

# LC10 : Synthèse de macromolécules

Leçon présentée par Marion

**Élément imposé :** Copolymères

Autre possible : stéréochimie

**Niveau :** L2 Car nécessite seulement des connaissances de base de chimie orga vues en première année. Après un premier cours introductif

**Prérequis :**

- Notions générales sur les polymères : macromolécules, polymères, monomères, unités de répétition (motif), degré de polymérisation moyen
- propriétés des polymères : thermoplastiques élastomères, thermodurcissables
- Notion de chimie organique : stabilisation pas effets mésomère, substitution nucléophile, radicaux.

**Difficultés :**

- assimiler un nouveau vocabulaire

**Séquence pédagogique**

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

**Biblio :**

- Chimie organique et polymères PC PC\*, Frajman
- Synthèse de polymères, TI J5830A, polystyrène TI AM3340 V1
- Copolymères : AC - février-mars 2015 - n° 393-394 ici

## Contents

<b>1 Les grandes méthodes de synthèse de polymères</b>	<b>2</b>
1.1 Différentes catégories de réaction de polymérisation . . . . .	2
1.2 La polymérisation radicalaire . . . . .	2
1.3 La polymérisation anionique . . . . .	3
<b>2 Diversification de la structure des polymères - synthèse de copolymères</b>	<b>3</b>
2.1 Structure des copolymères . . . . .	3
2.2 Synthèse de copolymères greffés en polymérisation radicalaire . . . . .	3
2.3 Synthèse de copolymères en polymérisation anionique . . . . .	3
<b>3 Contrôle de la structure des polymères</b>	<b>3</b>
3.1 Tacticité . . . . .	3
3.2 Utilisation de complexes de métaux de transition . . . . .	3
3.3 Contrôle de la densité linéaire . . . . .	3

## Introduction

Lors du précédent cours, les polymères sont constitués de macromolécules. Différentes propriétés dans de différents domaines ex : PS pour les pots de yaourt et pa pour les vêtements donc ici on se concentre sur la synthèse de polymères à partir des unités monomères.

Selon le monomère, plusieurs méthodes de synthèse :

## 1 Les grandes méthodes de synthèse de polymères

### 1.1 Différentes catégories de réaction de polymérisation

En fonction du monomère utilisé, polymérisation par étape ou en chaîne.

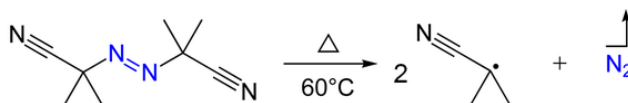
polymérisation par étape : Utilisée lorsque les monomères sont polyfonctionnels possédant des fonctions antagonistes qui réagissent les uns sur les autres pour faire croître les chaînes macromoléculaires. Méthodes pour les poly amides. (Frajman chap 10.8)

Polymérisation en chaîne : Utilisée avec des monomères sur lesquels on forme un centre actif (ion : cation ou anion, radical, complexe métallique). En fonction du site actif, on parle de polymérisation ionique, radicalaire ou par complexe métalliques. Le mécanisme suit les mêmes étapes : amorçage où on produit un centre actif puis étape de propagation où la chaîne grandit puis s'arrête par transfert ou par terminaison. (Frajman chap 10.9)

### 1.2 La polymérisation radicalaire

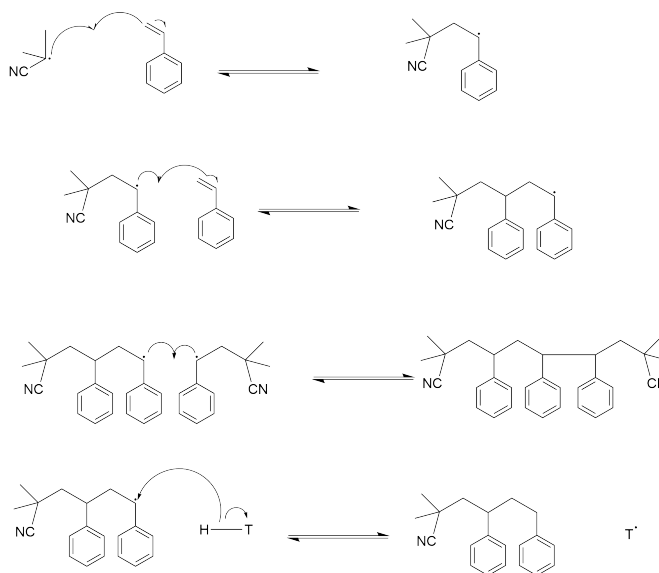
Ici, le centre actif est un radical.

Première étape : amorçage où on génère un radical : amorceur. Donc une molécule très réactive qui va se décomposer et donner un radical : AIBN qui se décompose en donnant  $N_2$  et deux radicaux tertbutyle sous l'effet de la chaleur.



On le fait ensuite réagir le radical sur le monomère, ici le styrène (souvent des molécules à double liaison).

Propagation : On fait ensuite réagir le monomère activé sur d'autres monomères



Terminaison/transfert

Terminaison On met en commun les deux radicaux donc on perd le centre actif.

Transfert On transfère le radical à un agent de transfert (=H-T) et il donne son hydrogène.

