

# CHIMIE MACROMOLECULAIRE

**Responsable de l'UE**

Olivia Giani,  
[olivia.giani@umontpellier.fr](mailto:olivia.giani@umontpellier.fr)

**Equipe Pédagogique**

Olivia Giani (CM)  
Sylvain Catrouillet et Olivia Giani (TD)

**TP :**

TP à la Halle Balard Bat F RDC ds le cadre du module HAC 508C  
encadrés par Drs. O. Giani, S. Catrouillet et S. Clément  
Compte rendus de TP à rendre par binôme, non informatisé

**Contrôle des connaissances :** CC sous forme QCMs (15% de la note) et  
Examen terminal 2H (75% de la note)

# CHIMIE MACROMOLECULAIRE

## CARACTERISATION

En solution :

- ✓ Masse Molaire
- ✓ Paramètre d'interaction
- ✓ Volume exclu

## SYNTHESE

- ✓ Polymérisation en chaîne
- ✓ Polymérisation par étapes

# PROGRAMME détaillé

## Généralités

Définition d'un polymère  
Différents types de macromolécules  
Notion de stéréorégularité

## Définition des masses molaires moyennes, en nombre et en poids.

## Approche thermodynamique des solutions macromoléculaires

Paramètre d'interaction  $\chi_{1,2}$  polymère-solvant  
Caractérisation des solutions diluées de polymères  
Notion de volume exclu et de température  $\theta$ .

## Caractérisation de polymères

Fractionnement  
Détermination des masses molaires moyennes en nombre par osmométrie  
Chromatographie d'exclusion stérique  
Masse molaire moyenne viscosimétrique et viscosimétrie

## Généralités relatives à la synthèses des polymères

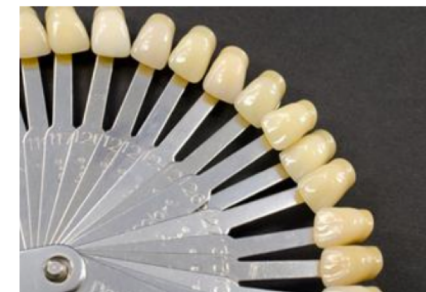
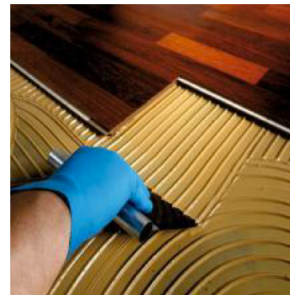
### Polymérisation en chaine :

Polymérisation et copolymérisation radicalaires

### Polymérisation par étapes :

Polycondensation bi fonctionnelle

3 grandes classe de matériaux : métaux , céramiques et **polymères**



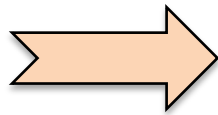
# Chapitre 1

## GENERALITES

**Objectifs** : Définition d'un polymère  
Savoir faire la différence entre les différents types de polymères  
Connaître le concept de stéréorégularité des chaînes macromoléculaires

### I – HISTORIQUE ET ASPECTS ECONOMIQUES

Chimie MODERNE



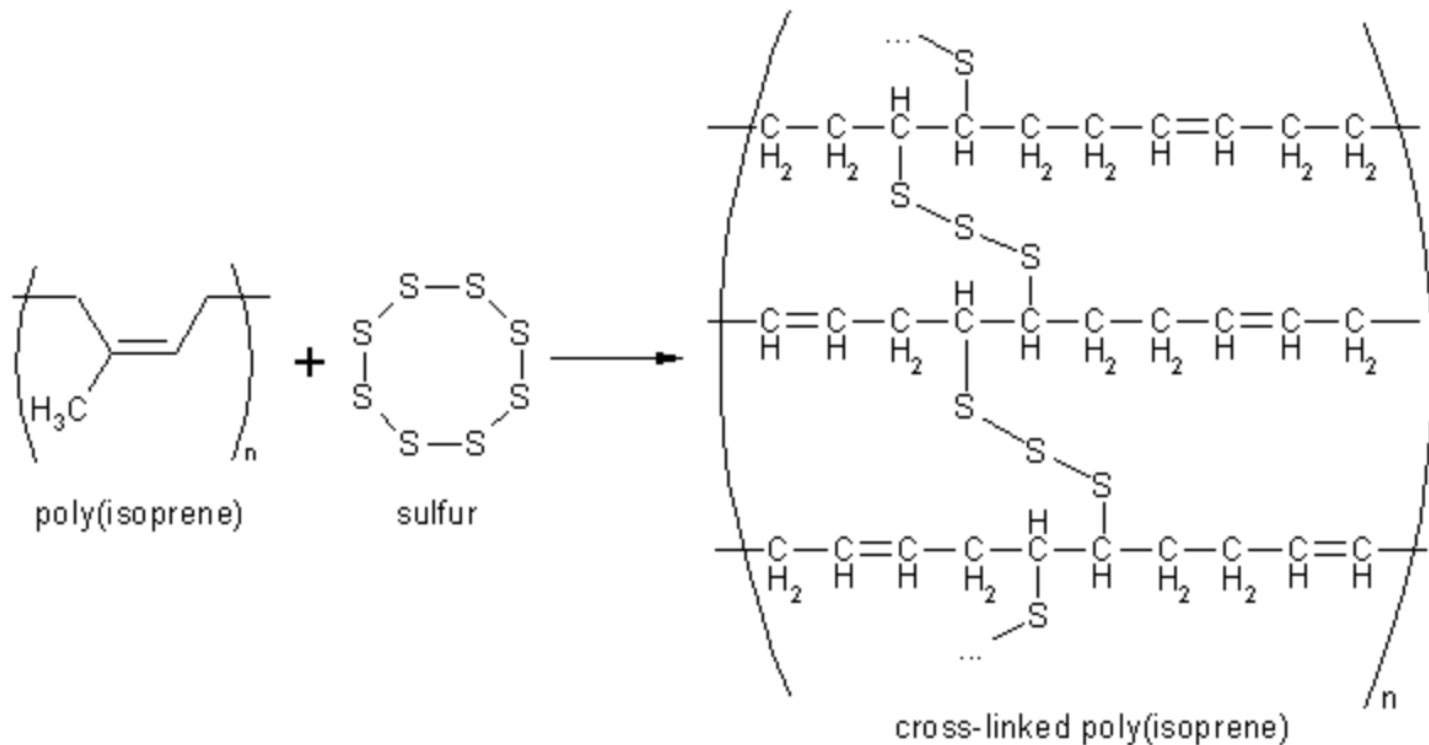
Industrie des matériaux organiques de synthèse

