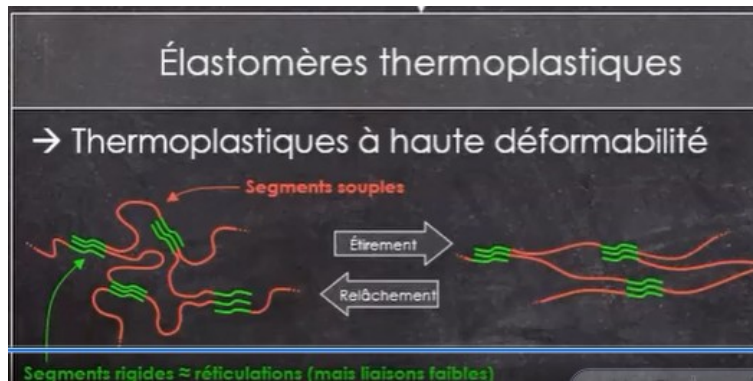
L'élastomère est un thermodurcissable peu réticulé .

Grand allongement à rupture , certains s'allongent jusqu'à 5x leur longueur initiale.

Déjà ramollit à la température d'utilisation dans les zones non réticulées.



L'élastomère est aussi un thermoplastique à segments rigides et souples (réticulations mais liaisons faibles)





# Polymérisation

Définition	11
Réaction de polymérisation	11
Polymérisation par étapes	11
Polymérisation en chaînes	16

## A. Définition

Énoncé

La polymérisation est une réaction chimique, fonction du temps et de la température, transformant un monomère ou un mélange de monomères en polymère.

Elle consiste à ajouter les unes aux autres, plusieurs molécules d'un composé pour obtenir une molécule de masse molaire très élevée.

**La molécule initiale** est le monomère

**Le produit final** est le polymère

Le nombre « **n** » de molécules additionnées est appelé **degré de polymérisation**.

## B. Réaction de polymérisation

Définition

Il existe deux grandes voies de polymérisation : *la polymérisation par étapes* et *la polymérisation en chaîne*.

## C. Polymérisation par étapes

Énoncé

Les monomères sont liés entre eux par étapes pour donner une grande chaîne de molécule.

En finale, on aura seulement des liaisons covalentes simples.

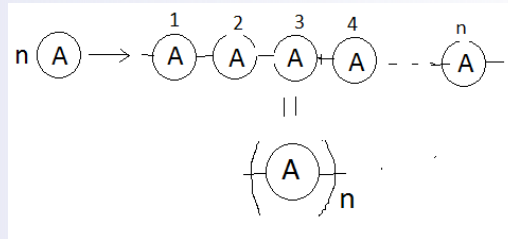
On distingue deux types de polymérisation par étapes : **polyaddition** et **polycondensation**.



## Fondamental

### Polyaddition

Si le monomère est A , les liaisons par étapes des monomères sont les suivantes:

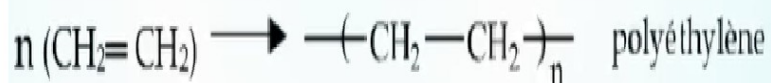


n le nombre des monomères liés par liaison covalente, appelé degré de polymérisation.

Généralement c'est la polymérisation des alcènes

Polymérisation de l'éthylène

Plusieurs molécules d'éthylène s'additionnent entre elles par rupture de la double liaison et on obtient le polyéthylène selon l'équation bilan suivante :



Formule brute : ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> )<sub>n</sub>

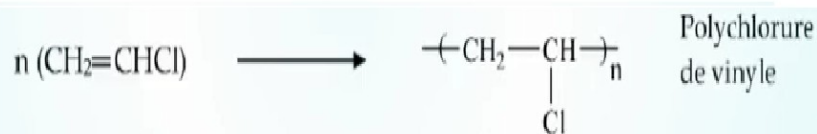
**Usage du polyéthylène PE** ( n > 10<sup>5</sup> ) :

- sachets et sacs d'emballage
- jouets, fûts et casiers
- bouteilles plastiques etc.

### Polymérisation du chlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle ou chloroéthylène (CH<sub>2</sub>= CHCl) se polymérise en polychlorure de vinyle connu sous le nom de PVC.

