

Université Med BOUDIAF de M'sile
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Matière : Chimie des Polymères
Code : UEM2

COURS N° 2

Objectif :

Le but principal de ces cours est de fournir à l'étudiant les bases théoriques et expérimentales de la chimie des polymères et qui consiste à l'utilisation des réactions chimiques pour la préparation des polymères. Pour cela il est nécessaire de connaître quelques notions sur les macromolécules, les différentes origines des polymères, ainsi que leurs structures. Les techniques de polymérisations, de caractérisations et le comportement mécanique à l'état solide des polymères constituent également une base solide permettant à l'étudiant de se familiariser au mieux avec ce genre de cours.

Contenu du cours :

Chimie macromoléculaire.
Réactions en chaînes (Radicalaire, ionique et coordonnée).
Réactions par étape (Polycondensation et polyaddition).
Copolymérisation.

Chimie macromoléculaire :

Une macromolécule est une très grande molécule. Cette notion a été introduite en 1922 par le chimiste allemand Hermand Staudinger, elle résulte généralement de l'assemblage par des liaisons covalentes d'un grand nombre de groupements chimiques semblables ou différents nommés motifs de répétitions.

Un ensemble de macromolécules de même nature chimique forme un polymère.

Polymérisation :

On appelle polymérisation la réaction chimique où le procédé permet la synthèse d'un polymère à partir de monomères. C'est une réaction qui à partir de molécule de faible masse moléculaire (monomère) forment par des liaisons de celle-ci des composés de masses moléculaires élevées.

Les différentes réactions chimiques utilisables pour réaliser la synthèse des polymères se regroupent en deux familles, Figure 14.

