

LC 45 - Synthèse de macromolécules

Niveau: L2

Prerequis

- * Notions base sur polymères
- * Esterification
- * Chimie redoxaire
- * Taux avancement
- * Degrés polymérisés
- * Déplacement équilibre
- * Cycle catalytique

Bibliographie:

- * Fosset PC / PC*
- * Fontanille
- * Halary
- * Frajman

Introduction Pédagogique

- * Cours niveau L2 car nécessite beaucoup de recul et de maîtriser plusieurs concepts de la chimie us en L1 et L2
- * Vient après un cours sur la structure des polymères, les élèves sont donc familiers avec les notions de $\overline{DP}$, copolymères à bloc, tacticité etc
- * On ne pourra pas aborder toutes les types de polymérisations de ce cours, on fait le choix de parler de polymérisation par étapes et radicalaire, le but étant de donner un aperçu aux élèves, qui pourra être approfondi en L3
 - ↳ on va aussi chercher à donner un esprit critique aux élèves, sur pourquoi les réactions s'arrêtent
- * Difficulté car on n'a pas l'habitude de travailler avec des molécules aussi grosse et donc on n'a pas la même considération qu'en orga
- * Pour enrichir le cours on a recueilli on a cherché de prendre des exemples concrets et de détailler les mécanismes
 - ↳ besoin que les élèves connaissent éther épicé, réaction radicalaire et cycles cat
- * On a fait le choix de ne pas parler de synthèse anionique et cationique, on pourra le faire en TD
- * On ne s'intéressera qu'aux réactions χ et pas à la structure des polymères, ce sera l'objet d'un cours plus tard sur les prop
- * On ne parlera pas non plus de cinétique, de statistique ou du contrôle du $\overline{DP}$
 - ↳ On pourra faire ça en TD aussi
- * On fera donc des TD sur des nouveaux polymères, des nouveaux mécanismes et l'élément cinétique de la polymérisation en chaîne
- * TP: Synthèse polystyrène
 - ↳ différentes méthodes: en émulsion, anion, radicalaire,
 - ↳ comparer prop $\Rightarrow$ avertir sur nouveaux cours
 - ↳ on peut voir les pb par caractérisation $\Rightarrow$ cours servent aussi

Introduction

* Dans les cours précédents on a vu ce qu'étaient des polymères et comment on pouvait les décrire (prop)

* Comme vous le savez les polymères sont de plus en plus utilisés, et on ne peut plus se permettre de tous les obtenir depuis des sources naturelles

↳ les plus naturelles ne permettent pas de répondre à tout les besoins

⇒ nécessité de synthétiser des polymères

Objectif : Connaître différents mécanismes de synthèse de polymères

Transition : Il existe 2 grandes voies pour synthétiser des polymères

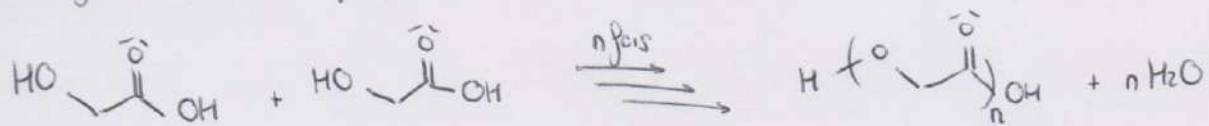
la première est la polymérisation par étapes

I - Polymerisation par étapes

A. Principe

* Elle consiste en une multitude de réactions entre les monomères, par l'intermédiaire de fonctions antagonistes

* C'est par exemple le cas si on prend un acide carboxylique et un alcool, on peut faire une estérification



* Les deux fonctions réagissent ensemble pour former le polymère

* Il y a plusieurs choses intéressantes ici

- On a production d'une ~~petite~~ molécule d'eau.

