

Synthèse de macromolécules

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 14 juin 2020

Merci à Fénril Montorier, Maëlle Mosser et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : polymérisation par étapes, polycondensation, effet gel, polymérisation en chaîne.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Mécanismes réactionnels (mécanisme en chaîne) [L1]
- Notions de base sur les polymères (différence entre macromolécule et polymère, ramification, ...) [L3]
- Réactions de base en chimie organique (estérification, amidification, ...) [L2, L3]
- Déplacement d'équilibre [L2]

Biblio :

- Fontanille *Chimie et physico-chimie des polymères*
- Halary, *De la macromolécule au matériau polymère*

Plan proposé

I - Polymérisation par étapes	1
A/ Mécanisme	1
B/ Intérêts et limites	2
II - Polymérisation en chaîne	2
A/ Mécanisme	3
B/ Polymérisation radicalaire	3
C/ Intérêts et limites de la polymérisation radicalaire	3

Introduction pédagogique

Ce cours s'inscrit dans une séquence sur les macromolécules et les matériaux polymères. Pour la traiter, on aura recours à de nombreuses connaissances vues tout au long de la licence, c'est pourquoi il est placé en L3.

Le présent cours suit un cours d'introduction sur la chimie macromoléculaire où des notions spécifiques aux macromolécules ont été introduites (degré de polymérisation, masse molaire en nombre, ...).

On présente deux voies de synthèse classiques, pour des exemples bien connus des élèves, on se focalisant sur l'aspect "synthèse". On ne discutera pas de la stéréochimie ou de la cinétique des réactions.

Difficultés :

- on va rencontrer des réactions peu classiques en chimie organique, mais possibles pour les macromolécules du fait de leurs tailles ;
- la structure du polymère dépend de la voie de synthèse des macromolécules qui le composent.

Exemples de TD : étude d'autres mécanismes.

Exemples de TP : synthèse de polymères, caractérisations et étude de leurs propriétés physiques.

Introduction

Il existe trois manières d'obtenir un matériau polymère :

- par extraction du vivant (cellulose, amidon, ...). Ces polymères sont dits **natu-**
rels ;
- par modification chimique de polymères naturels (nitrocellulose, caoutchouc vul-
canisé, ...). On parle de polymères **artificiels** ;
- par synthèse, par assemblage de monomères (polystyrène, PET, Nylon, ...). On
parle de polymères **synthétiques**.

Dans ce cours, on se focalise sur la troisième voie d'obtention de polymères.

| **Objectifs** – Connaître les deux grandes voies de synthèse de macromolécules.

I - Polymérisation par étapes

A/ Mécanisme

| **Définition** – **Polymérisation par étapes** : Réaction entre deux molécules pré-
sentant des fonctions antagonistes (qui peuvent réagir l'une sur l'autre) conduisant
à une macromolécule.

Pour utiliser cette voie de synthèse, il est indispensable que les monomères présentent deux groupements fonctionnels permettant des réactions d'addition. On peut alors observer des réactions de type $AA + BB$ (les fonctions antagonistes sont sur des monomères

différents. ex : Nylon) ou de type AB + AB (les fonctions antagonistes sont sur le même monomère. ex : acide polylactique PLA).

On distingue deux types de polymérisations par étapes :

- la **polycondensation** : la réaction conduit à la formation de la macromolécule et de petites molécules.

| **Exemple** – Synthèses du Nylon ou de l'acide polyglycolique.

Le sous-produit est de l'eau.

L'intérêt de cette voie de synthèse est que l'on peut déplacer l'équilibre de la réaction (qui est sous contrôle thermodynamique) par ajout ou retrait d'eau. C'est pourquoi on utilise l'acide polyglycolique comme matériau des fils de suture résorbables. De manière générale, les plastiques "biodégradables" sont produits via cette voie de synthèse.

- la **polyaddition** : la réaction conduit à la formation d'une macromolécule sans sous-produits via des additions successives.

| **Exemple** – Synthèse des polyuréthanes.

Ces réactions étant sous contrôle thermodynamique, on peut déplacer leur équilibre vers la formation de la macromolécule en la retirant peu à peu.

| **Vidéo** – Synthèse du Nylon par filage (voir jusqu'à 3'15").

B/ Intérêts et limites

Cette voie de synthèse assure la formation d'un polymère entièrement linéaire, les ramifications étant impossibles. Cependant, elle présente certaines limites que l'on peut plus ou moins éviter.