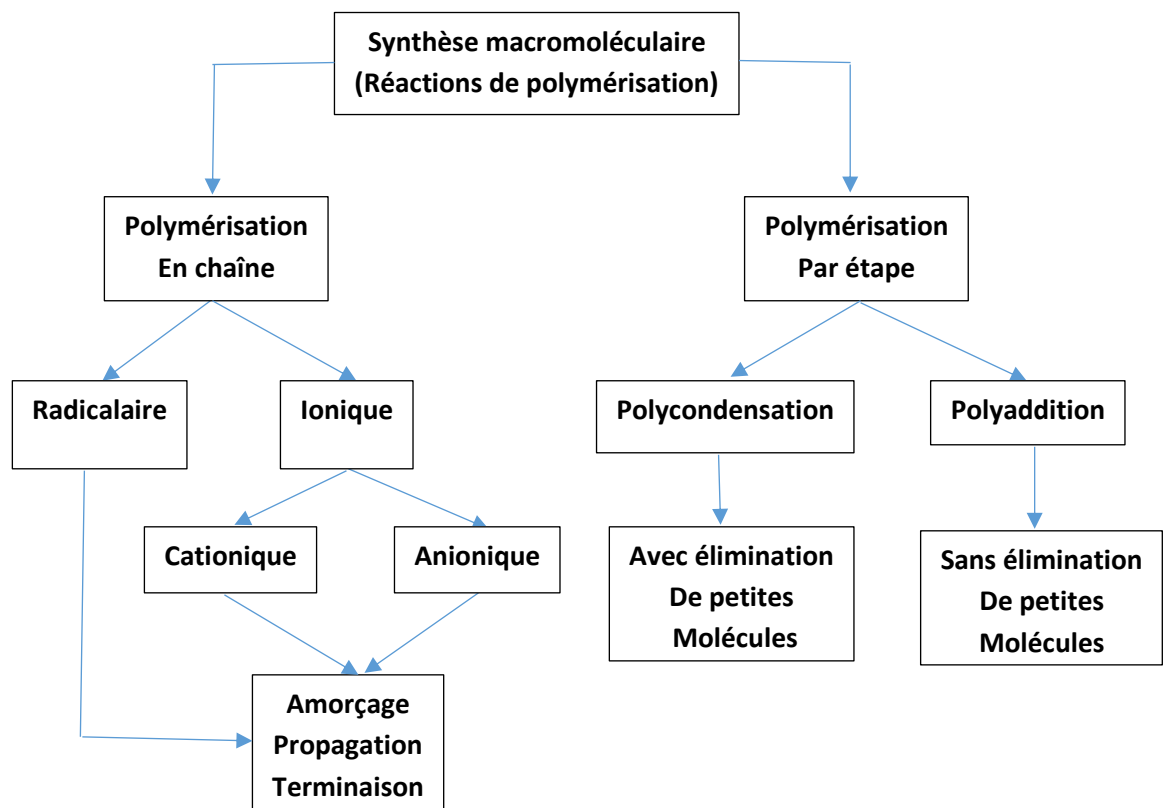


Figure 14 : Différentes voies de polymérisations

Polymérisation en chaîne :

C'est le type de polymérisation au cours du quelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement de réaction entre monomères et sites réactifs de la chaîne.

Polymérisation par étapes :

Un grand nombre de molécules possèdent au moins deux groupes fonctionnels qui se soudent les uns aux autres par des réactions chimiques, ces réactions se font avec élimination de petites molécules (H_2O , HCl , NH_3 ) est sont appelées « polycondensation » ou sans élimination appelées « polyaddition ».

Réactions de polymérisation en chaîne :

L'exemple typique d'une polymérisation en chaîne est donné par la polymérisation des dérivées vinyliques.



On peut distinguer deux types principaux de polymérisation en chaîne :

- Polymérisation radicalaire
- Polymérisation ionique

La polymérisation radicalaire, amorcée par des radicaux libres, et à laquelle se rattachent les polymérisations par la chaleur et la lumière.

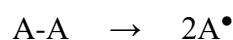
La polymérisation ionique, amorcée soit par des réactifs dits cationiques du type Friedel Crafts par exemple ($AlCl_3$, BF_3 ), soit par des réactifs dits anioniques (organomagnésiens, organolithiens, amidure de sodium,).

Nous étudierons successivement ces deux types de polymérisations, s'effectuant par l'intermédiaire de centre actifs radicalaire ou ionique.

Polymérisation radicalaire :

a) Réaction d'amorçage :

Cet amorçage est le plus souvent réalisé à l'aide de réactifs (amorceur) dont la dissociation donne naissance à des radicaux libres.



L'azobisisobutyronitrile (AIBN) présente l'inconvénient de générer des sous-produits cancérigène.

L'AIBN est une molécule qui se décompose facilement en diazote (gaz) et un radical stable : le groupement nitrile, Figure 15.

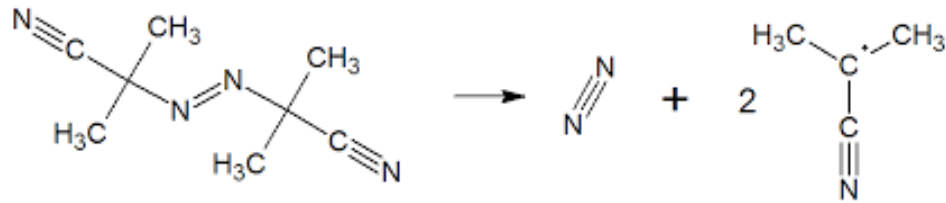


Figure 15 : Décomposition thermique de l'AIBN

b) Réaction de propagation :

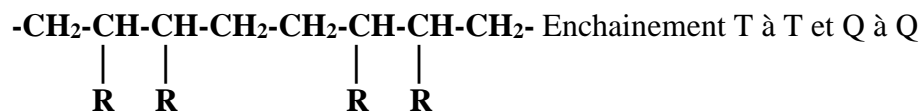
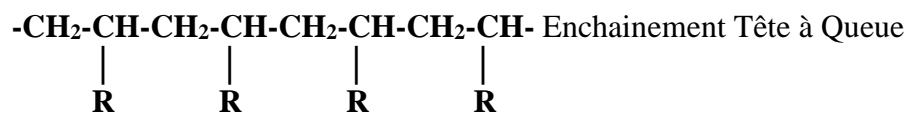
Les molécules des monomères s'additionnent successivement selon une réaction en chaîne.



