

LC.10 Synthèse de macromolécules

Marion

| Élément imposé – copolymères

Niveau : L2

Pré-requis :

- Notions générales sur les polymères : macromolécules, polymères, monomères, unité de répétition (motif), degré de polymérisation (L2)
- Propriétés des polymères : thermoplastiques, elastomères, thermodurcissable
- notions de chimie organique : stabilisation par effet mésomère, substitution nucléophile, radicaux

Difficultés :

- Assimiler un nouveau vocabulaire

Activité :

- TD : détermination des caractéristiques des réactions de polymérisation anionique
- TD : cinétique et expression du degré de polymérisation moyen
- TP : polymérisation radicalaire en émulsion du styrène

Biblio :

- Chimie organique et polymères PC-PC*, Frayman
- Synthèse de polymères, Techniques de l'ingénieur, Maréchal

Plan proposé

1	Les grandes méthodes de synthèse de polymère	2
1.1	Les différentes catégories de réactions de polymérisation	2
1.2	Polymérisation radicalaire	2
1.3	La polymérisation anionique	2
2	Diversification de la structure des polymères : synthèse de copolymères .	2
2.1	Des copolymères	2
2.2	Synthèse de copolymères greffés par polymérisation radicalaire . .	4

Intro pédagogique

L2 car nécessite seulement connaissances de base en chimie organique
Juste après cours introductif polymère

Leçon

Intro

Polymère dans de nombreux domaines de la chimie (polystyrène po de yaourt, PEG produit cosmétique)

Méthode de synthèse dépend du monomère

1 Les grandes méthodes de synthèse de polymère

1.1 Les différentes catégories de réactions de polymérisation

- Polymérisation par étape : monomères polyfonctionnels possédants des fonctions antagonistes qui réagissent les uns sur les autres (ex : polyamides)
- polymérisation en chaîne : monomères sur lesquels on peut former un centre actif (ion, cation/anion, radical, complexe métallique). Centre actif subit amorçage, propagation, terminaison et transfert

1.2 Polymérisation radicalaire

Centre actif = radical

1. Amorçage ; exemple avec AIBN qui forme $^t\text{Bu}\cdot$ et N_2 . forme centre actif radicalaire sur le styrène
2. Propagation ; réaction sur un autre styrène par le nouveau radical
3. Terminaison/transfert ;
 - Terminaison : deux radicaux polymères réagissent entre eux
 - Transfert : un radical polymère et un agent de tranfert HT avec échange $\text{H}\cdot$ et \cdot