L'équation bilan pour obtenir le polychlorure de vinyle est la suivante :



Code d'identification :



Usages du polychlorure de vinyle PVC ( n = 850 000 )

- tuyauterie et canalisation

### Polymérisation du styrène

Le styrène ( C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> ) se polymérise pour obtenir de polystyrène

L'équation bilan s'écrit :



Formule brute : (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)<sub>n</sub>

Code d'identification :



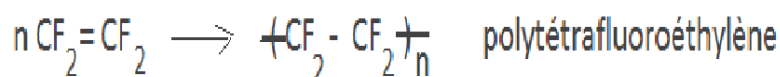
**Usages du polystyrène PS** ( n = 350 000 )

- emballages anti-chocs
- recipients ( pots de yaourt )
- jouets etc....

**Polymérisation du tétrafluoroéthylène** ( CF<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> )

Le tétrafluoroéthylène se polymérise pour donner de polytétrafluoroéthylène connu sous le nom de teflon

L'équation bilan s'écrit :



Formule brute : ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> )<sub>n</sub>

**Usages du polytétrafluoroéthylène PTFE** ( n > 10<sup>5</sup> )

- revêtement antiadhésif des poêles
- Dans le domaine informatique, le PTFE est utilisé comme bases des souris (les patins) pour offrir un mouvement régulier, une glisse améliorée
- En chimie, il est utilisé dans de nombreux instruments (surtout des barreaux magnétiques, robinets et autres)

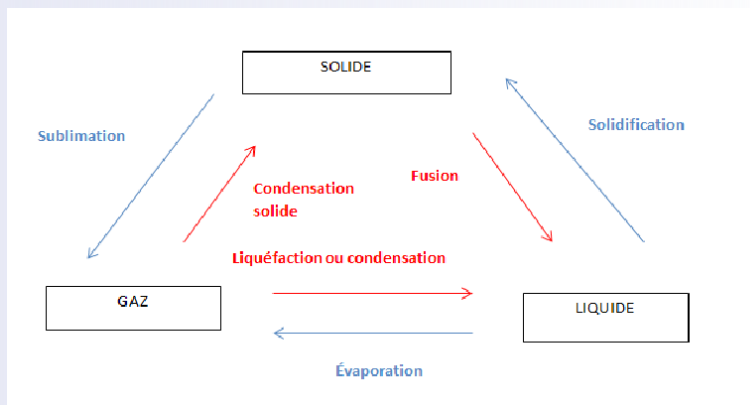


## Fondamental

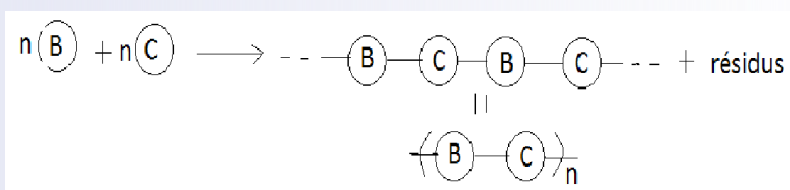
### Polycondensation

La polymérisation est également une polymérisation par étapes. La formation de la macromolécule se fait par réaction de condensation successives à partir de deux monomères différents B et C qui se lient les uns aux autres beaucoup de fois. Ils éliminent au passage des résidus (souvent H<sub>2</sub>O, HCl).

*Rappel* : condensation c'est un phénomène physique de changement d'état de la matière.



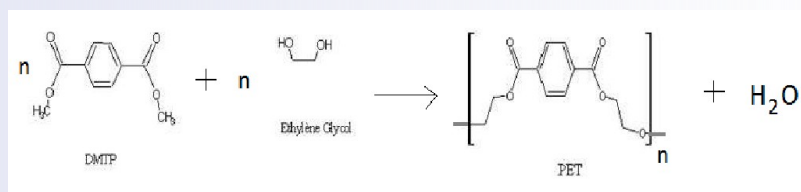
Schématiquement, la polycondensation est la suivante :

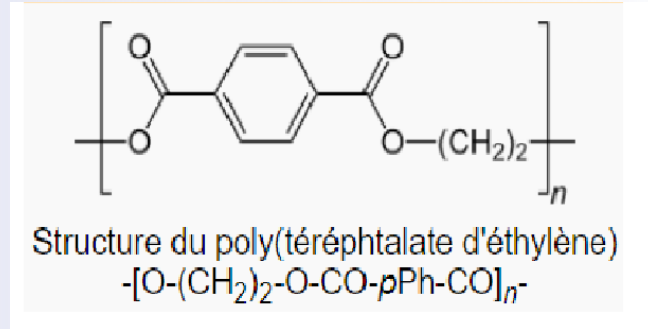


avec « n » le degré de polymérisation.