### 1.3 La polymérisation anionique

Centre actif = anion amorceur : nucléophile type BuLi, EtO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

Polymérisation vivante

Homopolymère : Polymère constitué de macromolécules comportant un seul motif

## 2 Diversification de la structure des polymères - synthèse de copolymères

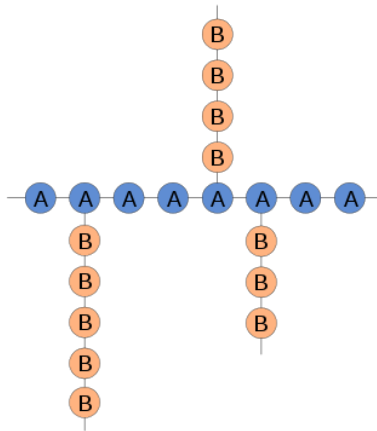
Frajman p399

### 2.1 Structure des copolymères

Copolymères : Polymères constitués de macromolécules comportant plusieurs motifs

### 2.2 Synthèse de copolymères greffés en polymérisation radicalaire

on greffe des chaînes de polystyrène (jaune) sur les chaînes de polybutadiène (bleu) (polystyrène choc) On profite alors des avantages du polystyrène (thermoplastique) et du polybutadiène (élastomère)



### 2.3 Synthèse de copolymères en polymérisation anionique

## 3 Contrôle de la structure des polymères

Halary p58, Housecroft p235

### 3.1 Tacticité

### 3.2 Utilisation de complexes de métaux de transition

Ziegler et Natta : PN 1963

### 3.3 Contrôle de la densité linéaire

Halary p61

## Conclusion

Grandes méthodes de polymères, concentration sur radical + anionique et homopolymères et copolymères.

## Questions

- Pourquoi une polymérisation en émulsion ? Réaction dans de l'eau donc dissipe la chaleur et on met des tensioactifs qui se regroupent en micelles. Les chaînes se forment à l'extérieur de l'eau et se poursuit dans les micelles. Beaucoup plus rapide que en masse. La taille des chaînes est aussi maîtrisée.
- Degré de polymérisation moyen en nombre. Indice de polydispersité
- comment on caractérise les polymères obtenus ? Chromatographie d'exclusion stériques pour la masse molaire, RMN : degré de polymérisation moyen et copolymères à bloc ou statistiques. Limite ? Solubilité, difficile à observer, possible en solide cependant.
- Dans les pneus, polybutadiène seul ? Il est réticulé et vulcanisé : ponts sulfures entre les chaînes de polymères donc plus de résistance.
- Seul la nature du monomère change les prop ? Organisation des chaînes les unes par rapport aux autres : amorphe vs cristallin, dépend de la tacticité (catalyseur de Ziegler et natta, zirconium)
- différence entre PS haute densité et basse densité ? Réticulé éloigne donc basse densité
- Quelle quantité pour le radicalaire ? Très majoritaire
- Amorceurs utilisés ? Facilement se rompt
- avec le BuLi, est-ce que sur le polyéthylène ça marche ? En terme de pKa, BuLi vers 50 et éthylène vers 40 donc oui.
- pourquoi anionique pas plus utilisée ? Anhydre sinon ça réagit sur l'eau, ouverture du réacteur pour ajouter le deuxième polymère donc perte de chaîne.
- Polymérisation par étape dans un cours suivant. Différence entre polycondensation et poly addition. Pk si plus simple, la présenter après ? Titre est copolymères donc plus important de parler de anionique et radicalaire, sinon commencer par polymérisation par étape.
- sur les copolymères PS choc, on ajoute quand le polybutadiène ? on peut les mettre dès le début.
- Réactif sur lequel on a une réaction de transfert, pourquoi les sites ne sont pas déjà occupés par le polybutadiène ?
- Que veut dire contrôler la polymérisation ? Dans une polymérisation contrôlée, on utilise du soufre
- Relations structures propriétés ?
- En terme de caractérisation, on irait plus en détail ? Chromatographie d'exclusion stérique mais pas central.
- En L3 dans un module de polymère on mettrait quoi différemment ? Contrôle de la taille des chaînes, cinétique, dispersité.
- Classification des monomères en terme de thermoplastiques, thermodurcissables, élastomère.
- Le dernier exemple, polyméthacrylate et polystyrène synthétisé anioniquement, utilisation indus ? Proviend d'une thèse donc non
- Ordre du plan? Du plus simple et plus général au plus spécifique et on peut revenir dessus avec la polymérisation vivante. Partie théorique puis exemple ? Vision générale avant de rentrer dans les cases avec le plan.
- Quelle méthode est préférée ? En radicalaire, tout les types d'étapes mais compliqué en mécanisme. Anionique SN mais pas de réaction de terminaison si on ne la force pas donc moins pédagogique.
- Polymérisation par étape parlé au début puis plus rien ? Vu au cours prochain.
- A la fin du 1, les élèves sont-ils capables de faire la différence entre les deux méthodes ? Tableau récapitulatif des différences entre les deux.

- Agent de transfert forcément qqch de voulu ? Impureté du milieu le peut aussi. Autre chose ? Avec un monomère ou sur une chaîne qui a déjà grandi : ex réticulation mais préférence de montrer ça en copolymères.
- Copolymères avec la PS, copolymère statistique ? Nom et intérêt ? SAL Poly acrylonitrile permet de meilleurs prop que PS seul : peu soluble dans Tribloc butadiène, styrène
- Gros défaut des polymères réticulés ? Pas recyclables
- Voies de recyclages ? PS pas du tout mais recherche sur les polymères plus recyclables
- caoutchouc naturel ? Polyisoprène donc faisable artificiellement mais il faut le réticuler car trop liquide
- Copolymérisation, comment on choisit les enchaînements ? Dépend de l'affinité de A point pour B et A et de B point pour A et B
- Choix des polymères pour les aliments ? PET se dégrade, question de température i.e. frigo vs micro onde et on doit pouvoir les mettre en forme.
- Différence entre plastique et polymères? Plastique à la fin avec les adjuvants.
- Différence entre macromolécule et polymère? Polymère est le matériau.
- Mesure de la température de transition vitreuse ? Module d'young, ATG, Calorimétrie et RMN du solide