

Cours sur les polymères

Vincent LAPINTE



MAT

Sommaire du cours

1. Polymérisation en chaîne : cas de la polymérisation radicalaire
2. Polymérisation radicalaire contrôlée
3. Polymérisation ionique
4. Polycondensation
5. Polymérisation par ouverture de cycle
6. Photopolymérisation et fabrication additive
7. Mélange de polymères
8. Mise en œuvre



polycondensation

M_n

T_g

DP_n

T_f

N'oubliez pas ce que nous avons vu ensemble en MAT 3 !!

I_p

conv

M_w

E

ε

Polymérisation en chaine

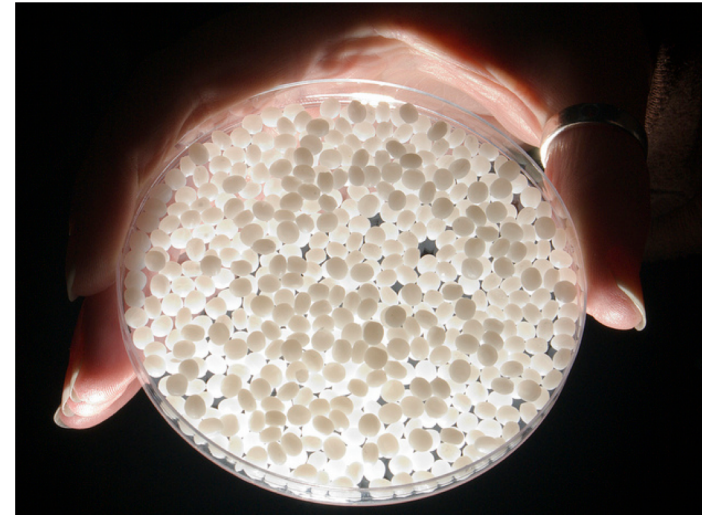
Chapitre 1

Polymérisation radicalaire

Vincent LAPINTE



MAT
Matériaux



Plan

- 1- Qu'est ce que la polymérisation radicalaire ?
- 2- **Mécanisme** de polymérisation
 - 2-1- Formation des radicaux primaires et amorçage
 - 2-2- Propagation
 - 2-3- Terminaison bimoléculaire
 - 2-4- Les réactions de transfert
- 3- **Cinétique** de polymérisation
 - 3-1- Longueur cinétique de chaîne (λ)
 - 3-2- Expression des vitesses par étapes
 - 3-3- Réactions de transfert
- 4- **Télomérisation** : transfert volontaire
- 5- **Polymérisabilité** des monomères

La polymérisation radicalaire est-elle utilisée industriellement ?

Le polystyrène



Les polyacrylates (PMMA...)

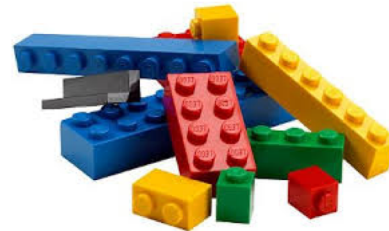


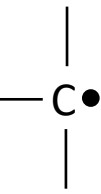
Le PAN



Precursor for carbon fibers

Les copolymères (ABS...)



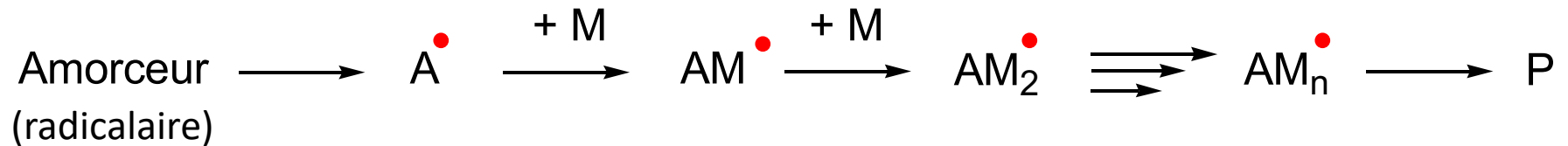


1- Qu'est ce que la polymérisation radicalaire conventionnelle ?