⋮
⋮
⋮



Qui peuvent s'unir de deux façons différentes :

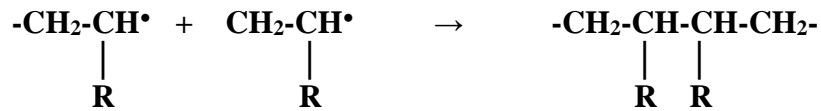


Pour les polymérisations radicalaires il se forme en général des enchaînements réguliers tête à queue, mais des petites proportions d'enchaînements irréguliers ont été observés pour certains polymères, exemple : L'acétate de polyvinyle.

c) Réaction de terminaison :

La destruction des centres actifs radicalaire se produit par des réactions de radicaux entre eux, pour cela, on distingue deux types de réactions

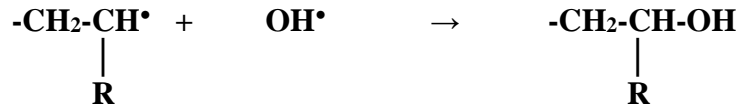
- Désactivation par combinaison des chaînes :



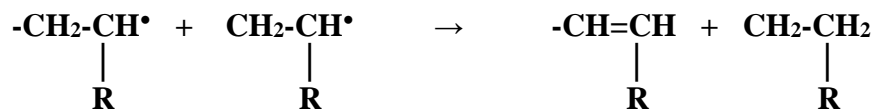
Ou bien :



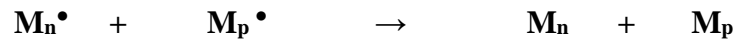
Le centre actif peut d'ailleurs aussi réagir avec un radical primaire provenant de l'amorceur :



- Désactivation par dismutation ou disproportionnement :



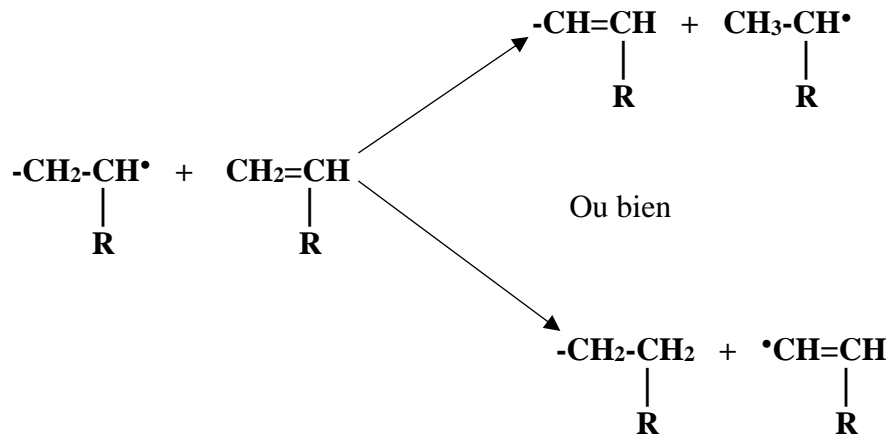
Ou bien :



Ces réactions conduisent à la fois à l'interruption de la croissance des macromolécules et à la disparition des centres actifs. D'autres réactions peuvent provoquer l'interruption de la croissance, sans que le centre actif disparaisse. Il s'agit des réactions de transfert de chaîne.

d) Réactions de transfert :

Il se forme un nouveau centre actif, qui n'est plus lié à la macromolécule. Par exemple, la réaction du centre actif avec une molécule de monomère.



Le nouveau radical libre peut amorcer la formation d'une nouvelle chaîne.

Polymérisation ionique :

Dans les polymérisations ioniques, le centre actif renferme deux groupements plus ou moins ionisés ou polarisés entre lesquels viennent s'insérer les molécules de monomères.