- ↳ on parle de polycondensation

- ↳ si on n'a pas de formation de molécule on parle de polyaddition

- La réaction d'estérification est une réaction réversible

- ↳ si on ajoute de l'eau sur le polymère, il va se décomposer

- ↳ **projet** : ça peut avoir un grand intérêt pour les fil de sûreté auto-resorbant par exemple

Transition : On pourrait imaginer que toutes les molécules présentes dans le milieu vont former une unique molécule, mais ce n'est pas le cas on a formé de plusieurs polymères de taille différentes

- ↳ on va voir pourquoi

B. Limites de la méthode

- * La première chose qui limite la croissance des polymères c'est que plus les polymères sont grands plus le milieu est visqueux, au bout d'un moment on a un effet de gel et les molécules ne peuvent plus se rencontrer pour réagir.
- * Si on travaille avec un monomère ayant les deux fonctions antagonistes il peut réagir sur lui-même (progo)
 - ↳ on perd du réactif, on aura donc des polymères moins grands
 - ↳ pour résoudre ce problème on peut prendre deux molécules possédant chacune une fonction antagoniste (progo)
- * Mais attention on a quand même le problème de la macrocyclisation possible
 - ↳ on essaye de travailler en milieu concentré pour favoriser les réactions intermoléculaires
- * On a dit que les réactions étaient équilibrées, ce qui peut avoir des applications, mais cela peut poser problème, en effet si on essaye de déterminer le degré de polymérisation en fonction de l'avancement:

$$N(t) = N(t=0) (1-p) \quad \text{avec } N \text{ nombres de molécules}$$

p taux d'avancement

- * On obtient la relation de Carothers :

$$\boxed{D_p = \frac{N(t=0)}{N(t)} = \frac{1}{1-p}}$$

On obtient une courbe qui a cette forme
↳ Python

- * On voit qu'il faut un avancement proche de 1 pour avoir un grand degré de polymérisation $\Rightarrow$ on va déplacer l'équilibre

- ↳ polycondensation : on peut éliminer l'eau avec un Dean Stark
- ↳ polyaddition : le seul moyen est de retirer le polymère du milieu
 - ↳ on va par exemple filer le nylon (vidéo / progo)

* La dernière limitation qu'on a c'est la stoechiométrie (proje), plus la stoechiométrie est loin de 1, on a un D_p moins bon

↳ plus qu'une seule des deux fonctions de libre par réagir

* Mais c'est aussi utile parfois, en effet comme il ne reste qu'une seule fonction présente, (on a volontairement mis un monomère en excès), on peut ajouter une nouvelle espèce réactive

↳ forme: copolymères à bloc, polymérisation vivante

Transition: la polymérisation par étape est une méthode intéressante de polymérisation, elle a plusieurs limites, mais aussi des avantages $\Rightarrow$ formation polymère linéaire
Mais elle n'est pas la plus utilisée car on est beaucoup limité par les monomères ayant les bonnes fonctions

↳ Industriellement on utilise plus la polymérisation en chaîne

$$D_p = \frac{1}{1 - \frac{f_1}{f_2}}$$

II. Polymerisation en chaîne

A. Etapes de la polymérisation en chaîne

* Dans la polymérisation en chaîne, on peut avoir 4 types de mécanismes différents, avec les mêmes étapes, mais l'espèce active qui change, elle peut être radicalaire, anionique, cationique ou par coordination (projo)

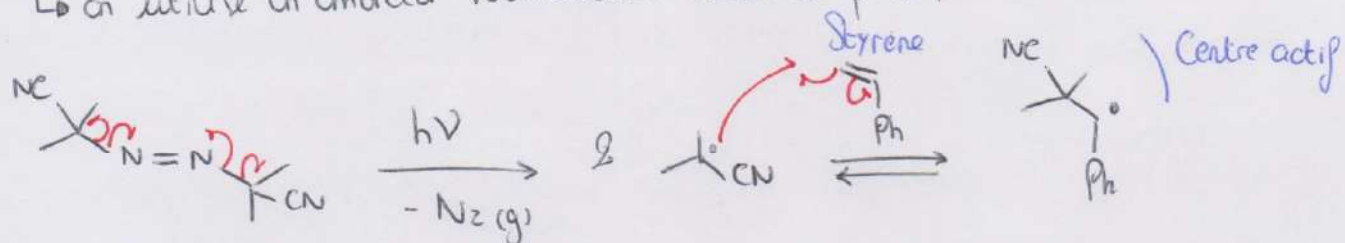
↳ pour décrire les étapes du mécanisme on va prendre l'exemple du polystyrène