Naissance

Vie

Arrêt de la croissance



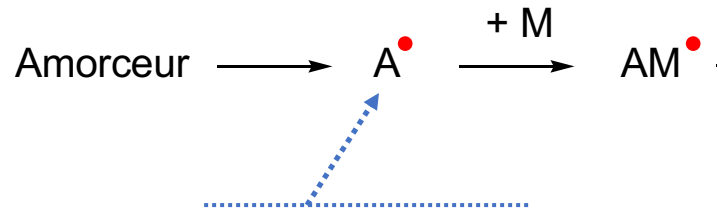
Amorçage, propagation, terminaison ou transfert sont des événements indépendants les uns des autres

Attention :

Inhibition des radicaux par _____ (formation d'hydroperoxydes (ROOH) stables)
→ nécessité de dégazer le milieu réactionnel (travail sous azote)

2- Mécanisme de polymérisation

2-1- Formation des radicaux primaires et amorçage



Ne pas confondre formation des radicaux primaires et réaction d'amorçage

Les radicaux primaires A^{\bullet} sont obtenus par décomposition homolytique d'un amorceur :

Amorçage _____ : décomposition thermique ou redox d'un amorceur

Amorçage _____ : décomposition photochimique d'un amorceur

Les radicaux peuvent aussi être obtenus par :

Amorçage _____ : coupure homolytique de l'amorceur sous l'action d'un rayonnement e^{-} , γ ...

Amorçage _____ : coupure homolytique du monomère sous l'action de la chaleur sans amorceur

L'amorçage consiste en la réaction d'un radical primaire avec la première molécule de monomère
La vitesse d'amorçage dépendra de la vitesse d'apparition des radicaux primaires

Comment évaluer la réactivité d'un amorceur ?

Vitesse de dissociation de l'amorceur (k_d)

Temps de demi-vie de l'amorceur ($t_{1/2}$)

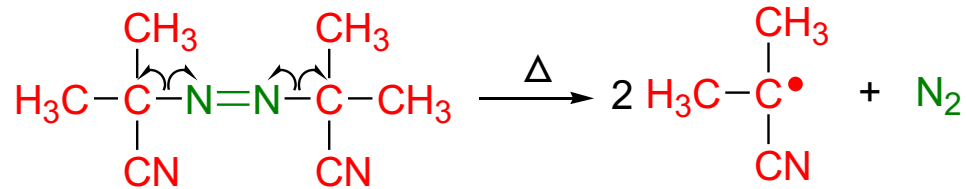
} Aspects cinétiques

Amorçage

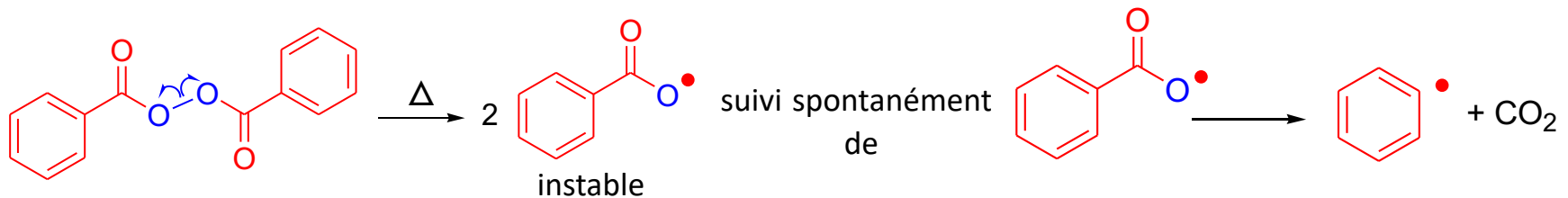
- Décomposition **thermique** d'un amorceur chimique
- Réaction **redox**

- Décomposition d'un amorceur chimique

Les **diazoïques** avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN)



Les **peroxydes** avec le peroxyde de benzoyle (POB)



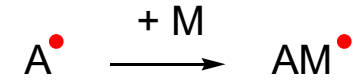
Les **persulfates**

La scission homolytique est d'autant plus forte que l'**électronégativité** des atomes est élevée :

