

Polymères - IV. Synthèse des polymères

Anne Mertens

Rappel

Les matériaux polymères présentent une **distribution** de longueurs de chaîne.

Or, les longueurs moyennes de chaînes ou les poids moléculaires moyens de ces matériaux influencent fortement leurs propriétés.

Exemples: Température de transition vitreuse (cfr cours Polymères III)

$$T_g = T_g^\infty - \frac{C}{x}$$

Propriétés mécaniques (cfr + tard, cours Polymères VII)

→ Nécessité de caractériser qualitativement la distribution entière ou au moins des grandeurs caractéristiques (ex : moyenne, écart-type).
(cfr cours Polymères II, 2^{ème} partie)

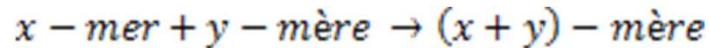
→ **Nécessité de contrôler la distribution de masse moléculaire/longueur de chaînes via les conditions de synthèse → Cours d'aujourd'hui**

Introduction

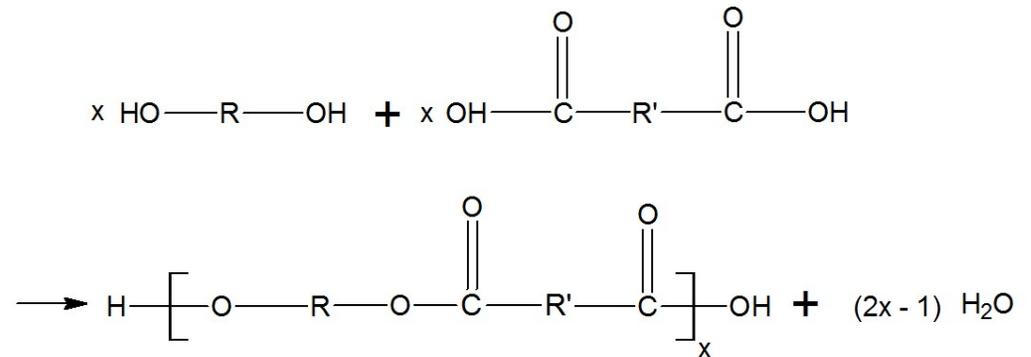
2 catégories de réaction de polymérisation selon le mécanisme:

1. Polymérisation par condensation (ou par étape)

Des chaînes de n'importe quelle longueur x ou y se combinent pour former des chaînes plus longues.

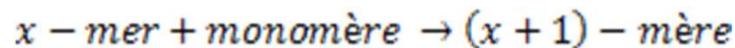


Exemple: Polyester



2. Polymérisation par croissance de chaîne (par addition)

Une chaîne de longueur x peut uniquement se combiner à un monomère afin de continuer sa croissance.



Plan

- Introduction
- Polymérisation par condensation
 - Rappel – définition de la condensation (cfr Polymères I)
 - Statistique de la polymérisation linéaire
 - Longueur de chaîne
- Polymérisation par addition radicalaire
- Résumé

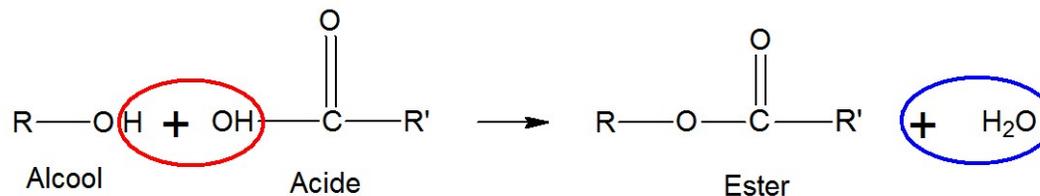
Polymérisation par condensation

Rappel

Réaction de condensation : Réaction organique entre deux entités chimiques et formation d'un troisième composé (*polymère condensé*), avec éjection d'une petite molécule (le plus souvent de l'eau).