## I-1 HISTORIQUE

1844 : Charles GOODYEAR



Vulcanisation du caoutchouc naturel => Caoutchouc de synthèse



En ↗ la teneur en Soufre => ébonite



1889 : Galathite



1938 CAROTHERS





# Quelques polymères courants

**Macromolécule :**  
enchaînement covalent de motifs monomères

## Monomère

Molécule de base à partir de laquelle la macromolécule est synthétisée

éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\text{-(CH}_2 - \text{CH}_2\text{)}_n$
tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\text{-(CF}_2 - \text{CF}_2\text{)}_n$
propylène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polypropylène (PP) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polychlorure de vinyle (PVC) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
styrène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polystyrène (PS) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
acrylonitrile	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polyacrylonitrile (PAN) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}}$	polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{)}_n$

## I-2 ASPECTS ECONOMIQUES

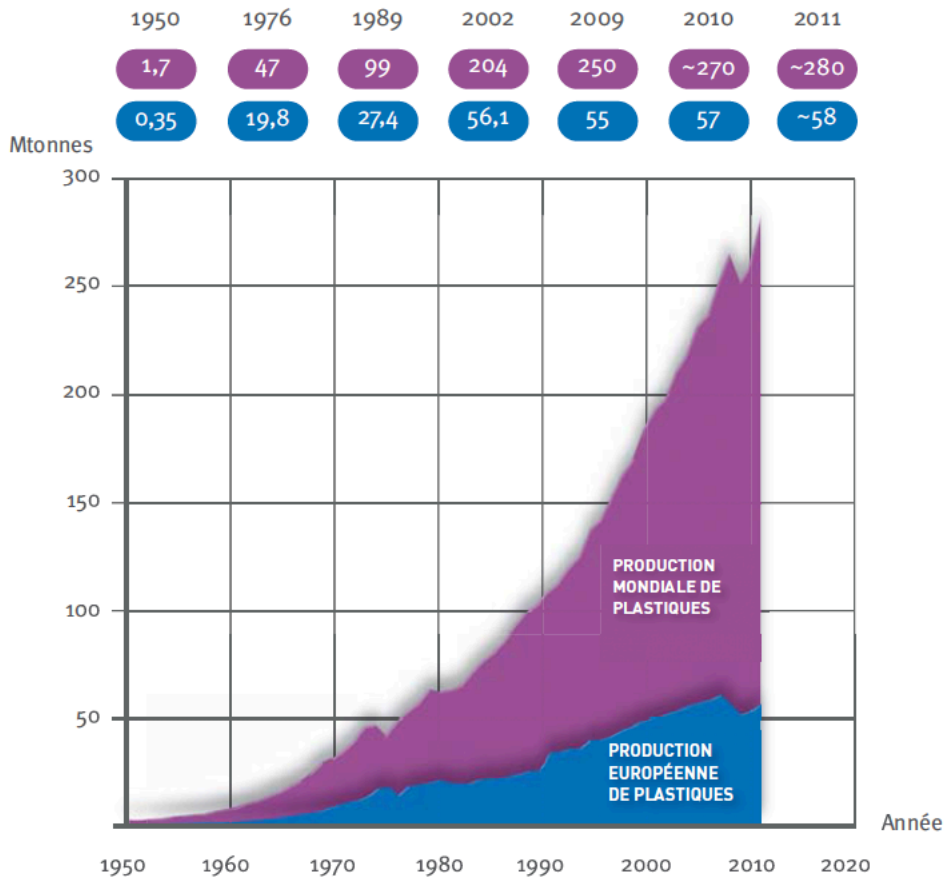


Figure 2 : Production mondiale de plastiques 1950-2011

Comprend les thermoplastiques, polyuréthanes, thermodurcissables, élastomères, adhésifs, enduits et matériaux d'étanchéité et fibres PP. Les PET, PA et fibres polyacryliques ne sont pas compris.

Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

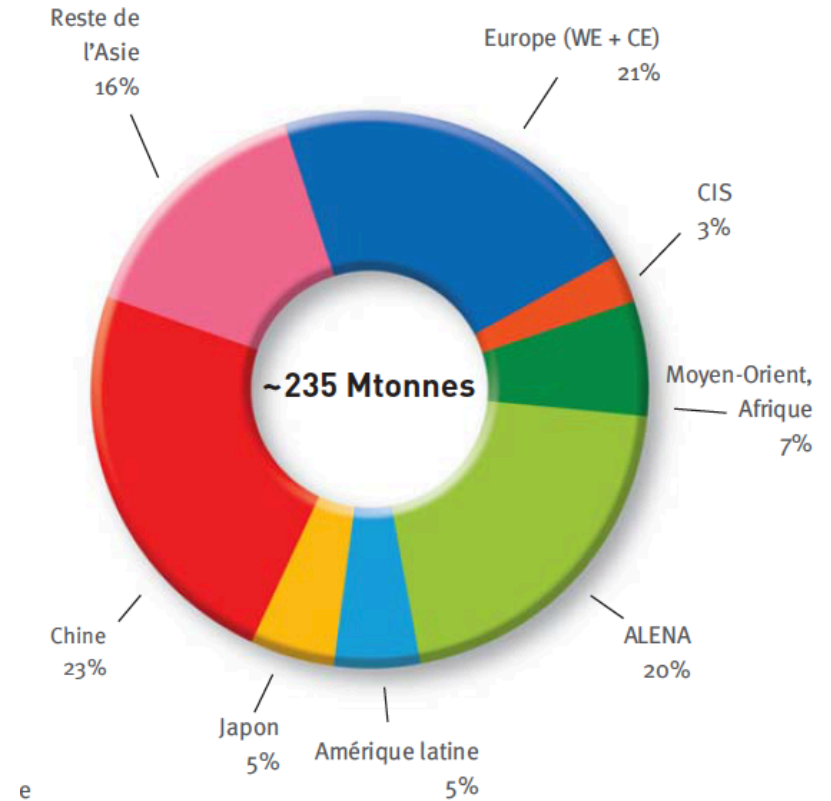


Figure 3 : Production mondiale de matières plastiques en 2011 hors Autres plastiques (~45 Mtonnes)

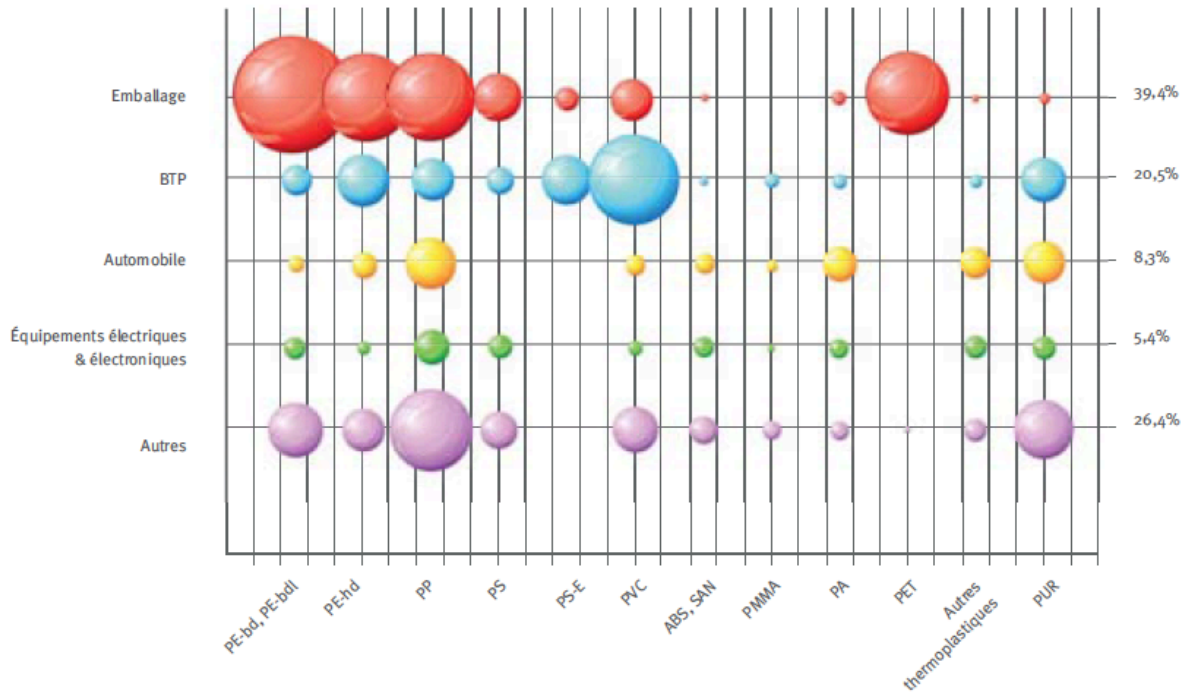


Figure 6 : Demande européenne de plastiques\* par segment et type de résine 2011

Source : PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

\*UE-27+N/CH incl. Autres plastiques (~5,7 Mtonnes)

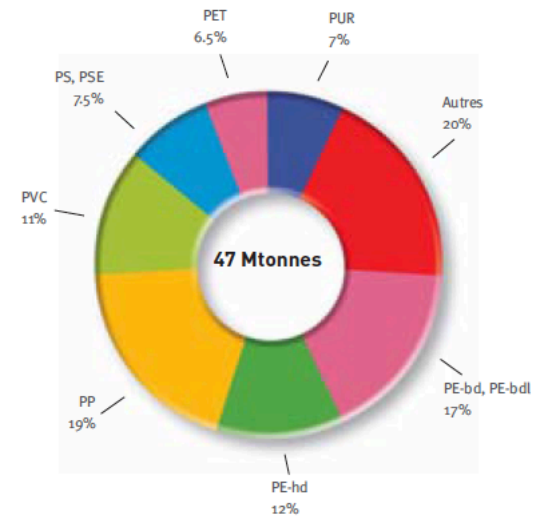


Figure 7 : Demande européenne de plastiques\* par type de résine 2011

Source : PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

\*UE-27+N/CH incl. Autres plastiques (~5,7 Mtonnes)