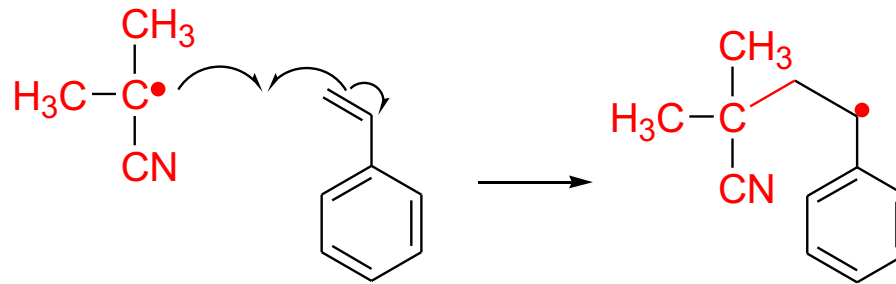
$$E_{\text{d}(\text{O}-\text{O})} < E_{\text{d}(\text{N}-\text{N})} < E_{\text{d}(\text{C}-\text{C})}$$

f : _____ de l'amorceur

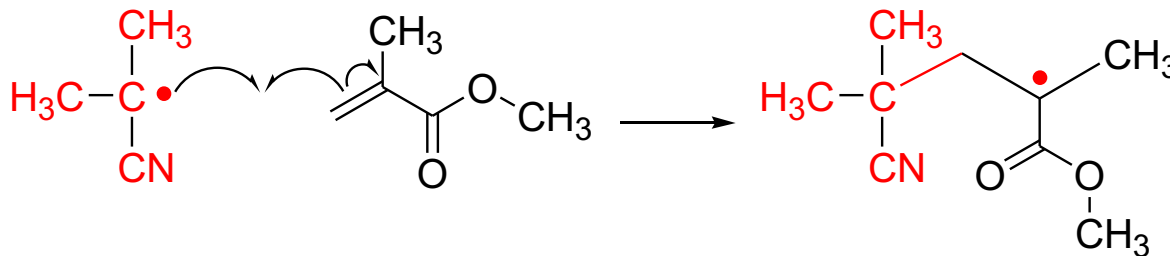
Amorçage



Styrène



Méthacrylate de méthyle

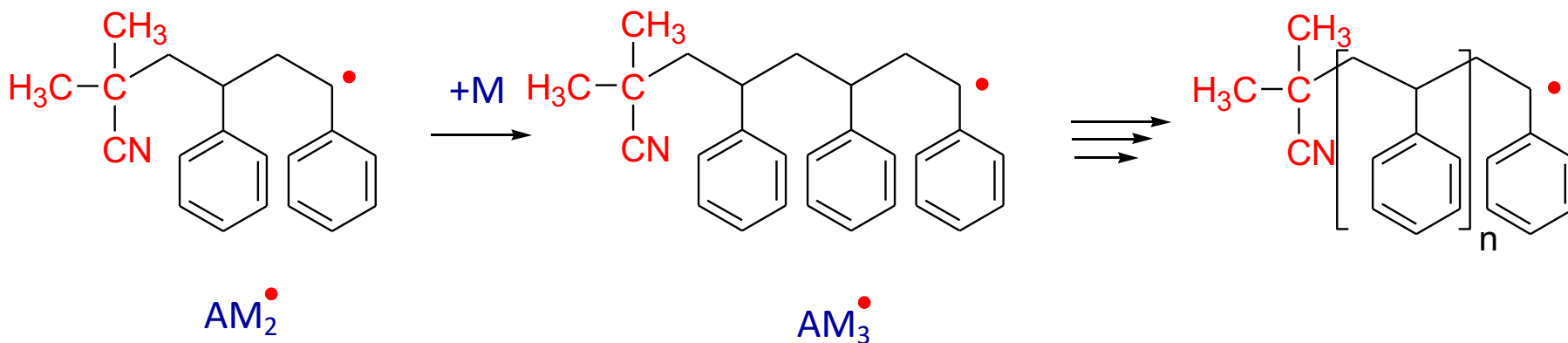
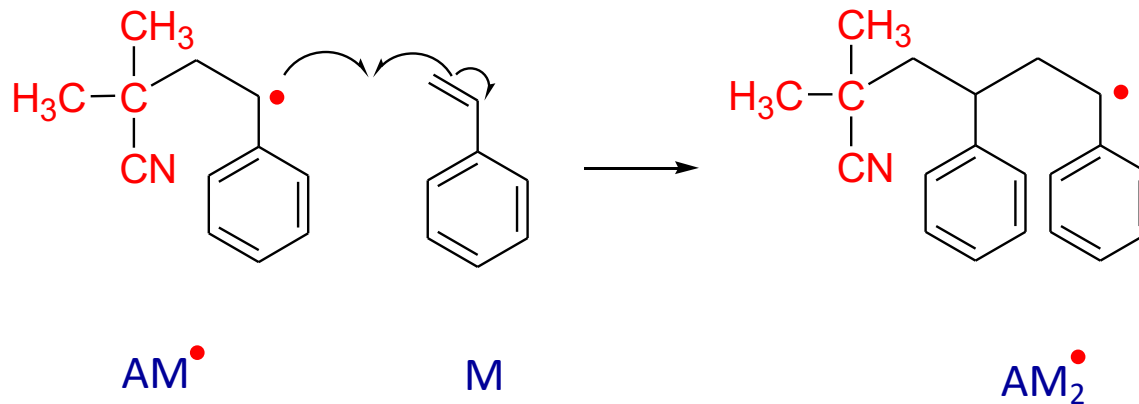


