

LC 10 : Synthèse de macromolécules

Niveau : L2

Biblio : - De la macromolécule au matériau polymère, Halary (1ère partie)

- Organic and physical chemistry of polymers, Gnanou et Fontanille (Chap 10)
- Chimie organique et polymère, Frajman
- TI j5830A, 2008, Synthèse de polymère, E. Marechal
- Fosset Chimie tout en un PC* (édition 2006)
- ICO, J. Drouin

Pré-requis : - Polymères : indice de polydispersité, chaîne linéaire/ramifiée, monomère, tacticité, degré de polymérisation (L2)

- Chimie radicalaire (L2)
- Chimie organique : Sn, estérification (L1/L2)

Intro péda :

Difficulté : polymères = encore nouveau pour les élèves donc ils devront réussir à comprendre réaction de chimie orga sur des molécules plus complexes et voir qu'il y a de nouveaux problèmes qui arrivent.

Intro :

Synthèse polymères depuis les années 20.

I) Polymérisation en chaîne

Polymérisation en chaîne = centre actif initie la réaction et permet la croissance pas-à-pas de la chaîne

A) Par voie radicalaire

- la plus utilisée industriellement (tonnage voir élémentarium)
- Centre actif = radical libre
- amorceurs classiques
- Différentes étapes sur éthène : amorçage, propagation, terminaison (cf Frajman p. 384)
- (→ cinétique ? (Halary p. 45))
- Contrôle de la longueur de chaîne (cf Halary p. 110-111)

Tr : polydispersité peu maîtrisée e polymères atactiques, il faut d'autres méthodes de polymérisation

B) Polymérisation anionique

(cf Frajman p. 390 et suivantes???)

- centre actif = anion
- régiosélective
- déf polymérisation vivante
- meilleur contrôle de l'indice de dispersion
- Pb : pas compatible avec tous les monomères (il faut monomères où attaque nucléophile formant espèce anionique est possible) ; doit se faire en solvant aprotique
- chaîne linéaire et synthèse de polymères à bloc possible

Tr : On a utilisé des espèces très réactives qui peuvent poser des problèmes d'un point de vue expérimentale, peut-on utiliser des espèces moins réactives ?

II) Polymérisation par étapes

Polymérisation par étapes : Réaction entre 2 monomères polyfonctionnels ayant des groupes caractéristiques de réactivité antagoniste (ou complémentaire)

A) Polycondensation et polyaddition

- *Polycondensation* = formation d'une petite molécule en sous-produit
- *Polyaddition* = pas de formation d'une petite molécule en sous-produit
- ex polycondensation : PET, Nylon 6,6 (cf Halary p. 27 ou wikipédia)
- ex polyaddition : polyuréthane (cf Halary p. 25)
- courbe DP = $f(\xi)$ (cf Frajman p. 398)

B) Contraintes liées à cette méthode

- Réactions équilibrées en général, il faut déplacer l'équilibre (élimination sous-produit, élimination polymère par filage (ex : Nylon 6,6 → vidéo))
- Chaîne lineaire si monomères uniquement bifonctionnalisés sinon ramifiée

III) Contrôle de la stéréochimie (si on ne le fait pas, bien le préciser dans l'intro péda)

- Rappel tacticité des polymères
- synthèse avec des complexes de métaux de transition (ex : Ziegler-natta) (cf Halary p. 58-61)

Ou III) Synthèse de copolymères (si on ne le fait pas, bien le préciser dans l'intro péda)
(cf Halary chap 2)

A) Les différents copolymères

- déf copolymères à bloc, à gradient, statistiques, alternés (cf polymérisation par étapes avec fonctions complémentaires sur 2 monomères différents)

B) Obtention de copolymères à partir de polymérisation en chaîne

- Etude des synthèses de copolymère en fonction de la réactivité des monomères
- ex polymérisation radicalaire mixte : styrène + acrylonitrile (cf Drouin p. 227-229)
- obtention copolymère à bloc : d'abord mettre 1 monomère et quand tout ce monomère est polymérisé, ajout du 2ème monomère dans le milieu avec les chaînes vivantes

Ccl : tableau récap/comparaison des 2 méthodes

Ouv : Propriétés des polymères (lien structure/fonction)

Autre plan plus tourné vers la stéréochimie :

- I) Radicalaire
- II) Anionique
- III) Coordination

En insistant bien sur la possibilité d'avoir la stéréosélectivité ou pas à chaque fois