Nouveau type de polymère : **polymère BIOSOURCÉ**

PROGRESSION DE CE TYPE DE MATÉRIAU DE 30 À 40% PAR AN

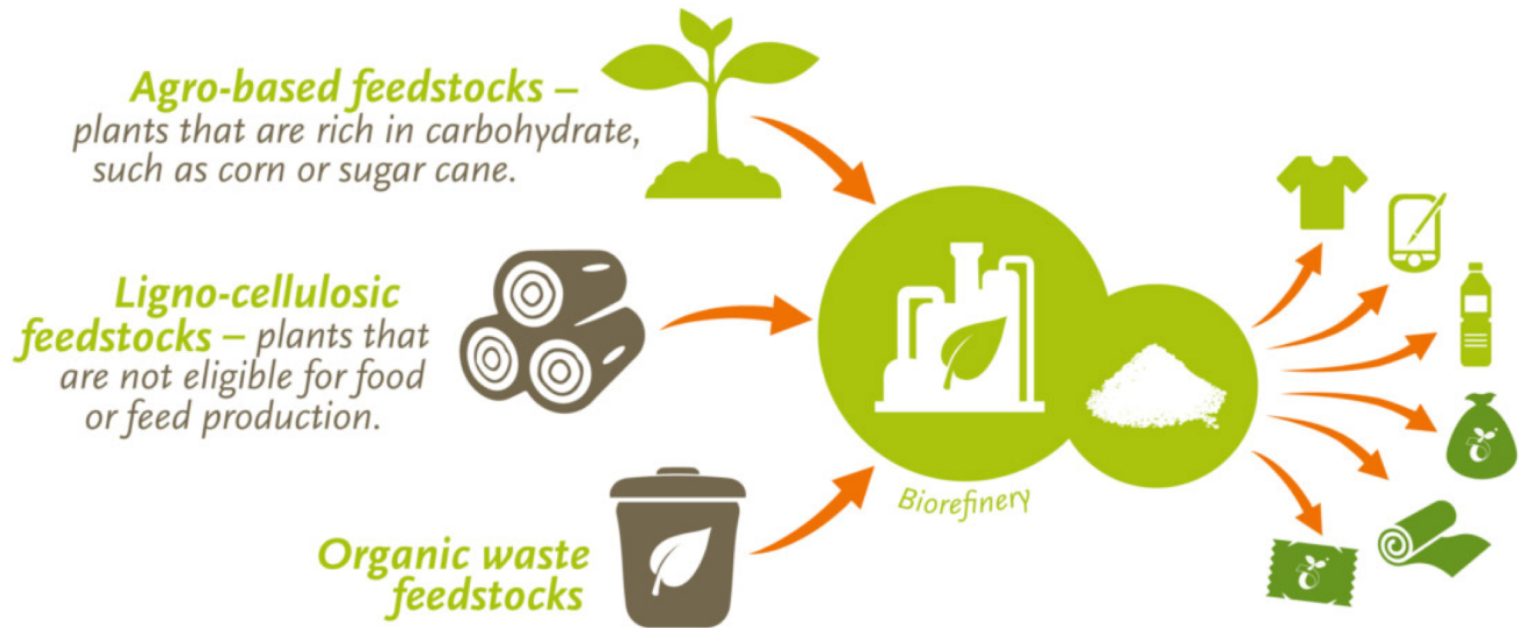
en 2011 -> 1,2 M de tonnes et en 2016 ->5,8 M de tonnes



# Polymères BIOSOURCÉS

## Bio-based polymers

*Bio-based plastics are made from a wide range of renewable **BIO-BASED** feedstocks.*



**Mais qu'est ce qu'un polymère ?**

## II – NOTION DE MACROMOLÉCULE

Pourquoi les polymères ont des propriétés (mécaniques....) importantes ?

### STRUCTURE MACROMOLÉCULAIRE

Polymère  $\Leftarrow$  poly (nombreux) + meros (parts)

Molécule de (très) haute masse molaire, résultant de l'enchaînement covalent d'unités structurales identiques (unités de répétition)

***Polymères naturels*** : caoutchouc naturel, polysaccharides (cellulose, amidon, polypeptides (collagène, gélatine ...))

***Polymères artificiels*** : PS, PE, PVC, téflon.....

## ARCHITECTURE MACROMOLÉCULAIRE

- **Les polymères linéaires** : les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle. Les chaînes sont enchevêtrées.