↳ polymérisation radicalaire

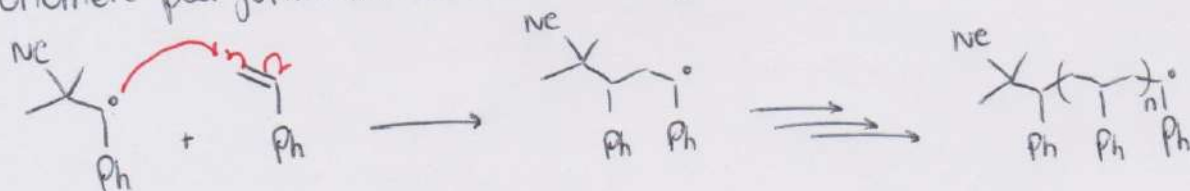
* Le mécanisme se déroule en 3 étapes :

* Amorçage : formation du centre actif

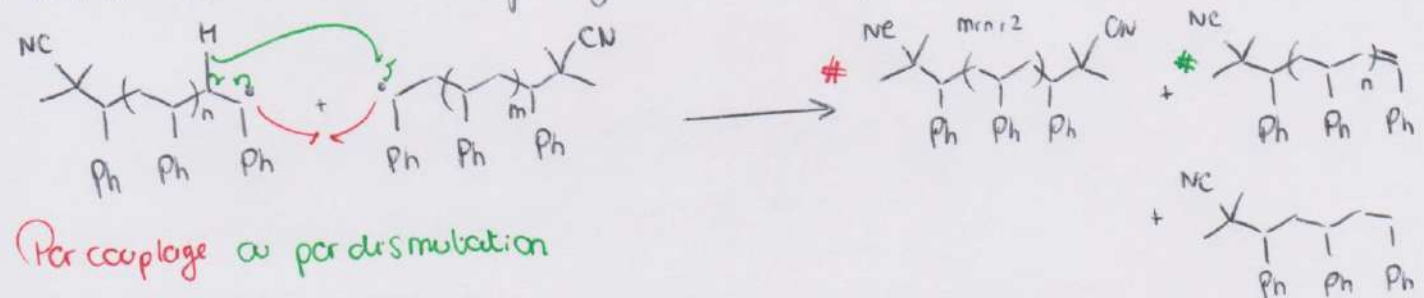
↳ on utilise un amorceur radicalaire : AIBN ou peroxyde benzoïle



* Propagation : grand nombre d'étapes où le centre actif s'additionne sur un monomère pour former un nouveau centre actif



* Terminaison : les centres actifs réagissent entre eux pour former les produits finaux (projo)



