

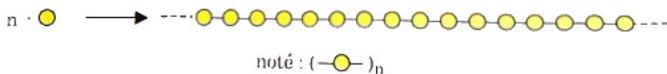
1 Activité expérimentale : synthèse du nylon 6-6

Hotte, gants & lunettes obligatoire pour cette manipulation !

2 Activité documentaire : élaboration & vieillissement des polymères

2.1 Définition

Le terme polymère (du grec polus « nombreux, plusieurs » et mēros, « unité, partie») regroupe tout matériau constitué de très grandes molécules formées par la répétition souvent monotone de nombreuses petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères.



Représentation symbolique d'un polymère.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants : les végétaux fabriquent de la cellulose, polymère constitué d'un très grand nombre d'unités glucose ; les protéines sont aussi des macromolécules, obtenues par l'assemblage d'acides aminés.

On caractérise un polymère en indiquant le nombre moyen n de monomères par macromolécule. Ce nombre s'appelle le degré de polymérisation. Il est déterminé par le rapport entre la masse molaire moyenne du polymère M_p et la masse molaire du monomère M_m :

$$n = \frac{M_p}{M_m}$$

Le nombre précis de molécules de monomères incorporées dans une molécule de polymère n'est pas très important, dès lors que les valeurs de n sont très élevées. La synthèse des polymères aboutit en général à une macromolécule caractérisée par une fourchette de valeurs de n . Ainsi, il y a peu de différence entre deux polymères constitués, l'un de 5000 l'autre de 5100 monomères. C'est parce qu'il s'agit d'un mélange de molécules de taille différente que les polymères n'ont pas de point de fusion net, mais se ramollissent sur une fourchette de température. Ceci n'est valable que pour les thermoplastiques (voir plus loin).

2.2 Classification

Différentes classifications sont en vigueur basées sur la structure des polymères, sur leur composition chi-

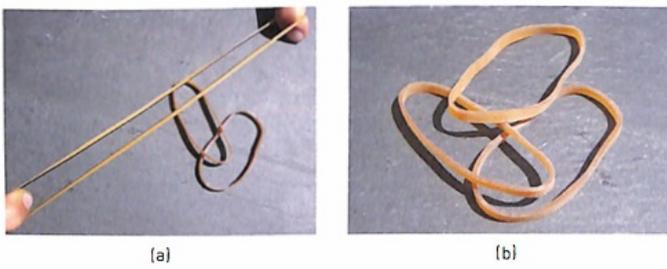
mique, sur leurs propriétés physiques, sur leurs propriétés rhéologiques (comportement qui lie la déformation à la contrainte et à l'étiement), sur leur comportement à la chaleur ou sur la nature des réactions chimiques qui conduisent à leur synthèse. Ces diverses classifications se recoupent fréquemment. Celles basées sur la structure du matériau sont présentées à la section traitant de la structure moléculaire.

Matières plastiques et élastomères

Cette distinction nous renseigne sur le comportement des polymères soumis à des contraintes de déformation ou d'étirement.

À l'origine, le terme plastique (du grec plastikos « qui peut être modelé ») était utilisé pour désigner une matière que l'on peut modeler. Par la suite, il a désigné un matériau relativement mou qui se situe dans un état intermédiaire entre l'état solide rigide et celui de liquide fluide. Aujourd'hui, on considère les matières plastiques comme des polymères organiques de synthèse. On les connaît le plus souvent sous leur nom commercial ou leur abréviation comme : PVC, nylon, PET, téflon, plexiglass, etc. Ils se caractérisent par des propriétés physiques qui peuvent être très différentes d'un polymère à l'autre. Leur caractéristique commune est leur capacité à être modelé.