- **Les polymères ramifiés** : les branchements sur une chaîne linéaire augmentent leur encombrement



- **Les polymères réticulés** : réseau tridimensionnelle de chaînes liées chimiquement entre elles. Le pontage entre les chaînes est covalent



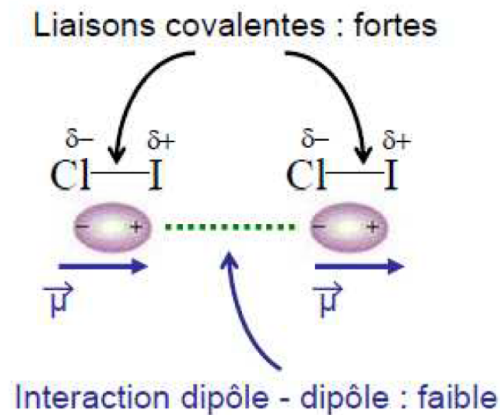
**COHÉSION**

### III – LIAISON INTRAMOLECULAIRES et INTERACTIONS MACROMOLECULAIRES

Forces primaires – liaisons chimiques (> 50 kcal/mol)

Forces secondaires - interactions inter, intramoléculaires (< 40 kcal/mol)

**III-1 Interactions polaires ou de KEESOM** : interactions entre dipôles permanents

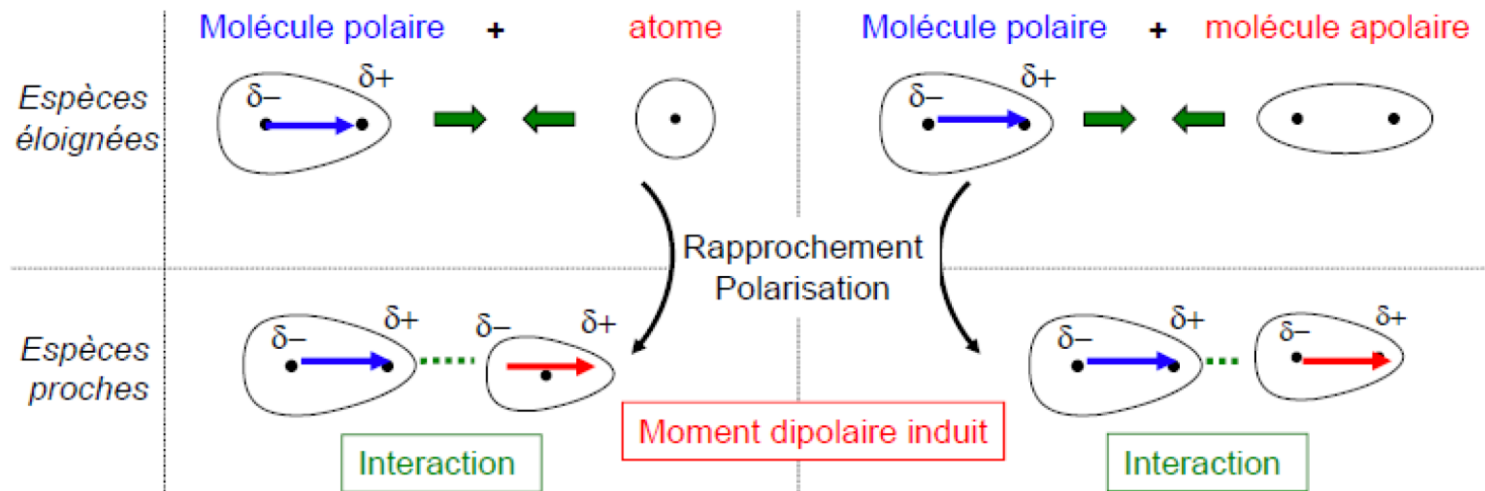


*Interaction d'autant plus forte que moment dipolaire élevé et que température basse*

## Liaisons Hydrogènes

Interaction entre un élément très électronégatif portant un doublet non liant (O, F, N et parfois Cl) et un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif

**III-2 Interactions d'induction ou de DEBYE:** interaction entre dipôle permanent et dipôle induit



*Un dipôle crée un champ électrique qui peut induire la polarisation d'une molécule initialement non-polaire*

**Interaction d'autant plus forte que le moment dipolaire de l'espèce polaire est grand et que la polarisabilité de l'espèce apolaire est importante**



**III-3 Interactions de dispersion ou de LONDON** : interactions entre dipôles induits

Polyéthylène, polypropylène par exemple

### **III-4 Rôle des Interactions**

**C'est la taille des macromolécules qui leur donne leurs propriétés uniques**

L'énergie des liaisons Van der Waals entre deux unités méthylène est d'environ 8 kJ/mol

- Ainsi pour les molécules de CH<sub>4</sub>, les forces intermoléculaires sont de 8 kJ/mol
- Pour l'octane elles sont de 64kJ/mol
- ***Le Polyéthylène avec 1000 unités éthylène (c.à.d. 2000 unités méthylène) présentent des forces intermoléculaires de 2000x8kJ/mol = 16000kJ/mol !!!***

Ce qui est largement suffisant pour faire du PE un solide dont les liaisons covalentes du squelette casseront bien avant d'atteindre sa température d'ébullition

**NB** : Les polymères n'ont pas de température d'ébullition car l'énergie nécessaire pour rendre volatile une chaîne est supérieure à l'énergie des liaisons covalentes du squelette

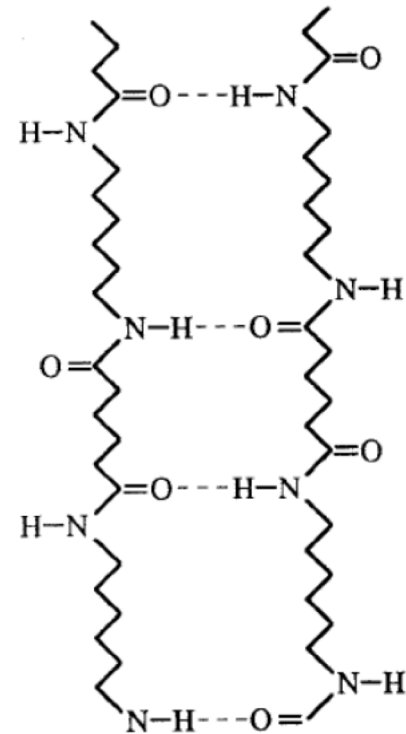
*Exemple :*

Propriétés physico-chimiques et mécaniques dominées par les interactions comme

- Augmentation de la Tf
- Solubilité

Polyamides.....

