

Synthèse de
polymères

- T.I., Synth de polym, E Plaredal J5830 A, 2008
- Biblio: - De la macro D au matériau polymère, Halary, Laurin 1^{ère} partie
- Organic and physical chemistry of polymers, Granoou et Fontanille chap 10
- L'indispensable en polymère, Charraucier
- Chimie orga et polymère, Frajman
- Wikipedia

I) Voies classiques Halary chap 1A) Polymérisation par étapes

≠ ex de réact: Halary p 25

= couplage de 2 fct antagonistes X et Y (ex: Nylon, polyamides, polyester...)

Polycondensation → couplage fct → éliminat de pte D

Polyadd^o = pas d'éliminat de pte D.

* Obtention de phénoplastes par $S_{E_{AL}}$ (→ bakélite)

* Cinétique: évolut $\Pi = f(t)$ → Carothers → effet gel

Si p = deg d'avancem^t réaction: $\Pi_n = \left(\frac{\Pi_{0,x} + \Pi_{0,y}}{2} \right) \left(\frac{1}{1-p} \right)$

et $\Pi_w = \left(\frac{\Pi_{0,x} + \Pi_{0,y}}{2} \right) \left(\frac{1+p}{1-p} \right)$ } $\frac{\Pi_w}{\Pi_n} = \frac{\Pi_w}{\Pi_n} = 1+p.$

→ Pour éviter emballe^t → ajout d'un des monom. en excès

→ travail de solvant si polym non soluble → précipite

→ travail à une interface entre 2 solvant non miscibles (ex: Nylon)

Rq: En général, ce sont des réactions équilibrées, pour déplacer éq soit on élimine le ss-pdt (pour polycond^o) soit filage (ex: Nylon).

B) Polymérisation en chaîne

= centre actif initie réaction et permet crois pas-à-pas de la ch.

→ monom. ac ou \ominus 1 insat. (ex: Halary p35)

Polym radicalaire Cinétique → Halary p45 + ≠ étapes Halary p40-45

↳ amorceurs classiques: AIBN, peroxyde de benzoyle

↳ contrôle de la long. de ch et polymolécularité par:

- piégeage d'un radical en croissance (avec radical nitroxyde ex: TEMPO)
(Halary p110-111)

→ polym en solut ou en suspension (ex: polystyrène) ou en émulsion

* Polym anion / cation (Zwart 1956) → polymérisat vivante (Halary p51-57)

↳ anion = \ominus cation.

C) Polymérisation par complexe de coordination

* Ziegler-Natta

→ synth isotact.

II) Synthèse de copolymères Halary chap 2

→ alterné, statistiq ou à bloc

A) Polym par étapes

ex: - polyamide-6,6 (flexible); polyamide aromatiq (Kevlar)

- poly(amide-ester)

B) Polym en chaîne

Architect. copolym dépend: de la réact. relative de A et B et de leur \neq relative.

Equat compo copolym en fct réact. de A et B cf Halary p 69-72

III) Méthodes avancées *Halary chap 4*

A) Polymérisation radicalaire contrôlée

→ format d'espèces dormantes.

B) Synthèse d'architectures polym complexes

* Macrocyclés: soit 2 bts complémentaires, soit ptt polym réactif fermé cycle

* Polym en étoile: méthode conc → synth branches puis on les accroche

meth. div → synth \heartsuit = amorceur pour polym des branches

* Dendrimères et polym hyper-ramifiés → meth div. ou conc.

* Hybrides orga-inorga en: silsesquioxane