Les élastomères sont souvent considérés comme une famille à part de polymères de synthèse. Les élastomères ont la faculté de reprendre leur forme initiale après étirement alors que les matières plastiques conservent une déformation imposée. C'est ce pouvoir de rappel élastique caractéristique des élastomères qui permet aux « balles magiques » de rebondir presque aussi haut que leur point de chute. Les bracelets en caoutchouc sont même appelés simplement des élastiques parce qu'on peut les étirer de plusieurs fois leur longueur et qu'ensuite, ils reviennent à leur état initial. Cette caractéristique découle de la structure moléculaire du polymère.



Les bracelets en caoutchouc peuvent être (a) fortement étirés, tout en (b) reprenant leurs formes initiales.

Thermoplastiques et thermodurcissables

Cette classification est la plus utilisée par les mouleurs. Elle renseigne sur le comportement des polymères face à la chaleur et sur leur capacité à être recyclés. Elle permet, par exemple, de savoir si un polymère peut être moulé à basse température et de prévoir s'il peut être recyclé.

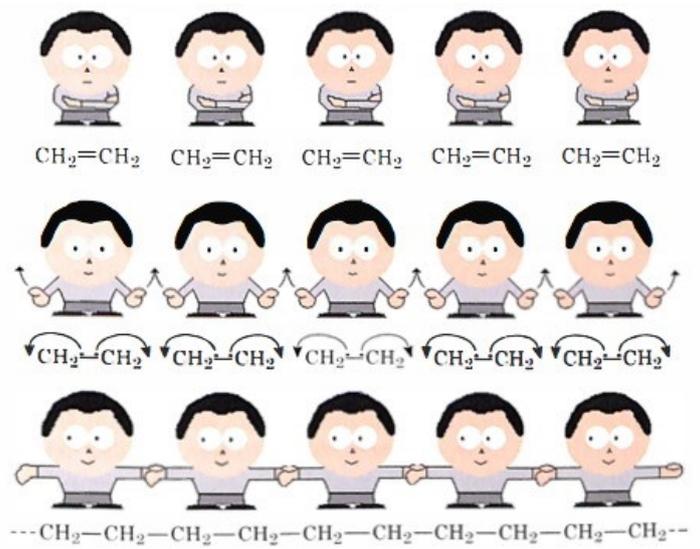
On appelle thermoplastique un polymère qui, lorsqu'il est chauffé, se ramollit alors que s'il est refroidi, il durcit. L'opération pouvant se répéter, la plasticité du polymère est inversible. Comme les thermoplastiques sont façonnables à la chaleur, ils présentent l'avantage d'être récupérables et réutilisables. Ce comportement est directement lié à la structure du polymère et au fait que le chauffage ne provoque pas de modification chimique du polymère.

À contrario l'augmentation de température d'un polymère thermodurcissable favorise la réticulation (création de liaisons) entre les chaînes, ce qui a pour effet de rigidifier le matériau. La chaleur rend le polymère plus dur. Ce durcissement est irréversible. Ainsi, une fois la forme acquise, le thermodurcissable n'est plus modelable, sa transformation est définitive. La polymérisation doit donc être directement réalisée dans le moule. S'il est à nouveau chauffé, le polymère thermodurcissable va conserver sa rigidité jusqu'à sa décomposition.

Polymères à croissance en chaîne, d'addition et de condensation

Cette classification intéresse avant tout le chimiste. Elle renseigne sur le type de réaction chimique qui a lieu au cours de la formation du polymère. On en distingue trois :

Tous les polymères à croissance en chaîne sont obtenus à partir de monomères insaturés. La réaction de polymérisation a lieu par l'ouverture de doubles liaisons carbone-carbone et réarrangement. On peut modéliser cette réaction par la représentation de personnages placés les uns à côté des autres : bras croisés (forme monomère) puis ouvrant les bras pour se donner la main (polymérisation) et finalement liés les uns aux autres (polymère ou macromolécule) :



Représentation imagée du mécanisme de polymérisation à croissance de chaîne.

La macromolécule correspond ainsi à un enchaînement successif et répété de monomères. C'est le cas de la majeure partie des polymères.

