

# LC 45 : Synthèse de macromolécules.

Niveau : L2

Prérequis :

- Propriétés des macromolécules (L2)
- Chimie radicalaire (L2)
- Substitution nucléophile (L1)
- Réaction d'estérification (L1)
- Polymères : polydispersité, indice de polarisation chaîne linéaire et ramifiée (L2)

Intro péda :

→ À la suite d'un cours sur les macromolécules :

- \* des exemples de polymères
- \* les principales propriétés.

→ Réactions déjà connue des élèves mais ici on va les appliquer à la synthèse de polymères.

→ On ne traite pas le cas des copolymères à part dans le cas de la polymérisation anionique.

Objectifs :

- \* que les élèves puissent avoir une idée de la polymérisation adaptée à chaque monomère.
- \* comprennent les avantages et inconvénients de chaque méthodes

TD : étude cinétique + étude de synthèse

TP : Synthèse du polystyrène et du nylon.

Intro: → Polymères omniprésents :

- naturels: cellulose, ADN, protéine...
- synthétique: PET pour les bouteilles plastiques  
nylon 6,6 pour les fibres textiles.
- artificiel: polymères naturels modifiés  
ex: la galathite issu de la caséine

→ On se concentre aujourd'hui que sur les polymères synthétiques (depuis 1920)

→ Plusieurs méthodes de synthèse qu'on adaptera selon la réactivité du monomère mais aussi les propriétés souhaitées pour les polymères.

Objectifs: \* Connaître les différentes voies de synthèses

\* Comprendre les avantages et inconvénients de chacune.

## I - La polymérisation en chaîne

Def: un centre actif initie la réaction et permet la croissance pas-à-pas de la chaîne par réaction sur le monomère.

### A) Les réactions radicalaires au service de la polymérisation.

- Représente plus de % des synthèses de polymère.
- centre actif = radicaux libres
- Etude avec la synthèse de poly(éthère) mais étapes communes à toutes les réactions en chaîne.

## B) La polymérisation anionique.

→ centre actif = anion

Donc il faut des monomères pour lesquels, une attaque nucléophile formerait une espèce anionique stable.

Slide avec mécanisme pour les polyéthers. Frajman p. 391

→ Dans ce cas, pas de terminaison possible, on parle de polymérisation vivante: les extrémités (centre actif) demeure réactifs, l'ajout d'une nouvelle quantité relance la réaction de monomère.

⇒ meilleur contrôle de l'indice de dispersion ( $1 \leq 1,5$ )

→ chaîne très linéaire (pas de problème de transport)

→ Possibilité de faire des copolymères à bloc en ajoutant un autre monomère après consommation du 1<sup>er</sup>

Mais: - pas compatible avec tous les monomères  
- pas compatible avec tous les solvants (ils doivent être aprotiques)

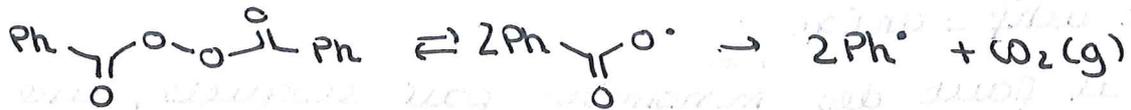
Slide avec tonnage

Tr: slide avec recap des avantages et inconvénient.

Pour ces exemples, les monomères ne présentent qu'une réactivité (électrophile).

Mais on peut faire des réactions avec des monomères bifonctionnalisés.

\* Amorçage : formation d'un centre actif par un amorceur



amorceur

(Autre amorceur: AIBN)



\* Propagation : le centre actif s'additionne sur un monomère pour former un nouveau centre actif contenant une unité de répétition supplémentaire.



\* Terminaison : des centres actifs réagissent entre eux pour former des macromolécules stables (sans centres actifs)



→ P<sub>n</sub> : réactions de transfert possible et donc ramification.  
 ⇒ polymères amorphes et thermoplastiques

+ terminaison pas contrôlée donc I souvent élevé (≥ 1,5)

Seide avec le tonnage (Elementarium)

Tr : → Polymérisation radicalaire qui ne permet pas d'avoir un bon contrôle sur la structure.

→ il faut d'autres méthodes de synthèse

## II - La polymérisation par étape,

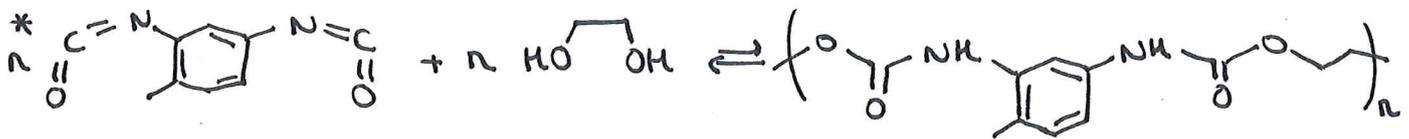
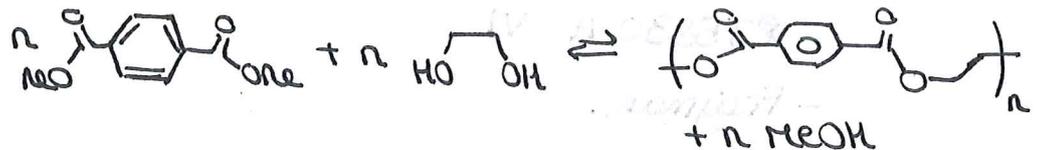
Def: polymérisation par réaction entre 2 monomères polyfonctionnels ayant des groupes caractéristiques de réactivité antagoniste.

### A) Polycondensation et polyaddition.

Def: - polycondensation: la réaction entraîne la formation d'une petite molécule en sous-produit

- polyaddition: la réaction n'entraîne pas la formation d'une petite molécule.

Exemple: \* PET:



slide avec courbe  $DP_n = f(\xi)$  Frayman p. 398

### B) Limite d'une telle méthode

→ Réaction équilibrée en général. Il faut déplacer l'équilibre:

- en éliminant le sous-produit (dans le cas de polycondensation)

- en éliminant le polymère (fixage du nylon) vidéo 6-10

→ chaîne linéaire si seulement bifonctionnalisés mais ramifiée sinon.

Conclusion: → Tableau récapitulatif (amorceur,  $D_p$ , I, type de chaîne)

⇒ il faut adapter la voie de synthèse au monomère mais aussi aux propriétés souhaitées.

Ouverture: on peut aussi fonctionnaliser des polymères dans le but de changer les propriétés.

Bibliis: - Malary

- Fontanil

- Traité des matériaux n° 13.

- Technique de l'ingénieur: synthèse des polymères

PT5830 A V1

- Freyman.