Exemple : réaction d'estérification d'un acide organique et d'une base organique (alcool)

→ Formation d'une molécule d'eau à partir du H de la liaison alcool et du groupement [OH-] de l'acide organique.



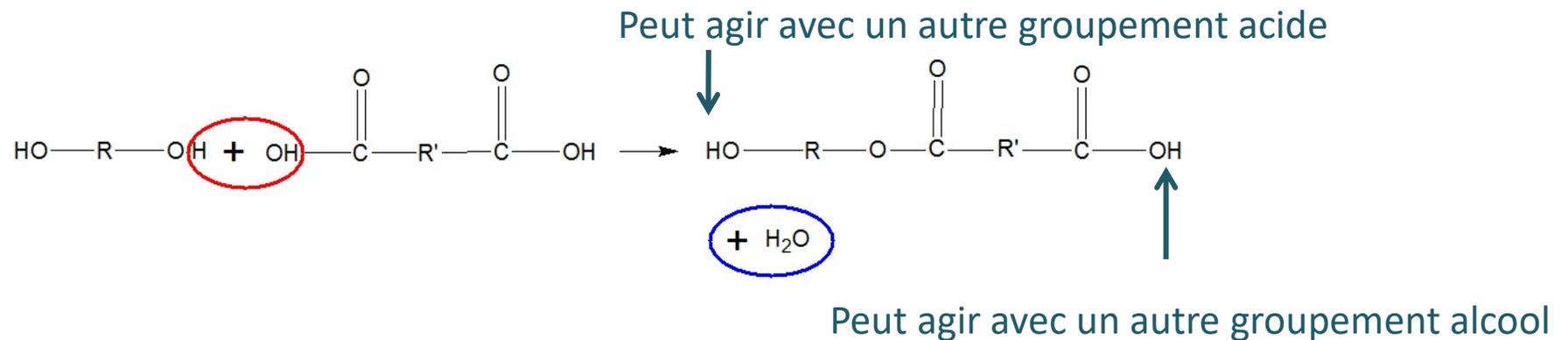
Ce sont les groupements fonctionnels qui participent à la réaction.
(-OH pour l'alcool et -OH-C=O pour l'acide organique)

Polymérisation par condensation

Rappel

On peut former des chaînes de polymères par réaction entre deux molécules di-fonctionnelles qui peuvent réagir à chaque extrémité (polycondensation).

Exemple : Réaction d'estérification (dialcool + diacide)



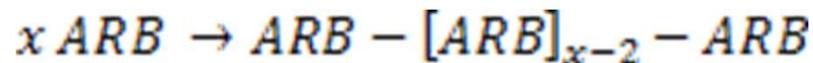
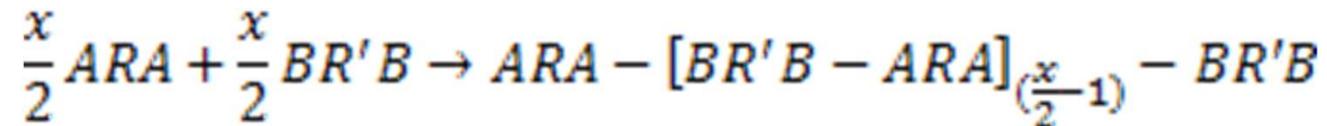
La molécule ainsi formée est toujours di-fonctionnelle (groupement alcool et acide)

(Chaque molécule de monomère possède au moins 2 fonctions chimiques réactives)

Polymérisation par condensation

Statistique de la polymérisation linéaire

Soit 2 réactions de polymérisation par condensation à partir de monomères di-fonctionnels, où A et B représentent les 2 groupes fonctionnels complémentaires.