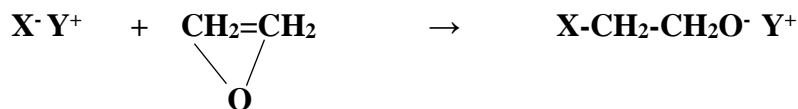
On distingue plusieurs types de réactions de polymérisation ioniques, suivant la catégorie d'amorceurs et suivant la charge portée par le polymère.

Les amorceurs anioniques fixent par exemple leur groupement négatif sur une double liaison vinylique, selon la réaction :



Une liaison covalente s'est établie entre l'anion X^- et le carbone N° 1, le doublet électronique de la liaison π ayant été repoussé sur le carbone N° 2 avec formation d'un carbanion, qui peut demeurer plus ou moins associé au contre ion Y^+ .

L'atome portant la charge négative peut d'ailleurs être aussi un atome électronégatif, comme l'oxygène ou le soufre. Par exemple, dans le cas de l'oxyde d'éthylène.



Les amorceurs cationiques fixent un cation Y^+ sur la double liaison, donnant naissance à un carbocation.



Dans tous les cas, la réaction de propagation se poursuit par fixation du monomère sur le carbocation ou sur le carbanion.

Polymérisation anionique :

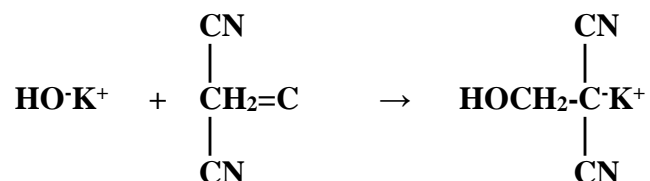
Ce sont à l'heure actuelle les polymérisations ioniques les mieux connues.

Réaction d'amorçage :

Les amorceurs anioniques sont des donneurs d'électrons, permettant la formation d'un anion sur le monomère. On peut distinguer deux types d'amorceurs :

- a) **Les bases :** (d'après Lewis, ce sont des composés pouvant céder un doublet électronique)

Elles peuvent s'additionner sur une double liaison en formant un carbanion. La potasse ou la soude amorcent par exemple la polymérisation de monomère très réactifs comme le cyanure de vinylidène.



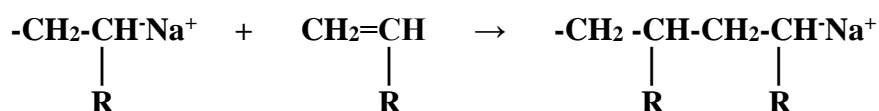
Mais ces hydroxydes sont des bases trop faibles ($\text{pK}_a = 14$) pour amorcer des monomères comme le styrène ou le chlorure de vinyle. Les dérivés organométalliques ($\text{pK}_a = 20$ à 40) sont des bases plus fortes et plus efficaces pour un amorçage anionique.

On utilise en général des dérivés organosodés, organolithiens ou organomagnésiens. Par exemple, le butyllithium amorce la polymérisation du styrène.

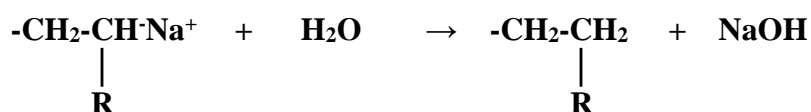


Réaction de propagation :

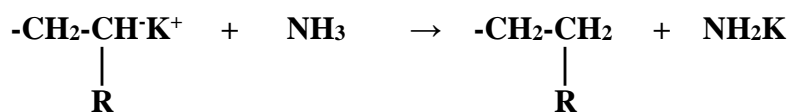
La réaction de propagation s'effectue par fixation du monomère sur le ou les centres actifs organométalliques :



Réaction de terminaison et de transfert :



Certains solvants peuvent parfois aussi interrompre la réaction de croissance par suite de réaction de transfert. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de l'ammoniac liquide comme solvant :



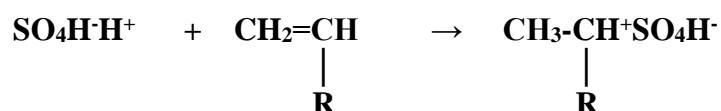
NH_2K peut éventuellement amorcer une nouvelle chaîne.