1.3 La polymérisation anionique

Centre actif = anion

amorceur : nucléophile = BuLi , $\text{ETO}^- \text{Na}^+$

T=Memes étapes, avec terminaison uniquement si ajout d'un composé protique

Polymérisation vivante

Homopolymère = polymère constitués de macromolécules comportant un seul motif

2 Diversification de la structure des polymères : synthèse de copolymères

2.1 Des copolymères

Copolymères : polymères constitués de macromolécules comportant plusieurs motifs

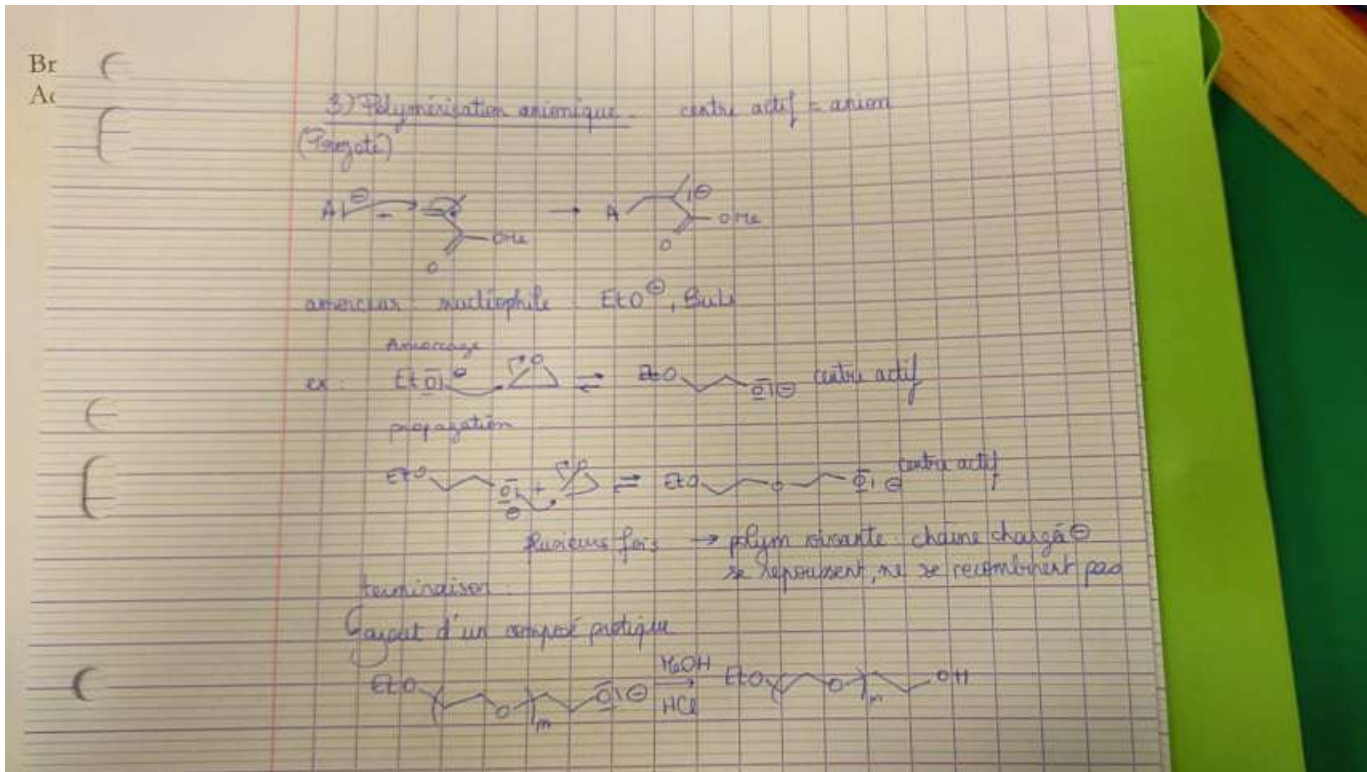


Figure 2 – Caption

copolymère alterné, par blocs, statistique, gradient, greffé (2D)

2.2 Synthèse de copolymères greffés par polymérisation radicalaire

Exemple d'un polymère radicalaire de polystyrène avec un polymère de butadiène déjà synthétisé

On obtient du polybutadiène avec des polystyrène greffés, du polystyrène seul et du polybutadiène

Polybutadiène = élastique donc matériaux résistants (plus que polystyrène seul) : matériaux de chaussures

Conclusion

Grandes méthodes de polymérisation
Polymérisation anionique en détail en TD

Questions/Réponses

Questions

Réponses

<i>Polymérisation par émulsion</i>	Industrie, eau dissipe la chaleur, micelles. amorçage dans l'eau, et reste de la réaction dans les micelles.
<i>Avantage ?</i>	Contrôle de la taille des chaînes, et plus rapide
<i>Degré de polymérisation en nombre et ?</i>	Indice de polydispersité
<i>Caractériser les polymères TP ?</i>	Masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique
<i>Que nature du monomère pour prop ?</i>	Non, disposition amorphe ou cristalline modifie la tacticité
<i>Contrôler la tacticité ?</i>	Catalyseur de Ziegler-Natta
<i>Quelle quantité avec poly radicalaire ?</i>	Largement majoritaire
<i>Arracher un proton du butadiène avec BuLi ?</i>	Oui ??
<i>Caractérisation ?</i>	Chromatographie d'exclusion stérique
<i>Agent de transfert ajouté forcé-ment ?</i>	Non
<i>Recyclage polymère</i>	Polystyrène peu recyclable
<i>Alimentaire ?</i>	Prop thermique, contact avec les aliments, stabilité
<i>Plastique ?</i>	Polymères + adjuvant
<i>Différence entre macromolécule et polymère ?</i>	Polymère = systèmes de macromolécules