PVA



# IV – DIFFERENTS TYPES DE MACROMOLECULES

## IV-1 Macromolécules linéaires ou monodimensionnelles

### HOMOPOLYMERES

Polymérisation d'un seul type d'unités monomères

### COPOLYMERES

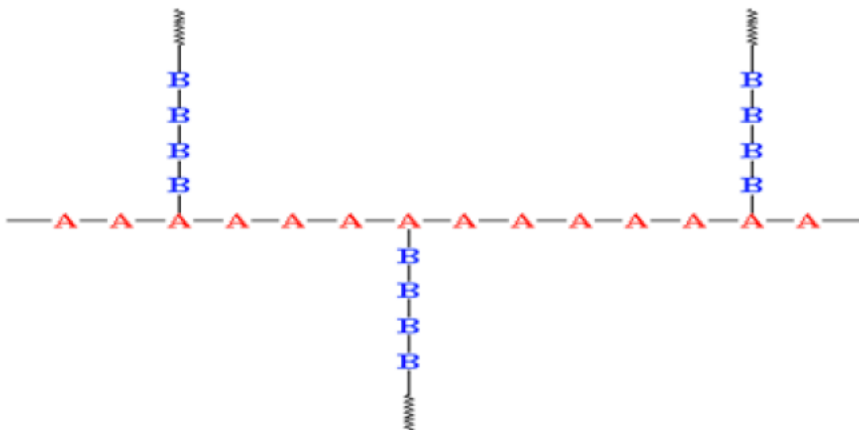
Polymérisation de 2 ( ou plus) unités monomères



Copolymère statistique



Copolymère alterné



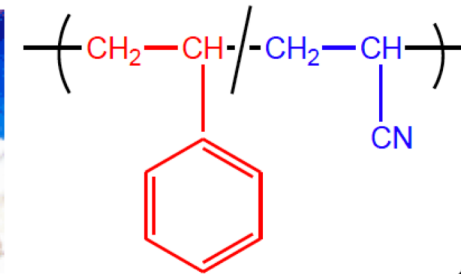
Copolymère greffé



Copolymère bloc

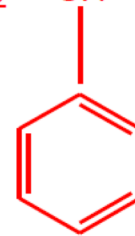
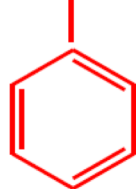
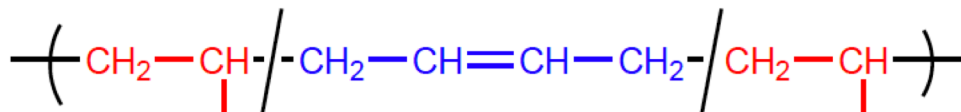
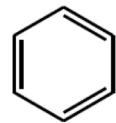
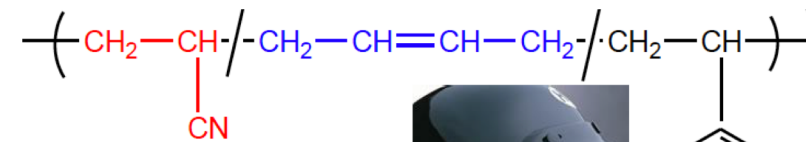
polymère constitué de deux types de monomères

exemple : **Styrène-AcryloNitrile (SAN)**



polymère constitué de trois types de monomères

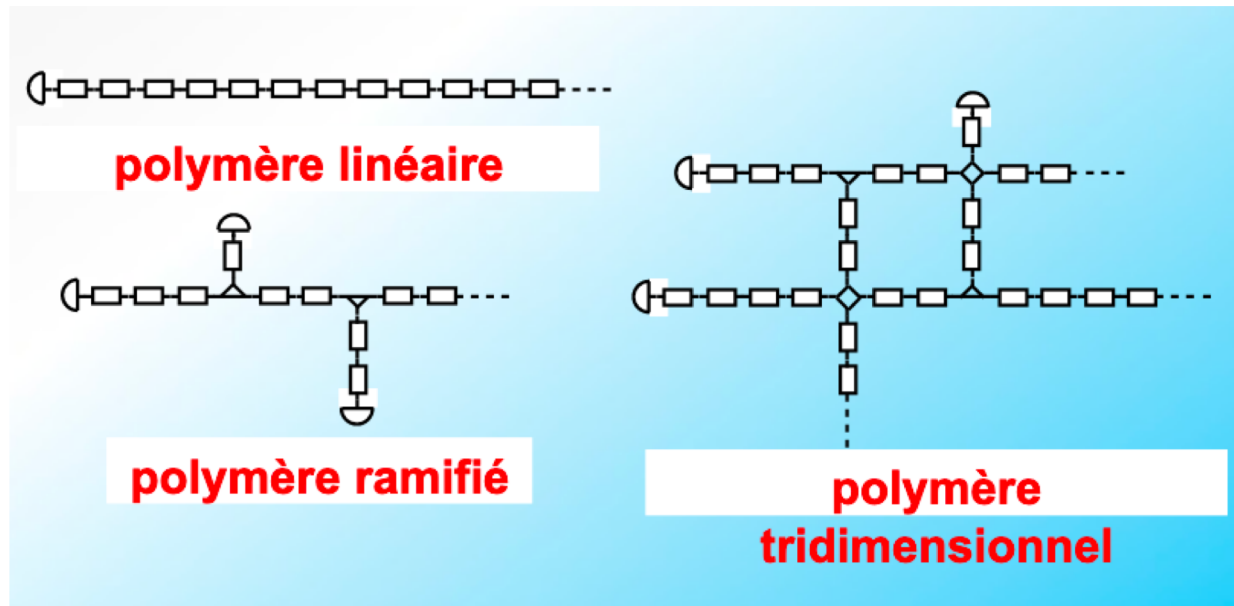
exemple : **Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS)**