Polymérisation cationique :

Réaction d'amorçage :

Alors que les amorceurs anioniques étaient des bases ou des donneurs d'électrons, les amorceurs cationiques sont des acides selon la théorie de Lewis, c'est-à-dire des accepteurs d'électrons.

Certains acides protoniques classiques (acide de Bronsted) agissent en cédant directement un proton qui forme une liaison covalente en utilisant les électrons π de la double liaison.

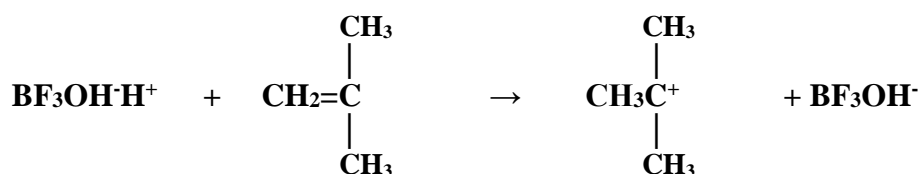


Mais ces acides sont en général assez peu efficaces et donnant lieu à des réactions de terminaison ou de transfert importantes. On utilise plus souvent des composés du type « catalyseurs de Friedel et Crafts », comme BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 Tous ces composés sont des accepteurs d'électrons car ils possèdent des orbitales libres.

Le mécanisme de leur action est encore mal connu, mais on admet en général qu'ils ont un rôle catalytique et qu'ils ne sont pas actifs en absence d'un cocatalyseur, qui joue par exemple le rôle de donneur de proton et forme avec eux un acide complexe. Par exemple, l'eau pourrait jouer le rôle de cocatalyseur avec TiCl_4 ou avec BF_3 :

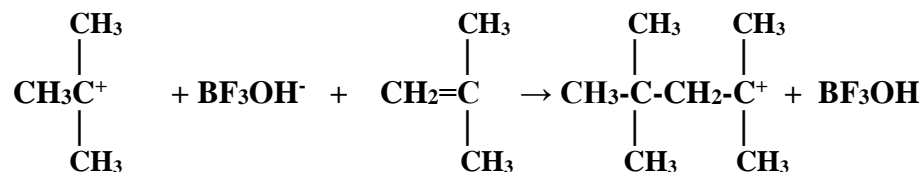


Et le proton se fixerait sur le monomère :



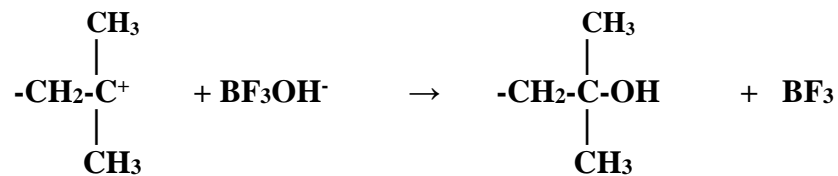
Réaction de propagation :

Les ions carbanium formés durant l'amorçage peuvent ensuite réagir avec d'autres molécules.

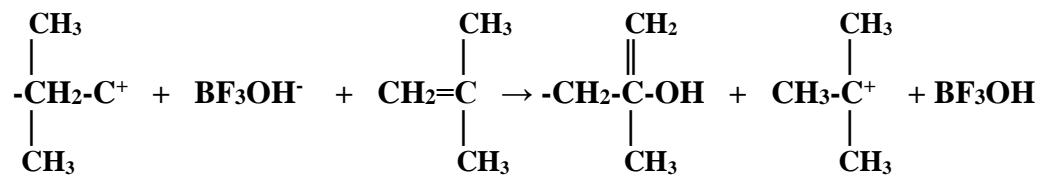


Réaction de terminaison et de transfert :

La destruction des centres actifs peut provenir soit de la réaction avec des impuretés basiques présentes dans le milieu, soit de réactions unimoléculaires de réarrangement de la paire d'ions. Par exemple, on peut avoir capture d'un groupement OH porté par la base conjuguée.