Les polymères d'addition sont obtenus à partir de monomères différents, généralement deux, porteurs de fonctions chimiques à chacune de leur extrémité. La polymérisation appelée dans ce cas polyaddition se fait par réaction entre les groupes fonctionnels des deux monomères et conduit à la création d'une nouvelle fonction qui les lie. La macromolécule correspond ainsi à un enchaînement successif (ordonné ou non) et répété de deux monomères distincts.

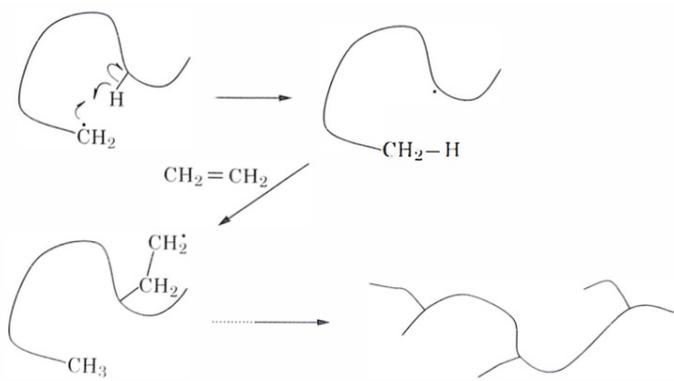
Les polymères de condensation diffèrent de ceux d'addition par le fait que la réaction entre les groupes fonctionnels des deux monomères différents a lieu avec la perte d'une petite molécule, généralement de l'eau H_2O ou une molécule de chlorure d'hydrogène HCl . Cette réaction de polymérisation s'appelle la polycondensation.

2.3 Structure moléculaires

Le comportement des polymères à l'étirement ou à la chaleur est directement lié à l'organisation des macromolécules entre elles. Connaître la structure moléculaire du matériau permet ainsi de prévoir et de comprendre ses propriétés rhéologiques. C'est un paramètre important pour le plasturgiste qui doit choisir le bon polymère pour fabriquer un objet aux propriétés désirées.

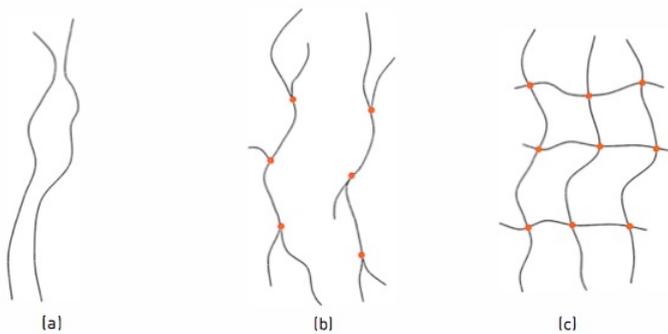
Structure linéaire, ramifiée ou réticulée

Au cours de la polymérisation, il peut arriver qu'une chaîne carbonée en croissance réagisse avec elle-même. Il se crée alors des ramifications :



Mécanisme réactionnel montrant la création d'une ramification par rupture d'une double liaison C=C.

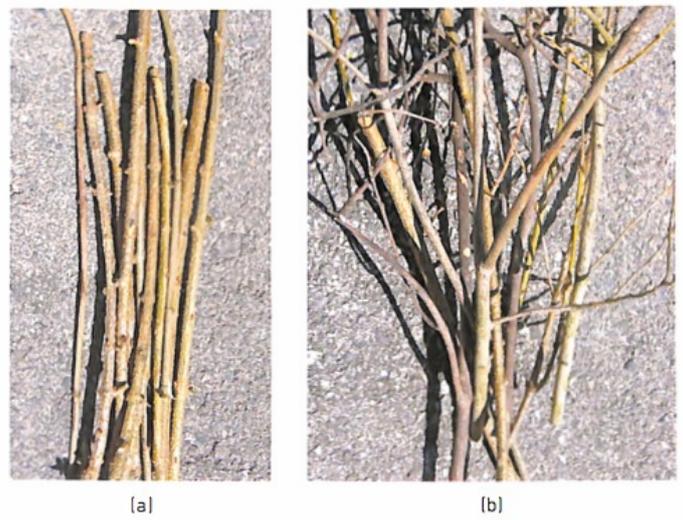
Celles-ci peuvent être courtes (moins de 6 atomes) ou longues (presque la taille de la macromolécule). Elles modifient les propriétés du polymère. Selon les conditions expérimentales de synthèse, les polymères peuvent être de structure linéaire, ramifiée ou encore réticulée :