$f < 1$ (proportion de l'amorceur qui génère un radical) en général voisin de 0,6 (effet de cage)
En général, radical porté par le carbone le plus substitué : _____ favorisée

2-2- Propagation



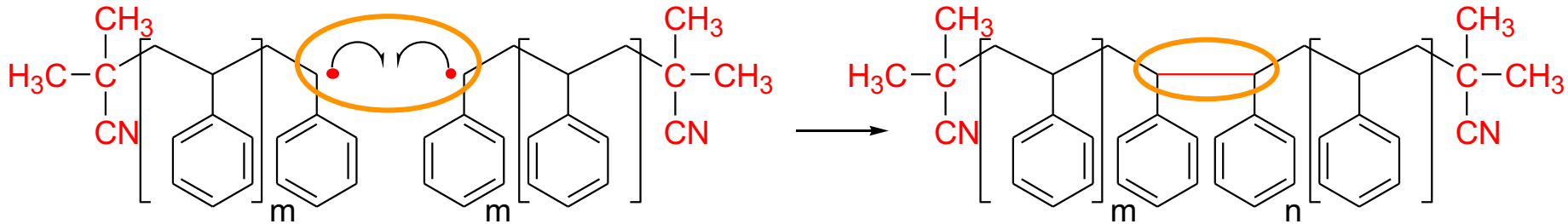
k_p : vitesse de propagation



Regarder l'extrémité de chaîne !!