L'un des polycondensats les plus connus est le PET (PolyÉthylène Théréphtalate) qui fait partie de la famille des polyesters.

Formule Brute de PET : (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>





le code d'identification:

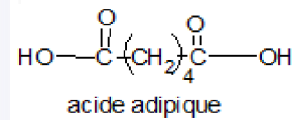


**Utilisations courantes du PET:**

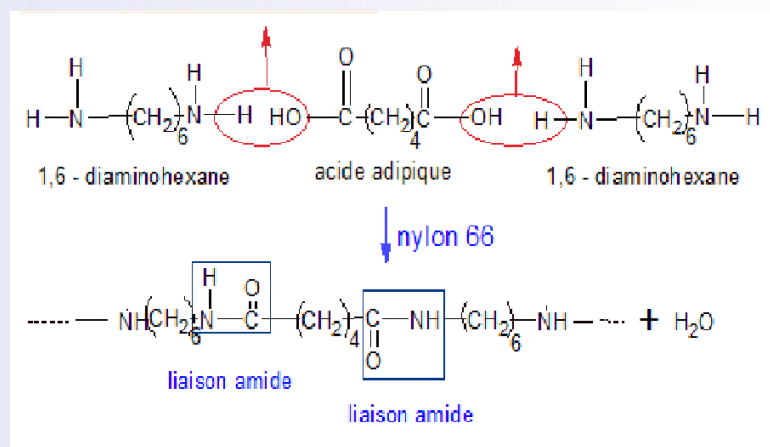
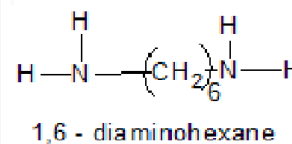
- bouteilles recyclables, bouteilles d'eau, bouteilles de limonade et autres boissons effervescentes
- bon nombre de cartes de format « carte de crédit »
- rembourrage de peluche, de coussins
- fibres textiles dites polaires
- emballages résistant au four.....

Autre exemple : nylon 66 fabriqué à la base d'acide adipique et de 1,6-diaminohexane

monomère B : contenant 6 Carbone, deux groupes fonctionnels acide carboxylique



monomère C : contenant 6 Carbone, un groupe fonctionnel amine



## D. Polymérisation en chaînes

La polymérisation en chaîne résulte de la formation d'un centre actif qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère.

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.
- La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.
- La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Il existe deux groupes de polymérisation en chaîne : **la polymérisation radicalaire** et **la polymérisation ionique**



### Fondamental

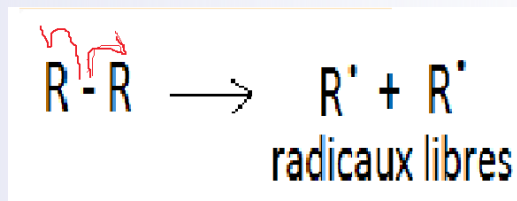
La polymérisation radicalaire

On prend l'exemple des monomères vinyliques.

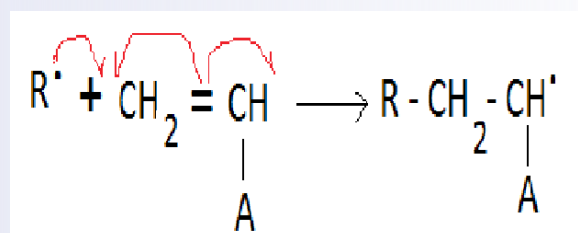
- **Amorçage du premier centre actif**

C'est la réaction par laquelle sont formés les radicaux libres  $R\bullet$ . Ces radicaux sont produits soit par action de la chaleur, soit par action de rayonnements divers (UV,  $\gamma$ ) à partir du monomère lui-même ou d'un amorceur (initiateur). Ils sont produits par rupture homolytique de liaisons covalentes.