* Ici on peut aussi avoir des problèmes

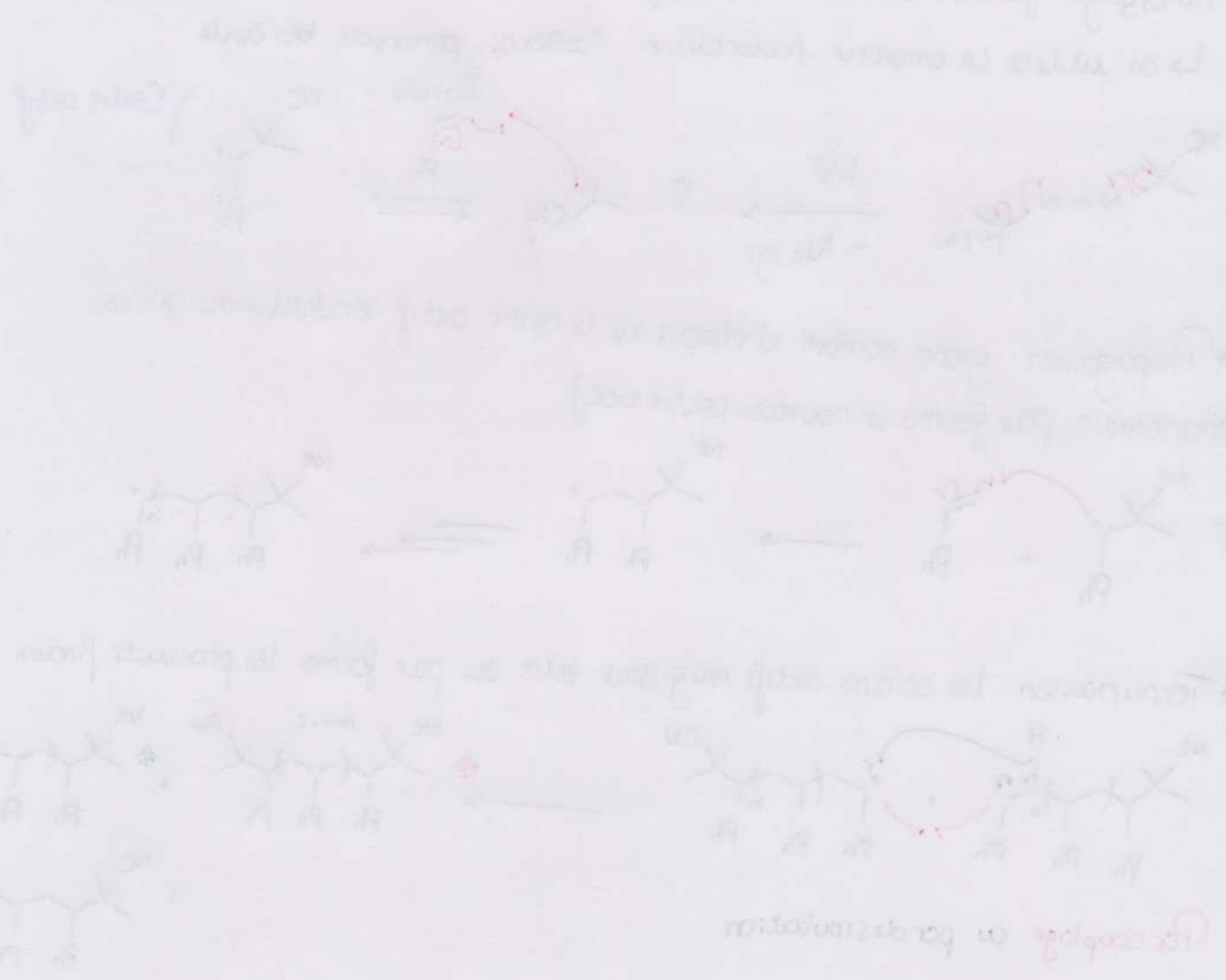
↳ le centre actif peut se transférer à une autre molécule

↳ on peut avoir des problèmes de stéréochimie et de régiosélectivité (projo)

* Ce sont des problèmes qu'en verra plus en profondeur dans le cours servent car les différents configurations possibles donnent des propriétés différentes au matériaux