Debrief

Plus détailler l'agent de transfert
Plus justifier le choix dans l'intro pédagogique
Rajouter des tonnages (techniques de l'ingénieur)
Tout faire sur la polymérisation radicalaire ?
Fontanel

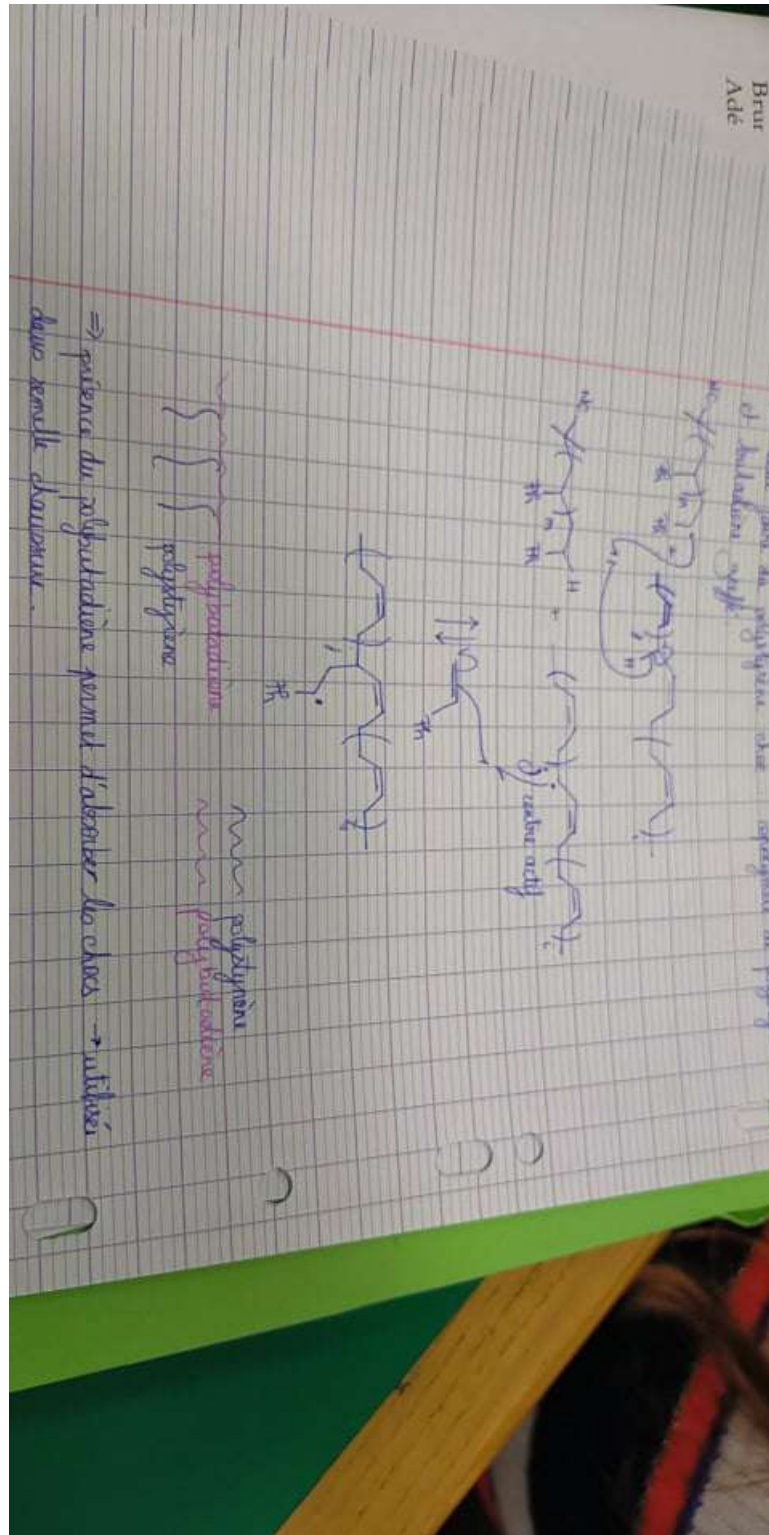


Figure 3 – Caption