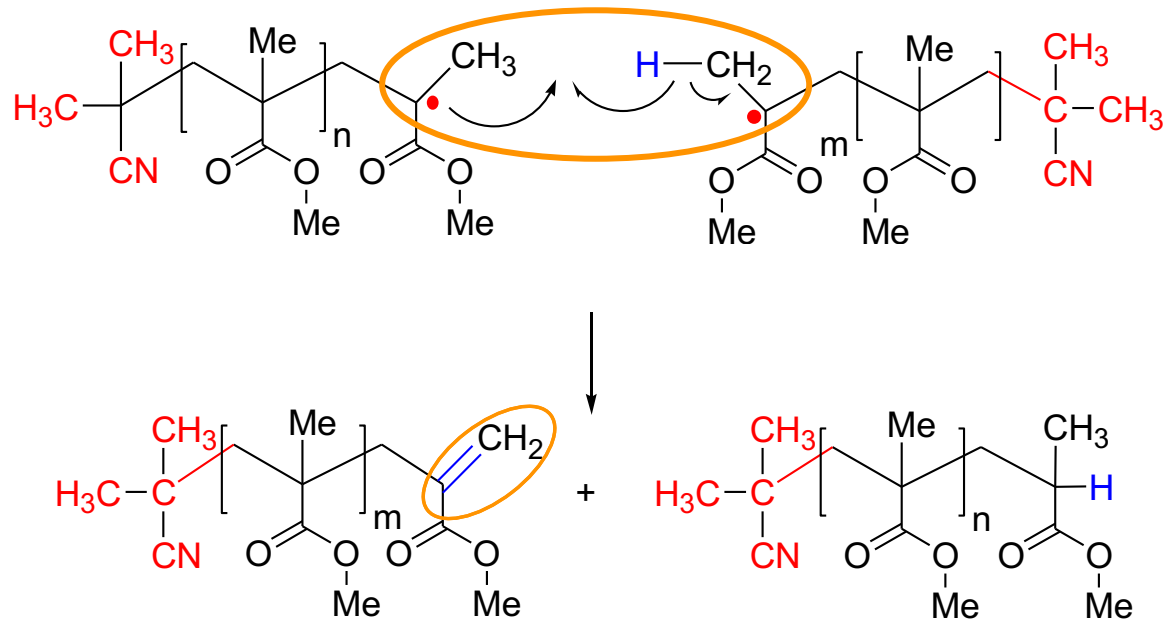
2-3- Terminaison bimoléculaire

_____ de deux macroradicaux : _____



Vitesse de terminaison par couplage (k_{tc})

_____ de deux macroradicaux

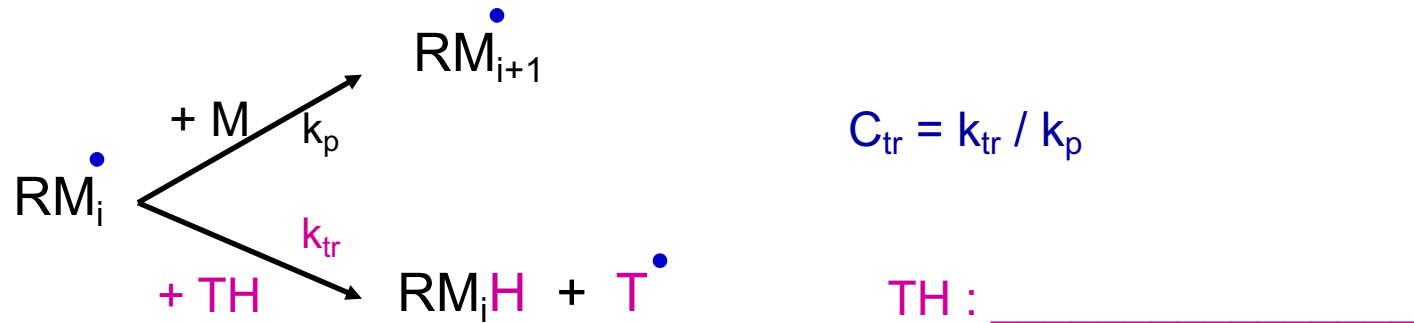


Vitesse de terminaison par dismutation (k_{td})

2-4- Les réactions de transfert

Au cours d'une réaction de transfert, le centre actif est transféré sur une autre espèce qui possède un (il n'est pas détruit)

Elles correspondent à des réactions entre la chaîne en croissance avec différentes espèces moléculaires présentes dans le milieu : amorceur, monomère, solvant, ...



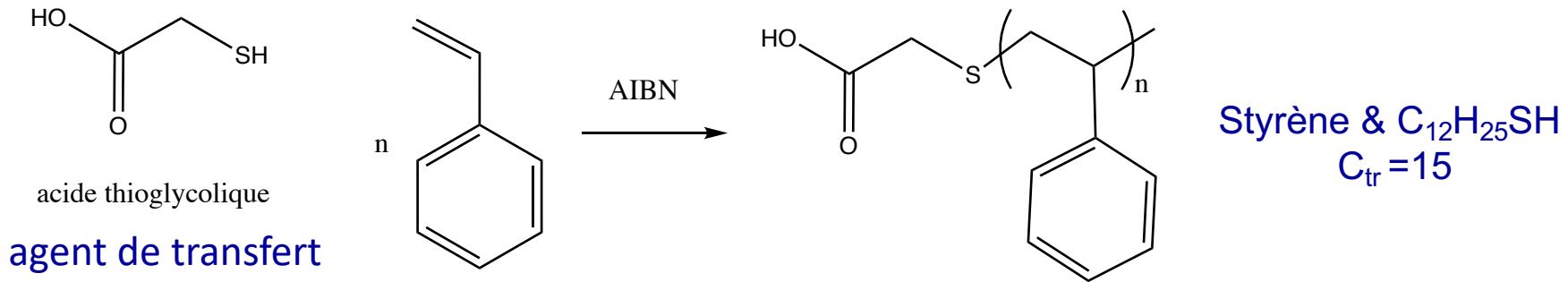
Conséquences : arrêt de la chaîne en croissance avec diminution des masses molaires moyennes