Chaque molécule polymère contient un nombre total x de groupes A répartis selon :

- 1 groupe A qui n'a pas réagi
- (x - 1) groupes A qui ont réagi

Polymérisation par condensation

Statistique de la polymérisation linéaire

p = probabilité de trouver un groupe A qui a réagi

= fraction molaire de groupes A qui ont réagi

= avancement de réaction des groupes A

(1-p) = probabilité de trouver un groupe A qui n'a pas réagi

N = nombre total de molécules impliquées présentes

n_x = nombre de molécules contenant x groupes A (réagi et non réagi) $N = \sum_{x=1}^{\infty} n_x$

La probabilité de trouver une molécule avec x groupes A (ayant réagi ou non)

= nombre de moles ou fraction molaire de ces molécules = $\frac{n_x}{N}$

= probabilité de trouver une molécule avec x groupes A dont (x-1) ont réagi et 1 n'a pas réagi.

$$\frac{n_x}{N} = p^{x-1}(1-p) = \textit{fraction molaire de x - m\`ere}$$

Polymérisation par condensation

Longueur moyenne des chaînes (en nombre) : \bar{x}_n

- En moyenne, il y a un groupe A non réagi/molécule.
 - Soit N_0 : le nombre initial de molécules au début de la réaction.
 - Soit N : le nombre total de molécules à un moment pendant la réaction
- Il y a N groupes A qui n'ont pas réagi →
→ $(N_0 - N)$ est le nombre de groupes A qui ont réagi.

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \text{fraction de groupes A qui ont réagi} \quad (I)$$

A ce moment, les N_0 molécules initiales de monomères sont réparties dans les N molécules

⇒ le nombre moyen de molécules de monomères / molécules est

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} \quad (II)$$

⇒ En combinant (I) et (II):

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - p}$$

Polymérisation par condensation

Longueur moyenne des chaînes (en nombre)

Pour de bonnes propriétés mécaniques des polymères condensés, la longueur de chaîne moyenne doit être de l'ordre de 100.

$$p = 1 - \frac{1}{\bar{x}_n} \quad \longrightarrow \quad p_{100} = 1 - \frac{1}{100} = 99\%$$

⇒ Pour un mélange stoechiométrique (A et B), p doit être de 99%.

⇒ Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, il faut que la réaction de polymérisation par condensation soit très avancée!

⇒ Génie chimique (= contrôle des conditions de réaction) pour déplacer les équilibres des réactions dans le "bon" sens

Plan

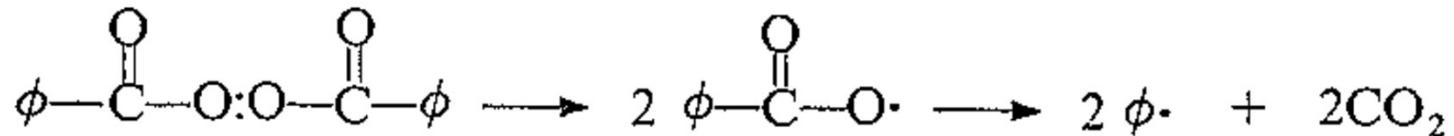
- Introduction
- Polymérisation par condensation
- Polymérisation par addition radicalaire
 - Mécanisme
 - Longueur de chaîne
- Résumé

Polymérisation par addition radicalaire

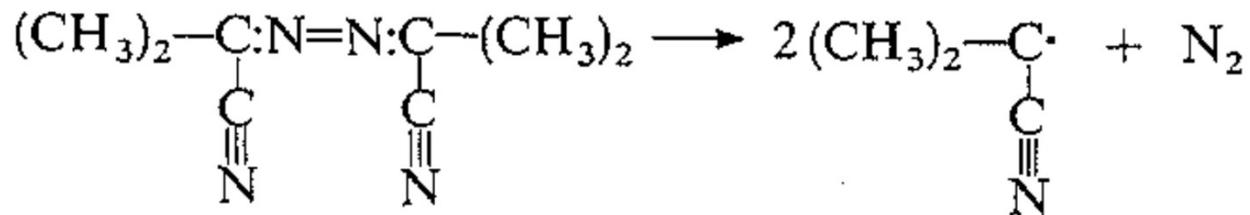
La polymérisation par addition est initiée par la présence de **radicaux libres** = espèces neutres électriquement avec un électron non partagé (ex : Cl•)

Les radicaux pour l'initiation de la polymérisation par addition sont généralement obtenus par décomposition thermique de peroxydes organiques ou de composés azotés = **initiateurs**.