Mais le plus souvent, l'interruption de la croissance des macromolécules est due à des réactions de transfert au solvant ou au monomère.

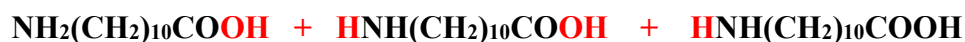


Les réactions de transfert et de terminaison diminuent en général lorsqu'on abaisse la température, et c'est la raison pour laquelle on effectue souvent les polymérisations cationiques à basse température (-100°C par exemple). On obtient ainsi de hauts polymères, ce qui est assez rare à la température ordinaire.

Réactions par étape (Polycondensation et polyaddition) :

Réaction de polycondensation ou de polymérisation par condensation :

Elle consiste en une succession de réactions chimiques classiques dont le résultat est l'union de molécules polyfonctionnelles, en général avec élimination d'un composé. Le plus souvent, celui-ci est de l'eau mais il peut être aussi de l'ammoniac, un hydracide, etc. Par exemple, un aminoacide peut se condenser avec lui-même :



Ou bien, un diacide avec une diamine :



Il peut y avoir aussi une réaction entre deux molécules de polymère :

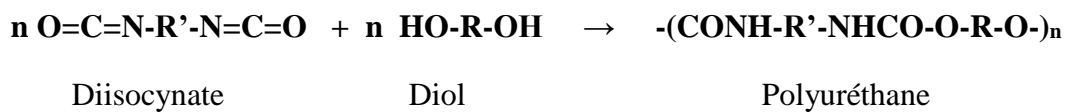


Contrairement à la polymérisation en chaîne, où il se forme dès le début des hauts polymères, le poids moléculaire du produit formé dans une polycondensation croît progressivement.

Réaction de polyaddition :

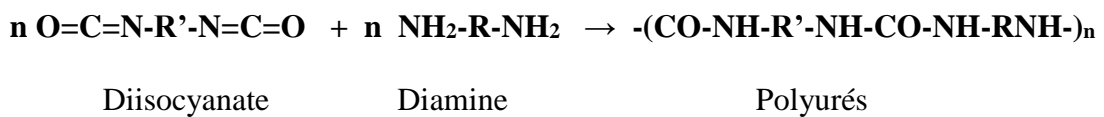
Il ya quand même certaines polymérisations par étapes qui sont des polyadditions où chaque étape est une réaction d'addition qui se fait sans aucune élimination de petites molécule. Par exemple la polyaddition par étape des diols sur les diisocyanates conduit aux polyuréthanes.

Premier exemple : Réaction de synthèse du polyuréthane.



La réaction est du type polyaddition exothermique, elle s'effectue entre un groupement hydroxyle (-OH), par la présence d'un hydrogène libre et d'un groupement isocyanate (-NCO)

Deuxième exemple : Réaction de synthèse du polyurés.



Copolymérisation :

La copolymérisation est un processus de polymérisation dans lequel deux ou plusieurs types de monomères différents réagissent ensemble pour former une macromolécule contenant des unités de répétition provenant de chaque monomère. Les copolymères sont des polymères qui résultent de cette copolymérisation. La combinaison de différents monomères permet d'obtenir des copolymères avec des propriétés et des caractéristiques uniques, qui ne seraient pas possibles avec des polymères homopolymères (issus d'un seul type de monomère).

Exemple : les copolymères sont très nombreux et sont largement utilisés dans l'industrie, ainsi que dans la vie de tous les jours. Nous avons donc et à titre d'exemple :

Le **SB** : Styrène-Butadiène

Le **EVA** : Ethylène-Acétate de Vinyle

Le **ABS** : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène

Le **SBR** : Stryène-Butadiène-Rubber

Types de copolymères :

Copolymères alternés :

Ce type de copolymère présente dans structure une alternance entre les deux sortes de monomères



Copolymères statistiques :

Les copolymères statistiques sont également appelés copolymères aléatoires. Dans ce type de copolymérisation, les monomères réagissent de manière aléatoire, conduisant à une distribution statistique des unités de répétition le long de la chaîne polymérique.