Exemples de constante de transfert C_{tr}

MMA	chloroforme	: 10^{-4}	styrène	chloroforme	: $0,5 \cdot 10^{-4}$
	toluène	: $0,2 \cdot 10^{-4}$		toluène	: $0,1 \cdot 10^{-4}$
	CCl_4	: $5 \cdot 10^{-4}$		CCl_4	: $90 \cdot 10^{-4}$

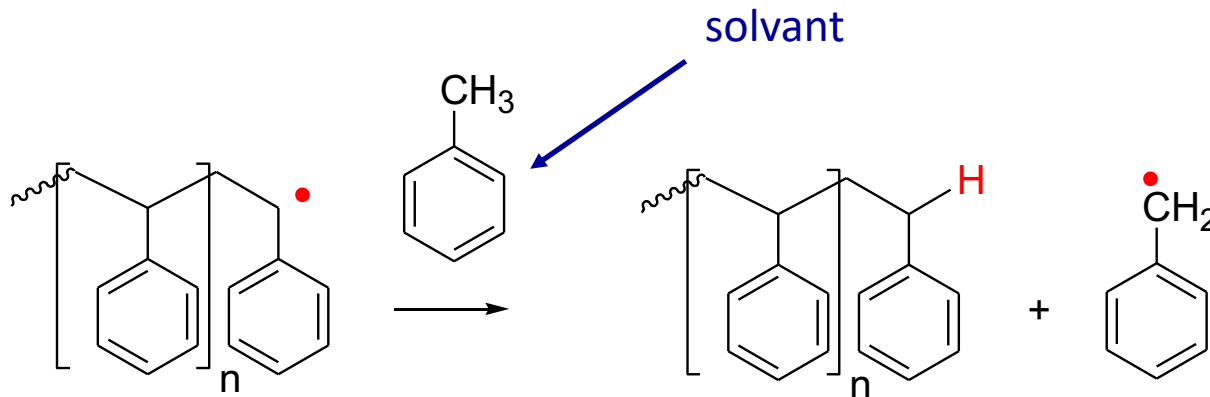
Que signifie $C_{tr} = 10^{-3}$?

- _____ par addition d'un agent de transfert pour limiter les MM
 - thiols : dodécylthiol $C_{12}H_{25}SH$, acide thioglycolique $HSCH_2COOH$... (télomérisation)



-autres agents de transfert : les dérivés halogénés ($CHCl_3$, dérivé bromé...)

- _____ si agent de transfert = composante du système :
 - solvant, monomère



-polymère → alors polymère ramifié et $MM \uparrow$: PEbd, PVAc...)

Remarques générales :

La plupart des radicaux polymères se terminent de manière prépondérante par _____
(à l'exception du transfert de chaîne)

ex : le styrène, l'acrylate de méthyle et l'acrylonitrile se terminent presque exclusivement par recombinaison

La _____ est plus importante lorsque les radicaux sont encombrés stériquement. Pour le MMA les deux mécanismes existent

Les températures élevées favorisent la dismutation, en particulier pour les radicaux encombrés stériquement

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a}$$

3- Cinétique de polymérisation

3-1- Longueur cinétique de chaîne (λ)