Types de structures de polymères : (a) linéaire; (b) ramifiée; (c) réticulée.

Les deux premières structures correspondent aux polymères thermoplastiques alors que la dernière est celle des thermodurcissables. La réticulation diffère de la ramification car elle associe les longues chaînes entre elles.

Exemple : Le polyéthylène est un polymère qui peut se présenter sous une forme plus ou moins dense. Le polyéthylène haute densité, PEhd, est un thermoplastique fait de chaînes linéaires tandis que le PEbd (PE basse densité) est constitué de chaînes ramifiées. Les ramifications entraînent une diminution de la densité et sont responsables de la différence de propriétés du matériau. On pourrait comparer l'assemblage des chaînes dans la macromolécule à un tas de baguettes en bois pour le PEhd et à un tas de branchages pour le PEbd. Avec un nombre équivalent de baguettes, le tas de branchage est plus volumineux !



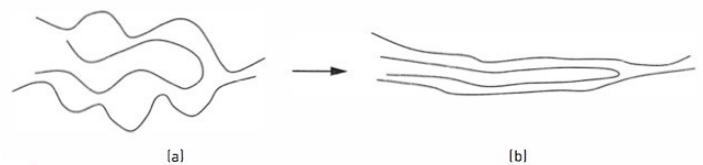
(a)

(b)

On peut comparer les thermoplastiques : (a) linéaires à un tas de baguettes; (b) ramifiés à un tas de branchages. Le premier est plus compact que le second.

Structure et propriétés des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères présentant une structure linéaire ou ramifiée. Ils ont la faculté de se ramollir à la chaleur. En effet leurs chaînes n'étant pas liées entre elles par des liaisons covalentes, elles peuvent facilement glisser les unes sur les autres :



(a)

(b)

Schéma d'un thermoplastique ou caoutchouc non encore réticulé : (a) au repos; (b) ramolli par chauffage et soumis à une traction.

En l'absence de moule, le matériau prend une forme aléatoire et la conserve une fois refroidi :



(a)

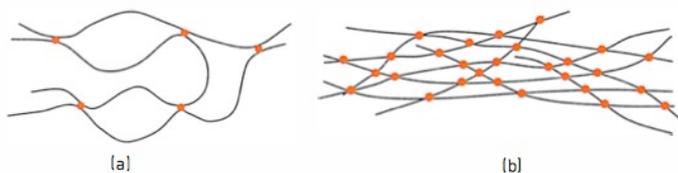
(b)

Une barquette en thermoplastique : (a) après moulage et avant passage au lave-vaisselle; (b) après passage au lave-vaisselle la barquette a été ramollie par la chaleur et s'est déformée.

Placé dans un moule, le matériau polymère adoptera sa forme. Le ramollissement et le changement de forme peuvent être réalisés à plusieurs reprises. C'est ce qui rend les thermoplastiques réutilisables et donc récupérables. La mise en forme d'un thermoplastique se fait à chaud (-180°C-300°C), lorsqu'il est ramolli. La rigidité est ensuite obtenue par refroidissement.