Benzoyl peroxide



Azobisisobutyronitrile



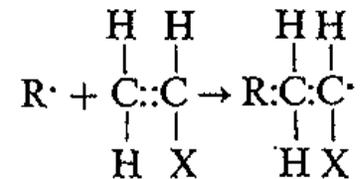
Polymérisation par addition radicalaire

Mécanisme

La molécule d'initiateur (I) subit une décomposition pour donner deux radicaux libres $R\bullet$:



Le radical s'ajoute ensuite à un monomère en accrochant un électron d'une liaison double, pour former une liaison simple avec le monomère, mais en laissant un électron libre à l'autre extrémité :



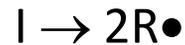
La liaison simple, formée par le partage d'une paire d'électrons est notée « : » ou « - »

La double liaison, formée par le partage d'une double paire d'électrons est notée « :: » ou « = ».

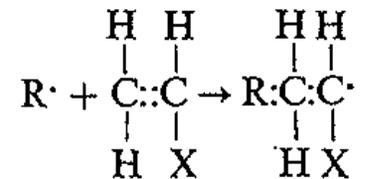
Polymérisation par addition radicalaire

Mécanisme

La molécule d'initiateur (I) subit une décomposition pour donner deux radicaux libres $R\bullet$:



Le radical s'ajoute ensuite à un monomère en accrochant un électron d'une liaison double, pour former une liaison simple avec le monomère, mais en laissant un électron libre à l'autre extrémité :



La réaction d'addition est représentée par : $R\bullet + M \rightarrow P_1\bullet$

P_1 représente le polymère en croissance avec un motif

Le produit de la réaction par addition est toujours un radical libre

Polymérisation par addition radicalaire

Mécanisme



L'allongement de la chaîne est alors possible par l'addition de ce radical avec une unité monomère :



etc...

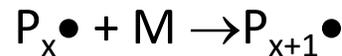
La réaction de propagation s'écrit : $P_x\bullet + M \rightarrow P_{x+1}\bullet$

On suppose généralement que la réactivité est indépendante de la longueur de chaîne.

(En cinétique chimique, on dit que toutes les étapes ont la même *constante de vitesse*)

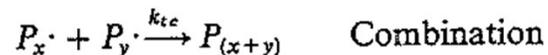
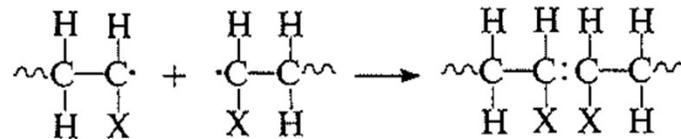
Polymérisation par addition radicalaire

Mécanisme



Les chaînes en croissance peuvent subir une réaction de terminaison, qui arrête la croissance, de 2 manières :

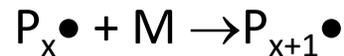
- 1) 2 chaînes en croissance (radicalaires) peuvent s'additionner pour former une liaison simple entre elles = **combinaison**



Où P_{x+y} est une chaîne polymère morte (non radicalaire) contenant (x+y) fois le motif.

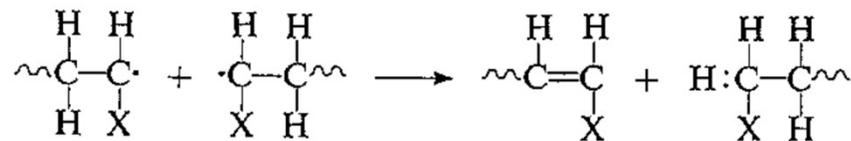
Polymérisation par addition radicalaire

Mécanisme



Les chaînes en croissance peuvent subir une réaction de terminaison, qui arrête la croissance, de 2 manières :

2) Il est possible d'extraire un proton (H^+) de l'avant-dernier atome de C d'une des chaînes en croissance = **dismutation**



La proportion de chaque mode de terminaison dépend des **polymères formés** et de la **température de réaction** mais dans la plupart des cas, un des 2 modes est prédominant

Polymérisation par addition radicalaire

Longueur de chaîne moyenne instantanée

On obtient une distribution de longueur de chaîne en polyaddition (comme en polycondensation) en raison de la nature aléatoire de la réaction de terminaison.