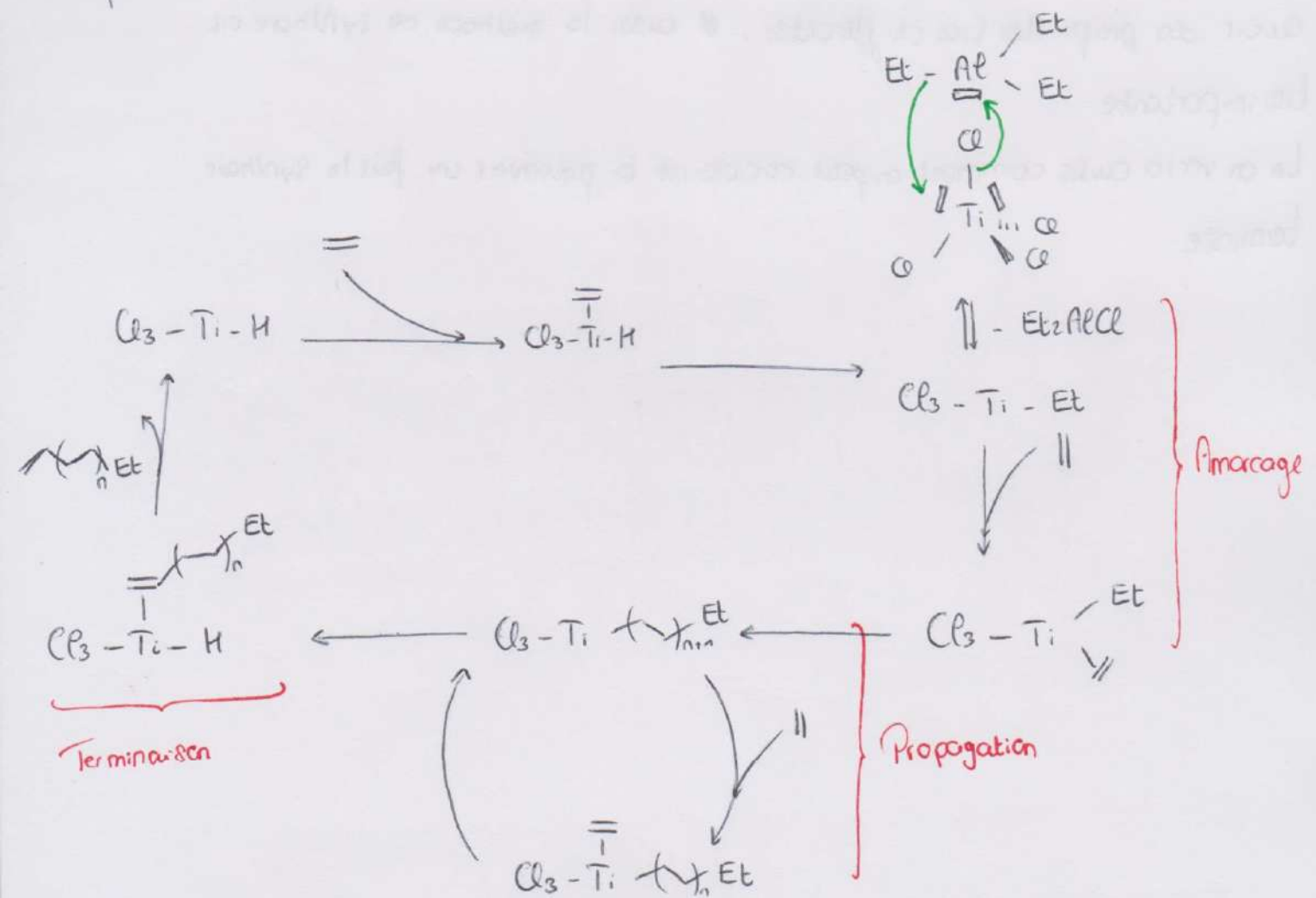
Transition : Les réactions radicalaires permettent d'avoir un bon contrôle sur la réaction et le contrôle du degré de polymérisation, mais pas suffisamment et pas non plus de la stéréochimie

On va voir en exemple permettent d'avoir un meilleur contrôle



B. Ziegler - Natta

- * Ziegler et Natta ont mis au point un catalyseur pour la polymérisation en chaîne, en 1955, et ont obtenu le prix Nobel en 1963 pour ça
- * Dans cette polymérisation ils utilisent un mélange de $TiCl_4$ et de $AlEt_3$ comme initiateurs (on parle aussi de catalyseurs car ils se reforment)
- * On peut écrire des cycles catalytiques pour comprendre ce qu'il se passe



⇒ On a des produits avec très bonne stéréochimie (lacticité)

↳ avec Ti : propylène syndiotactique

↳ avec V : - - - isotactique

* Il existe beaucoup de systèmes différents en polymérisation par coordination

↳ très utilisés en industrie

Conclusion

Les polymères sont très importants car extrêmement utilisés dans tous les domaines.
il est nécessaire de pouvoir les synthétiser

on a vu plusieurs méthodes avec leurs avantages et inconvénients pour la

Synthèse de polymères

On verra au prochain cours qu'en fonction de leur structures les polymères peuvent avoir des propriétés très différentes, et ainsi la méthode de synthèse est

très importante

On verra aussi comment on peut caractériser les polymères une fois la synthèse terminée