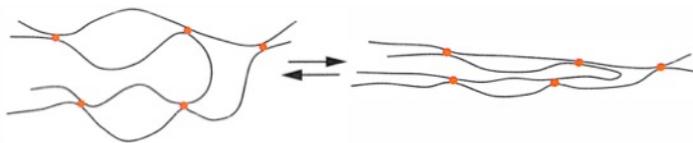
Structure et propriétés des thermodurcissables et des élastomères

Les thermodurcissables et les élastomères ont tous deux une structure réticulée. La réticulation est provoquée par un durcisseur. Elle se fait progressivement au cours du processus de synthèse, par la création de mailles comparables à celles d'un filet de pêcheurs. Plus les liaisons entre les chaînes sont nombreuses, plus le matériau est rigide. La réticulation augmente avec la température. Le polymère durcit donc lorsque l'on accroît la température et cette transformation est irréversible. Si la réticulation n'est pas trop importante, le réseau obtenu est à mailles larges. Le matériau présente alors des propriétés élastiques, on parle d'élastomère. Si la réticulation est plus importante, les mailles sont serrées, le matériau est rigide et le thermodurcissable est appelé duroplaste.



On distingue deux types de réticulations : (a) à mailles larges (structure des élastomères); (b) à mailles serrées (structure des duroplastiques).

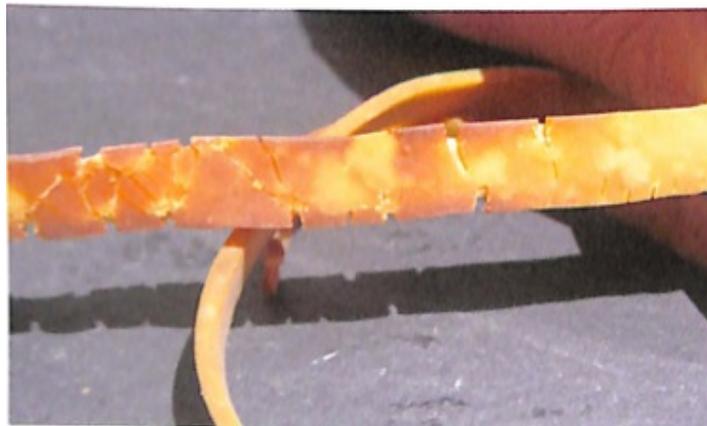
Au repos, les élastomères sont constitués de chaînes repliées et enroulées sur elles-mêmes. Sous l'effet d'une traction, les chaînes se déroulent et l'élastomère s'allonge. Lorsque la traction s'arrête, les chaînes s'enroulent de nouveau et le polymère reprend sa longueur initiale.



Un élastomère est constitué d'un réseau de mailles larges, ce qui permet son étirement.

Si les entrecroisements se présentent à des intervalles moyens de 100 à 1000 liaisons tout au long de la chaîne, les mailles sont suffisamment larges pour permettre au polymère d'être allongé de plusieurs fois sa longueur au repos sans qu'il ne se rompe. Cependant, si la traction est trop élevée, les chaînes se mettent à glisser les unes sur les autres et l'élasticité disparaît.

Quand les élastomères sont soumis à la chaleur, aux UV, la réticulation se poursuit et leur élasticité diminue. De plus les chaînes se rompent. C'est pourquoi, quand un élastomère a « vieilli », il devient cassant. On peut l'observer avec les vieux bracelets en caoutchouc :

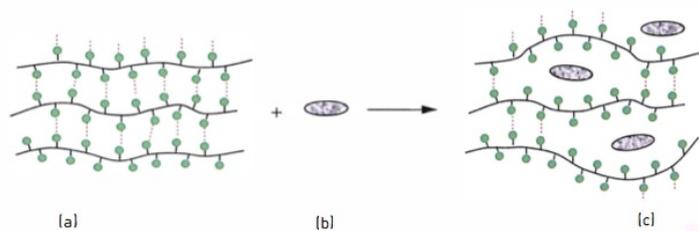


Un bracelet en caoutchouc qui a « vieilli » perd son élasticité et devient cassant.