Exemple de copolymère statistique :

Un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle peut être obtenu par copolymérisation des deux monomères dans un rapport molaire donné. Les unités de répétition de styrène (Ph) et de méthacrylate de méthyle (MA) sont réparties aléatoirement le long de la chaîne.

Applications des copolymères statistiques :

Les copolymères statistiques présentent une grande diversité de propriétés en fonction de la composition et de la nature des monomères utilisés. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les adhésifs, les revêtements, les plastiques et les matériaux d'emballage.

Copolymères en blocs (ou copolymères à séquence spécifiée) :

Les copolymères séquencés sont également appelés copolymères en blocs ou copolymères à séquence spécifiée. Dans ce type de copolymérisation, les monomères réagissent pour former des séquences distinctes et bien définies de chaque type d'unité de répétition le long de la chaîne.



Exemple de copolymère séquencé :

Un copolymère séquencé de styrène et de butadiène peut être obtenu par copolymérisation séquentielle des deux monomères. Les séquences de styrène (S) et de butadiène (B) sont répétées de manière régulière le long de la chaîne.

Applications des copolymères séquencés :

Les copolymères séquencés présentent des propriétés uniques, car ils combinent les propriétés des monomères individuels dans des séquences bien définies. Ils sont utilisés dans les pneus, les élastomères, les adhésifs, les matériaux d'emballage, et les membranes sélectives.

Autres types de copolymères :

Outre les copolymères statistiques et séquencés, il existe d'autres types de copolymères, tels que les copolymères en greffon et les copolymères greffés. Les copolymères en greffon ont des chaînes latérales branchées sur une chaîne principale, tandis que les copolymères greffés ont des segments latéraux de polymère différents greffés sur une chaîne principale.

Exemple de copolymère en greffon :

Un copolymère en greffon de polystyrène peut être obtenu en greffant des chaînes latérales de polystyrène sur une chaîne principale de polybutadiène.

Applications des copolymères en greffon :

Les copolymères en greffon sont utilisés pour améliorer les propriétés d'adhérence et de compatibilité entre différentes phases polymériques dans les mélanges de polymères, ainsi que pour améliorer la résistance aux chocs et la résistance mécanique des matériaux.

Applications générales des copolymères :

Les copolymères sont largement utilisés dans de nombreuses industries en raison de leur capacité à combiner les propriétés de différents monomères et d'obtenir des matériaux aux caractéristiques spécifiques. Les applications des copolymères couvrent une vaste gamme de produits, tels que les plastiques, les adhésifs, les élastomères, les fibres textiles, les matériaux d'emballage, les revêtements, les membranes sélectives, et bien plus encore. La copolymérisation offre une flexibilité et une diversité dans la conception de nouveaux matériaux polymères pour répondre aux besoins de diverses applications industrielles et technologiques.

Références bibliographiques :

- Cowie, J. M. G., & Arrighi, V.** (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.
- Fried, J. R.** (2013). *Polymer Science and Technology*. Pearson.
- Mark, J. E., & Bikales, N. M.** (Eds.). (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.
- Kroschwitz, J. I., & Howe-Grant, M.** (Eds.). (2003). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley.
- Manas-Zloczower, I., & Wilczyński, K.** (Eds.). (2014). *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. CRC Press.
- Rudin, A.** (2013). *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Press.
- Gibson, P., & Bochmann, M.** (Eds.). (2017). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier.
- Nelson, D. L., Cox, M. M.** (2017). *Lehninger Principles of Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.
- Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Gatto, G. J.** (2018). *Stryer's Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.
- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P.** (2014). *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Gold Book).** (2019). *Polymer nomenclature*.
- Odian, G.** (2014). *Principles of Polymerization*. Wiley.
- Cowie, J. M. G.** (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.
- E S.Zérari,** Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle : Chimie des matériaux. Juin 2011. 20-30.