Décomposition ou rupture homolytique de l'amorceur

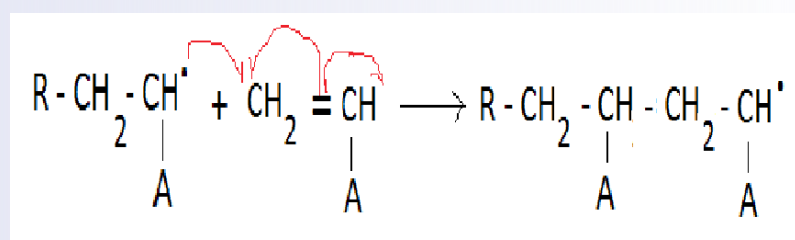


Réaction d'amorçage avec transfert du centre actif sur le monomère vinylique



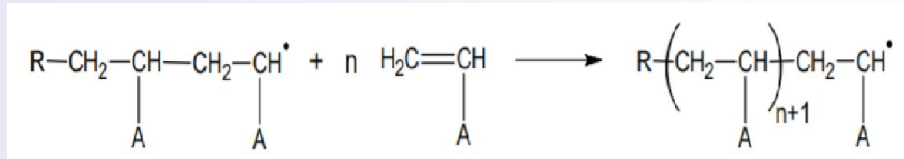
on obtient un radical libre de monomère vinylique.

- **Propagation**



l'action du radical sur une autre molécule produit encore un radical libre. Ce radical libre rencontre une molécule pour former à nouveau un radical libre. Et ça continue la réaction en chaîne qui se produit en centaines et de milliers de fois.

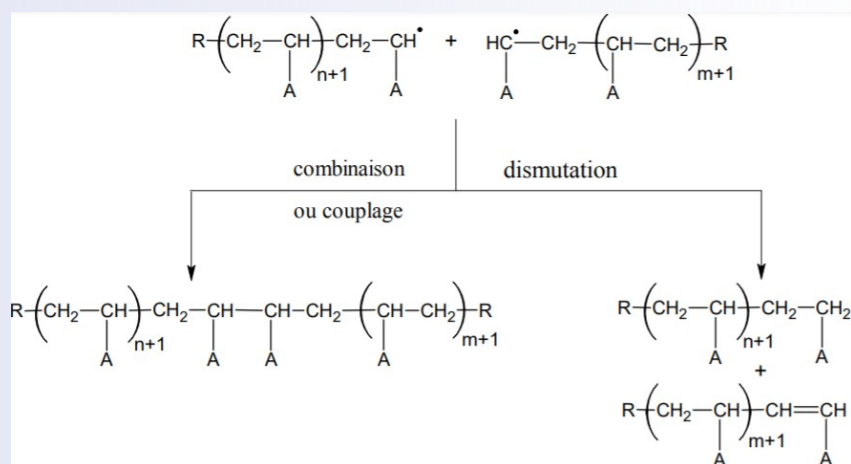
En résumé :



Qu'est-ce qui fait finalement que la réaction en chaîne s'arrête ?

Il y a une probabilité faible et non nulle que les radicaux libres se rencontrent entre eux, ce qui explique pourquoi la réaction en chaîne prend fin.

- **Terminaison ou rupture**



**Utilisation courante :**

- matériau composites
- bioplastique
- colle polyester
- peinture
- lubrifiants



## Fondamental

### Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une réaction en chaîne dans laquelle les centres actifs sont des ions libres ou des paires d'ions.

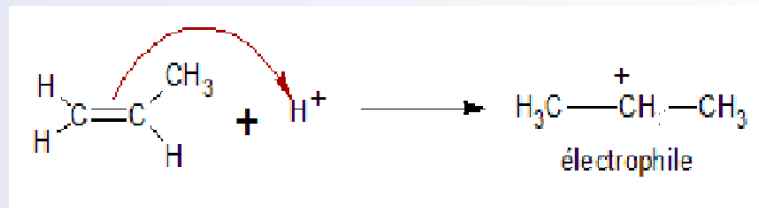
Habituellement les ions sont situés sur les extrémités des chaînes en croissance mais quelquefois les ions peuvent être situés sur les monomères.