→ La longueur de chaîne moyenne en nombre est souvent exprimée en termes de longueur cinétique de chaîne (ν).

$$\nu = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}}$$

Vitesse d'addition des monomères aux chaînes

Vitesse d'initiation

avec [M] : concentration en monomères

[I] : concentration en initiateurs

Polymérisation par addition radicalaire

Longueur de chaîne moyenne instantanée

$$v = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}}$$

Si la réaction de terminaison est exclusivement la dismutation : $\bar{x}_n = v$

→ Les longueurs de chaîne ne sont pas affectées par la terminaison

Pour une terminaison par combinaison, les longueurs de chaînes doublent

⇒ Statistiquement $\bar{x}_n = 2v$

La longueur de chaîne moyenne peut être exprimée en fonction de ξ , qui représente le nombre moyen de chaînes mortes (non radicalaires) produites par la réaction de terminaison.

Polymérisation par addition radicalaire

Longueur de chaîne moyenne instantanée

$\overline{x_n}$ est un des facteurs les plus importants pour déterminer certaines propriétés mécaniques des polymères.

→ Le chimiste peut contrôler la longueur de chaînes via [M] et [I]

⇒ Pour de bonnes propriétés mécaniques, [M] ↑↑

Les constantes de vitesse des différentes réactions (propagation vs terminaison) jouent également.

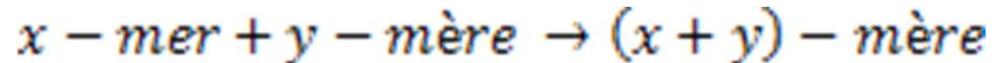
L'emploi de catalyseurs qui facilitent la polymérisation et d'inhibiteurs qui limitent les réactions de terminaison peut jouer favorablement.

Synthèse des polymères - Résumé

2 catégories de réaction de polymérisation selon le mécanisme:

1. Polymérisation par condensation (ou par étape)

Des chaînes de n'importe quelle longueur x ou y se combinent pour former des chaînes plus longues, généralement avec un sous-produit (molécule d' H_2O).



Longueur moyenne des chaînes (en nombre) :

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

où p est l'avancement de la réaction.

⇒ Pour obtenir une grande longueur de chaîne et donc de bonnes propriétés mécaniques, il faut que la réaction de polymérisation par condensation soit très avancée!

⇒ Génie chimique (= contrôle des conditions de réaction) pour déplacer les équilibres des réactions dans le "bon" sens

Synthèse des polymères - Résumé

2 catégories de réaction de polymérisation selon le mécanisme:

2. Polymérisation par croissance de chaîne (par addition)

Une chaîne de longueur x peut uniquement se combiner à un monomère afin de continuer sa croissance.

Initiation: $I \rightarrow 2 R\bullet$

Propagation: $R\bullet + M \rightarrow P_1\bullet \dots \quad P_x\bullet + M \rightarrow P_{x+1}\bullet$

Réactions de terminaison: soit combinaison, soit dismutation

Si dismutation, la longueur de chaîne $\bar{x}_n = v$

Si combinaison, la longueur de chaîne $\bar{x}_n = 2v$

avec v longueur cinétique de chaîne:

$$v = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}}$$

⇒ Il est possible de contrôler la longueur de chaînes via $[M]$ et $[I]$, ou bien par l'ajout de catalyseurs de propagation et/ou d'inhibiteurs de terminaison.