Il y a tout d'abord un risque de macrocyclisation par réaction du substrat sur lui-même. Pour éviter cela, on a recours à plusieurs stratégies :

- on utilise des molécules suffisamment grandes pour que la polymérisation soit plus favorisée que la cyclisation ;
- on travaille en milieu très concentré de sorte à ce que les monomères réagissent avec la chaîne en construction avant qu'elle ne réagisse sur elle-même ;
- on utilise deux monomères différents portant des fonctions différentes (exemple du Nylon).

Persistent tout de même plusieurs problèmes :

- Si l'un des réactifs est en excès par rapport à l'autre ou s'il existe des impuretés dans le milieu réactionnel, on peut arrêter trop tôt la synthèse du polymère ;
- La viscosité du milieu réactionnel augmente lorsque les chaînes sont longues. Les chaînes ne peuvent plus se rapprocher, ce qui fait qu'elles ne réagissent plus entre elles. C'est ce qu'on appelle l'**effet de gel**.

II - Polymérisation en chaîne

A/ Mécanisme

Définition – Polymérisation en chaîne : polymérisation dont la croissance de la chaîne se fait par réaction entre un centre actif et un monomère à chaque étape. Elle suit un mécanisme en chaîne.

On peut alors considérer des réactions anioniques (le centre actif est un anion), cationiques (le centre actif est un cation), par complexe de coordination (le centre actif est un complexe de coordination) ou radicalaires (le centre actif est un radical). Cette dernière voie de synthèse est la plus fréquente.

La plupart des polymères ne peuvent être synthétisés que par une seule de ces quatre voies de synthèse. Le polystyrène est l'un des rares qui puisse être synthétisé par différentes manières, ce qui conduit à des matériaux différents (bien que la macromolécule soit la même).

B/ Polymérisation radicalaire

Les trois étapes du mécanisme radicalaire ont été vues en L1 durant le cours de cinétique :

1. **Amorçage** → l'amorceur (ex : AIBN) peut facilement former un radical, qui pourra s'additionner sur le monomère ;
2. **Propagation** → le radical monomère s'additionne sur d'autres monomères ;
3. **Terminaison** → réaction de deux radicaux polymères entre eux → il y a formation d'un polymère unique.

Pour contrôler la polymérisation radicalaire, on peut utiliser des procédés différents :

- **polymérisation en masse** : la macromolécule est soluble dans son monomère. On ne prend donc pas de précautions particulières pour la polymérisation ;
- **polymérisation en solution** : la molécule n'est pas soluble dans le monomère. Cela permet de ne pas observer d'augmentation de la viscosité du milieu ;
- **polymérisation en suspension** : le monomère et l'amorceur sont mis en solution aqueuse dans laquelle ils ne sont pas solubles. Les gouttelettes de monomères formées jouent le rôle de réacteurs ;
- **polymérisation en émulsion** : le procédé est semblable à la polymérisation en suspension, mais on utilise des tensioactifs qui forment des micelles. Ces dernières jouent le rôle de réacteurs.

Ces quatre procédés sont envisageables au laboratoire, mais la polymérisation en solution est inenvisageable à l'échelle industrielle, à cause des étapes de séparation et de purification.

C/ Intérêts et limites de la polymérisation radicalaire

Les réactions radicalaires sont très faciles à mettre en œuvre et ce pour une majorité de monomères. C'est donc le procédé majoritaire pour la synthèse de macromolécules.

La réaction radicalaire est difficilement contrôlable, du fait de sa grande réactivité. Il peut y avoir un certain nombre de réactions parasites, par exemple les réactions de **transfert** : il y a réaction entre la chaîne radicale et un autre radical, ce qui conduit à la déprotonation d'un carbone de la chaîne. Le radical ne se trouve donc plus en bout de chaîne mais au milieu, ce qui entraîne des ramifications. Cette ramification non volontaire peut être contrôlée en ajoutant dans le milieu des agents de transfert (dérivés halogénés, aromatiques, mercaptans), qui piègent le radical et ne réagissent pas avec les chaînes.

Conclusion

On distingue deux grandes voies de synthèse des macromolécules. La polymérisation par étapes (polycondensation ou polyaddition), qui se fait sous contrôle thermodynamique, peut être contrôlée par ajout ou retrait de réactif. Elle est la voie de synthèse notamment du PET, du Nylon ou des polymères biodégradables. La polymérisation en chaîne, et plus particulièrement la polymérisation radicalaire, est la voie de synthèse la plus répandue.

Dans un prochain cours, on pourra voir comment les différentes voies de synthèse d'une même macromolécule peuvent avoir une influence sur les propriétés physiques du matériau (le polymère), en particulier les considérations stériques.