La mise en forme des polymères thermodurcissables est effectuée avant que la réticulation ne soit terminée. Les chaînes du polymère ne sont pas encore toutes reliées entre elles et il est encore mou. Un chauffage sous pression termine la polymérisation et le polymère durcit complètement. Les mailles des thermodurcissables étant serrées, le réseau ne peut plus être déformé et l'objet a ainsi acquis sa forme définitive.

Structure des thermoplastiques avec plastifiant

Les thermoplastiques se ramollissent à la chaleur, mais ils sont souvent rigides à température ambiante. Or pour la fabrication et l'usage de tuyaux ou gaines de fils électriques par exemple, il peut être nécessaire d'avoir un matériau qui reste mou à basse température. Cette flexibilité peut être obtenue par ajout de plastifiants, composés appartenant généralement à la famille des esters. Un plastifiant est un solvant lourd qui, en s'insérant entre les chaînes, détruit partiellement les interactions entre celles-ci et les rend ainsi plus libres. La rigidité du polymère diminue avec l'augmentation de la concentration en plastifiant. C'est de cette manière que le PVC, thermoplaste rigide, est transformé en élastomère thermoplastique, le PVC mou.



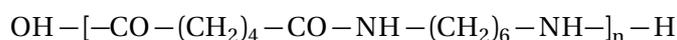
(a) Polymère thermoplastique rigide auquel on incorpore (b) un plastifiant; (c) polymère plastifié.

3 Sujet de bac : le nylon

3.1 Situation problème

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux États-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263°C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le Nylon-6,6 est produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque. Le polymère a pour formule :



Au laboratoire, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un bécher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5 % en masse dans le dichlorométhane. Le long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphthaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

3.2 Questions

1. Polymère et monomère

1.1. Recopier la formule du Nylon-6,6 et entourer le groupe amide.

- 1.2. Donner la formule semi-développée du monomère hexane-1,6-diamine.
- 1.3. Dans le texte, on lit « avec élimination de petites molécules ». Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque) ?
- 1.4. Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n très grand). Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie.
- 1.4.1. Rappeler le principe de la chromatographie.
- 1.4.2. Calculer la masse molaire du monomère (formule trouvée à la question 1.2).
- 1.4.3. Lors d'une synthèse, on obtient du nylon 6-6 avec une masse molaire égale à $1,2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le polymère. Calculer dans ces conditions le degré n de polymérisation.

2. Synthèse du nylon

- 2.1. À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.
- 2.2. Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.
- 2.3. Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?
- 2.4. Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?
- 2.5. La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?
- 2.6. Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?

4 Exercices pour la séance n° 26

26.1 N° 3 p. 161 : la colle

26.2 N° 2 p. 179 : textiles innovants

5 Correction des exercices de la séance n° 24

Préliminaire : mots à compléter dans la section 2 « Émulsions », dans l'ordre :

Émulsions; non miscible; deux phases; polaire; lipides; tensioactif; chaîne carbonée; polaires; affinité (sous la section 2.3, colonne de droite); micelles; émulsion; olive; carboxylate longs; doux; dur; antinomiques; lipophile; hydrophobe; hydrophile; lipophile; micelles; dures; du calcaire.

Et 3 « Quels sont les différents traitements de l'eau ? », dans l'ordre :

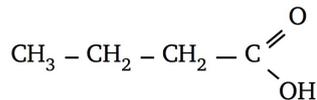
Filtration; désinfection; dureté; calcaires; douces; douce; dure; tensioactifs; distillation; osmose inverse; filtration; osmose; inverser; coûteuse; polluante.