Prenons l'exemple des monomères alcènes

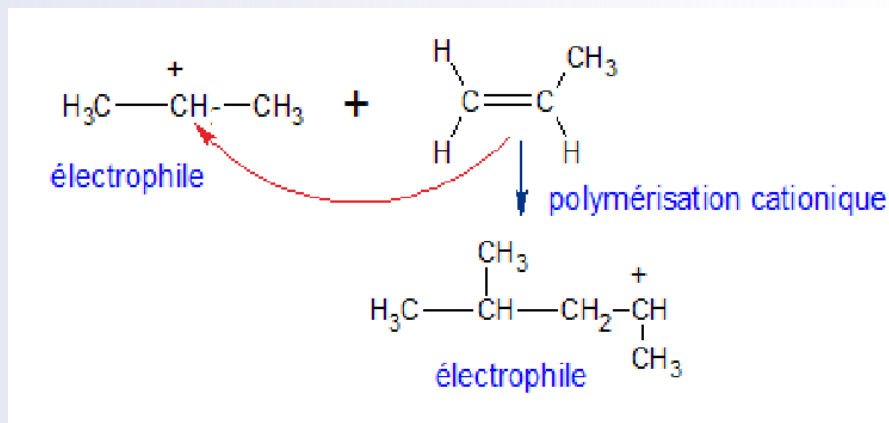
- **Amorçage du premier centre actif**

Cette réaction aura lieu avec les espèces chimiques riches en électrons appelées nucléophiles ou celles qui sont pauvres en électrons appelées électrophiles.

L'amorceur utilisé ici est l'acide autrement dit les électrophiles  $H^+$ .

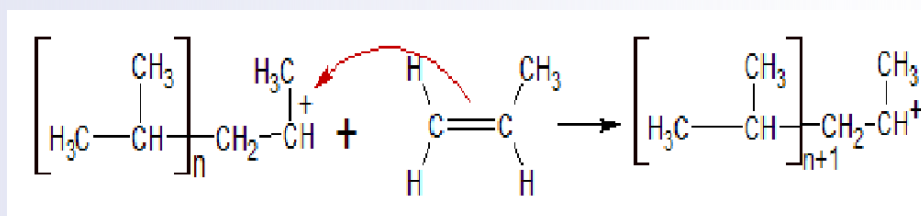


- **Propagation**



l'action de l'électrophile sur une autre molécule produit encore un électrophile. Et ça se propage en une réaction en chaîne jusqu'à obtenir des milliers de carbocations.

En général :

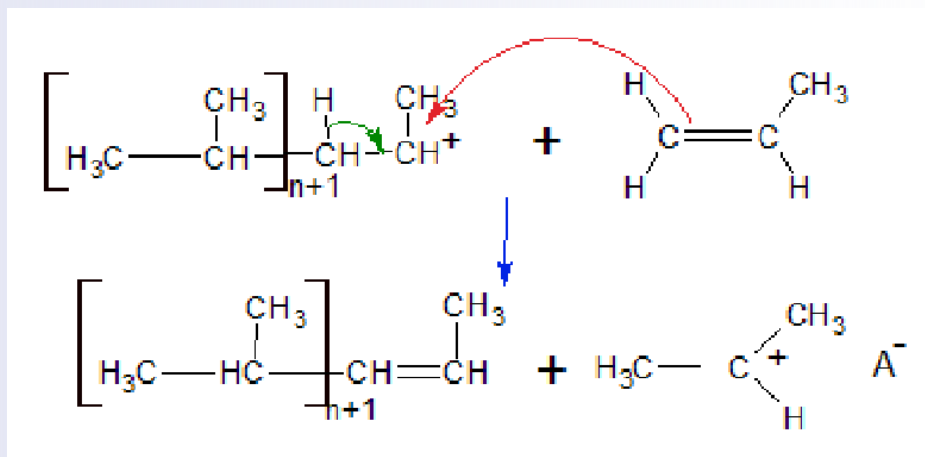


Comme la réaction radicalaire, cette propagation prend fin quand les électrophiles se rencontrent avec des nucléophiles et il y a transfert de chaîne.

- **Terminaison**

Transfert de chaîne





**Utilisation courante :**

- Adhésifs pour les produits d'étanchéité pour protéger les gants
- Gaines de revêtement pour les médicaments