**SBS**

## IV-2 Macromolécules bidimensionnelles

## IV-3 Macromolécules tridimensionnelles



Possible de passer d'une structure linéaire à une structure tridimensionnelle

## V – CLASSIFICATION DES COMPOSES MACROMOLECULAIRES

Selon les propriétés : thermoplasticité et durcissement chimique irréversible

Propriétés mis à profit lors de la transformation des polymères en objets finis

### V-1 Polymères THERMOPLASTIQUES :

Par chauffage et refroidissement successifs

-> modification de l'état et de la viscosité de façon **REVERSIBLE**

Polymères linéaires ou ramifiés, fusible, soluble (recyclable) .

### V-2 Polymères THERMORIGIDES :

Réseaux fortement réticulés, cuisson, infusible et insoluble (non recyclable), propriétés mécaniques généralement supérieures

### V-3 Polymères ELASTOMERES :

Polymères faiblement réticulés ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles , très grande déformabilité

# VI – STEROREGULARITE des CHAINES MACROMOLECULAIRES : Notion de **TACTICITE**

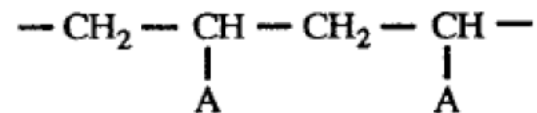
## VI-1 STRUCTURE PRIMAIRE

- Nature du squelette carboné : linéaire, branché ...
- Constitution de ce squelette : bloc, alterné

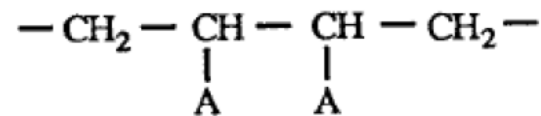
## VI-1 REGULARITE DE L'ENCHAINEMENT

### A/ Isomérisation

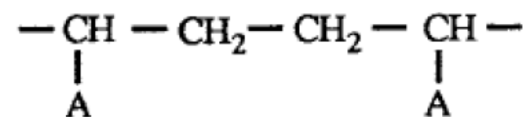
tête-à-queue



tête-à-tête



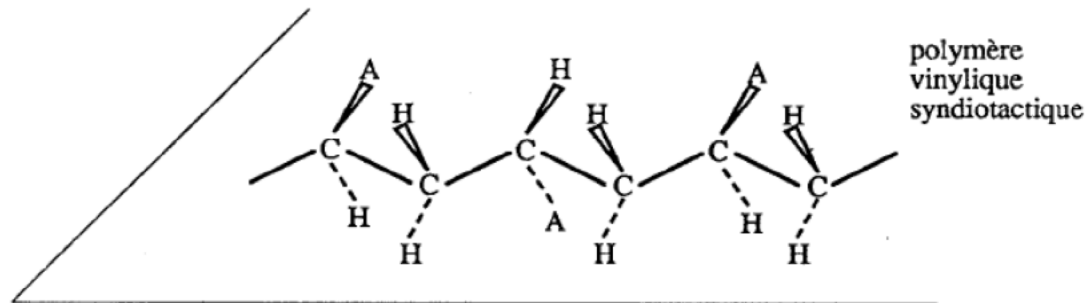
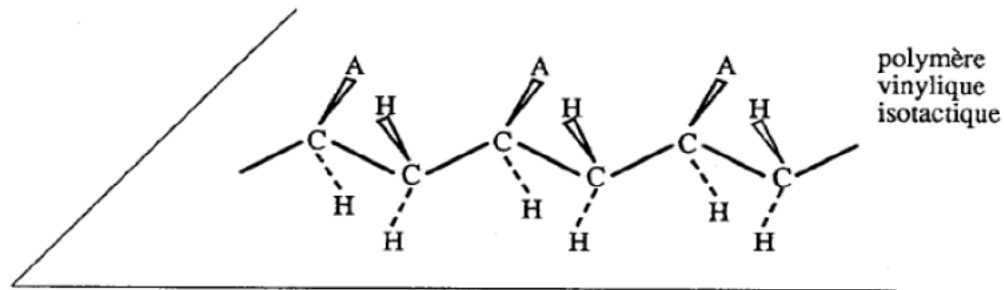
queue-à-queue



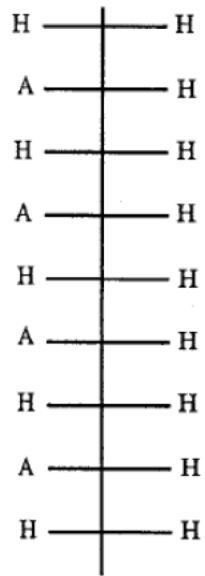
## B/ Configuration et stéréorégularité

### **B1 TACTICITE SIMPLE**

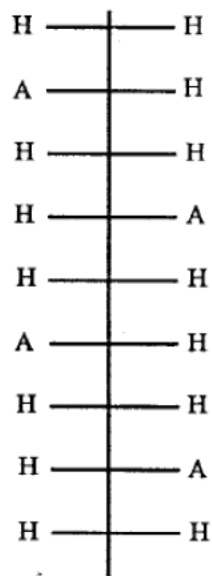
à partir d'un carbone asymétrique ou pseudo-asymétrique