24.2 ER n° 1 p. 158 : liposomes et niosomes

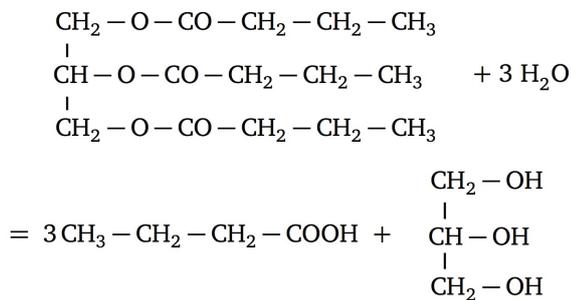
Exercice corrigé dans le livre.

24.3 La butyrique

1. Formule semi-développée de l'acide butanoïque :



2. a.

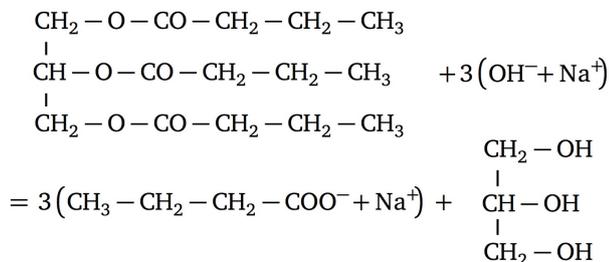


b. Il s'agit d'une hydrolyse d'un triester.

c. Cette réaction est lente & limitée.

3. a. Il s'agit d'une hydrolyse basique ou saponification.

b.



Les produits obtenus sont l'ion butanoate, l'ion sodium et le glycérol (propan-1,2,3-triol).

4. a. La formule semi-développée du savon est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COONa}_{(s)}$. Il s'agit d'un solide soluble dans l'eau, pour former un ion carboxylate long $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-_{(aq)}$ et l'ion sodium $\text{Na}^+_{(aq)}$.

b. La butyrique est le réactif limitant, en quantités :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{30,2}{15 \times 12 + 26 \times 1 + 6 \times 16}$$

$$\Rightarrow n_b = 0,100 \text{ mol}$$

La quantité de savon obtenue est :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{23,7}{4 \times 12 + 7 \times 1 + 2 \times 16 + 23}$$

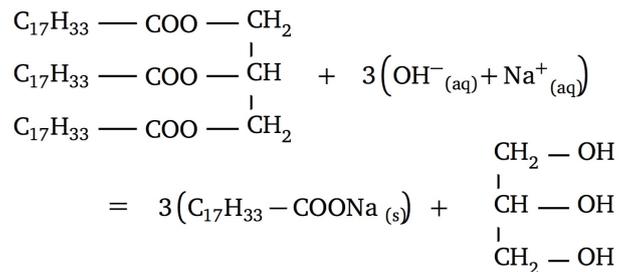
$$\Rightarrow n_s = 0,216 \text{ mol}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{n_s}{3x_{\max}} = \frac{0,216}{3 \times 0,100} = 71,8\%$$

24.4 Saponification de l'oléine

Équation bilan de la réaction de saponification :



Quantité de matière d'oléine :

$$n_{ol} = \frac{m_{ol}}{M(ol)} = \frac{25,0}{884} = 28,3 \text{ mmol}$$

L'oléine est le réactif limitant, la soude étant en excès; $x_{\max} = 28,3 \text{ mmol}$ et donc, d'après les coefficients stœchiométriques :

$$\begin{cases} n_{\text{savon}} = 3x_{\max} = 84,9 \text{ mmol} \\ n_{\text{glycérol}} = x_{\max} = 28,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

Les masses molaires du savon et du glycérol sont :

$$\begin{cases} M_{\text{savon}} = 18 \times 12 + 2 \times 16 + 33 \times 1 + 23 = 304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ M_{\text{glycérol}} = 3 \times 12 + 3 \times 16 + 8 \times 16 = 212 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

On en déduit les masses de savon et de glycérol demandées :

$$\begin{cases} m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} M_{\text{savon}} = 25,8 \text{ g} \\ m_{\text{glycérol}} = n_{\text{glycérol}} M_{\text{glycérol}} = 6,00 \text{ g} \end{cases}$$