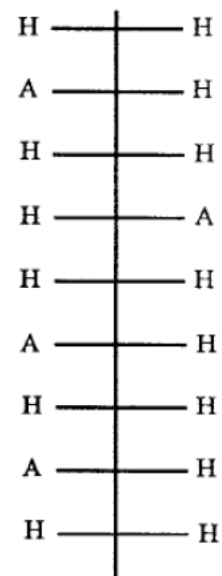




Isotactique



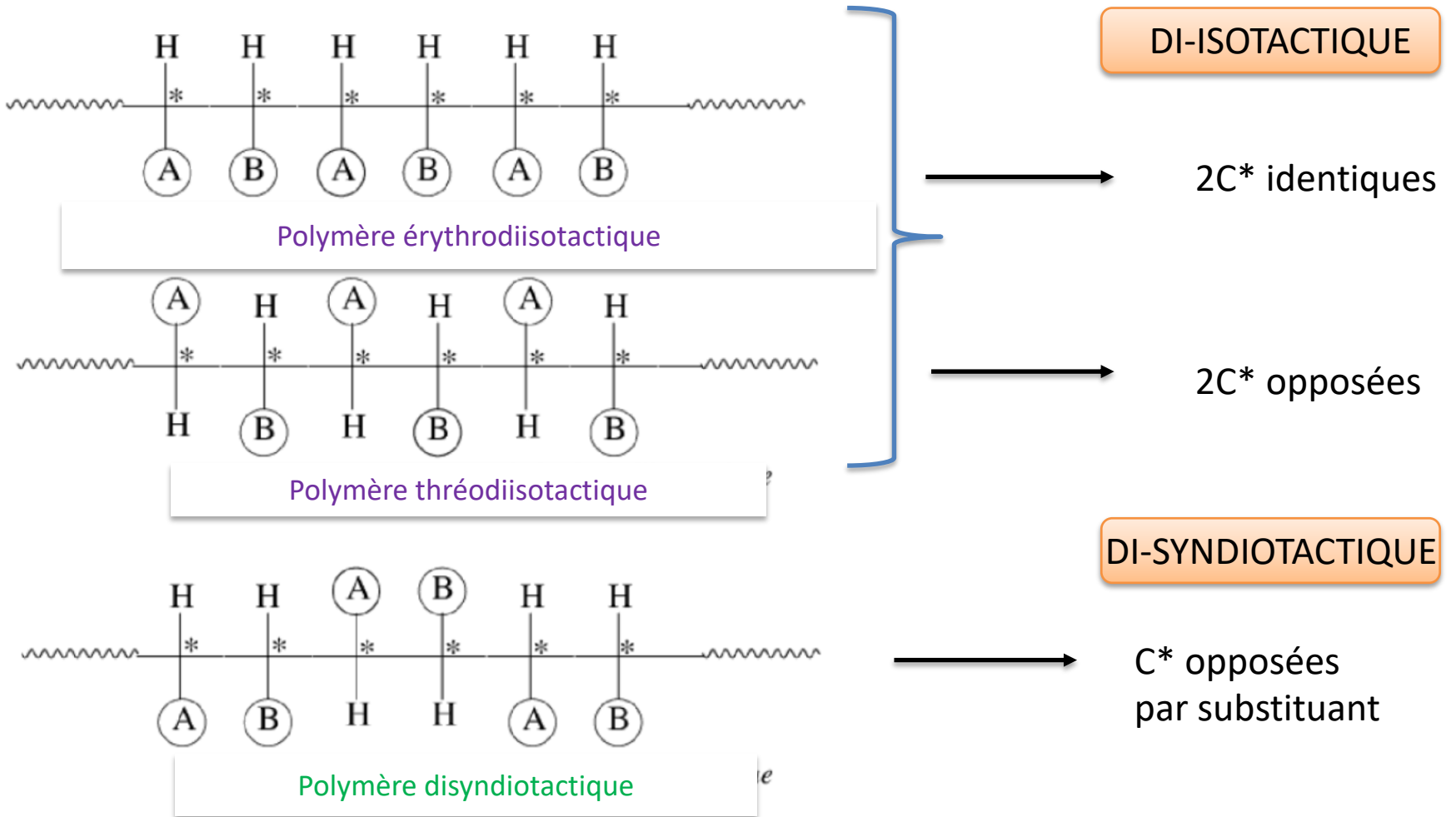
Syndiotactique



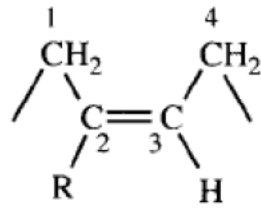
Atactique

## B2 TACTICITE DOUBLE

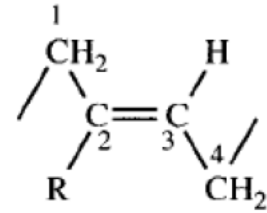
## 2 atomes asymétriques ou pseudo-asymétriques



## B3 STEROREGULARITE GEOMETRIQUE



Unité 1- 4 cis



Unité 1- 4 trans



EBONITE