nombre d'unités monomères constituant un macroradical donné

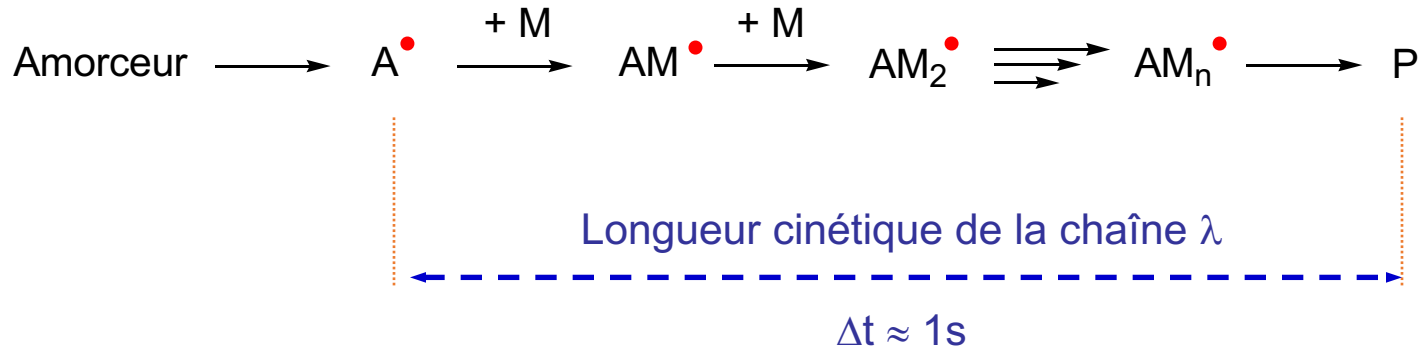
macroradical \neq polymère

Naissance : _____
 efficacité, vitesse d'amorçage ...

$f, k_d, t_{1/2}$

Vie : _____
 vitesse de propagation

k_p



La chaîne croît tant que le centre actif reste disponible
 \Rightarrow Importance de la réaction d'arrêt

$$\lambda = \frac{\text{Nombre d'unités polymérisées}}{\text{Nombre de chaînes en croissance}}$$

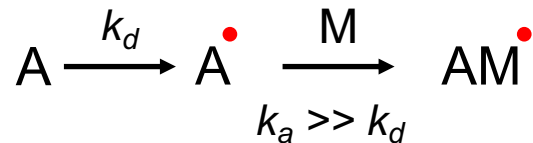
$\lambda \neq DP_n$

λ tient compte des réactions de terminaison contrairement au DP_n

3-2- Expression des vitesses par étape

$t_{1/2}$

Amorçage : formation d'un radical



$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = 2.k_d.[A]$$

$$\frac{d[AM^\bullet]}{dt} = 2f.k_d.[A]$$

$t_{1/2}$: _____ d'un amorceur correspond au temps nécessaire pour générer la moitié des centres actifs

La formation des radicaux amorceurs n'est pas instantanée : leur production se fait en continu dans le milieu. Elle est associée à une constante de vitesse et à un temps de demi-réaction qui dépend de la

Loi de décomposition de l'amorceur

$$[A] = [A]_0 e^{-f.k_d.t}$$

sachant $v_a = f.k_d.[A]$

$t_{1/2}$ de qq amorceurs radicalaires

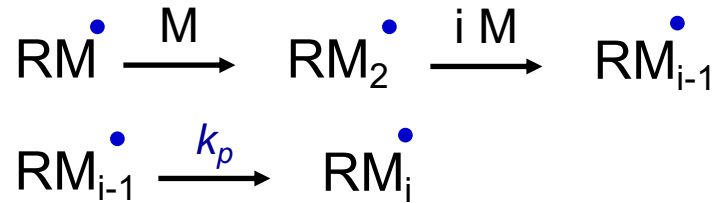
Amorceur	Température / °C			
	60	80	100	120
AIBN	18 h	50 min	7,2 min	-
(PhCO ₂) ₂	45 h	3,7 h	24 min	≈ 2 min
(CH ₃ CO ₂) ₂	30 h	2,2 h	12 min	< 1 min
tBuOOtBu	-	-	218 h	22 h
tBuOOH	-	-	165 h	12 h

équation _____ pour l'amorçage

$$K_d = A.e^{(-E_a/R.T)}$$

Remarque pratique : on considère le temps de polymérisation à $4 \times t_{1/2}$

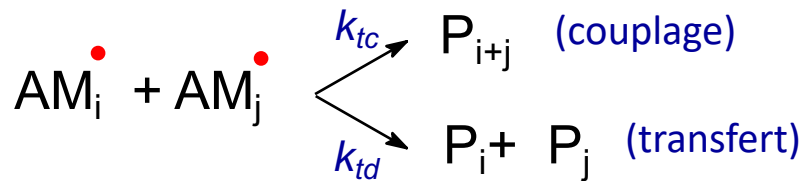
Propagation



$$V_p = - \frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}][\text{M}^*]$$

On suppose que tous les radicaux, quelle que soit la longueur de la chaîne, ont la _____

Terminaison



$$- \frac{d[\text{M}^\circ]}{dt} = 2k_t \cdot [\text{M}]^2$$

Pourquoi les réactions de terminaison ne sont pas favorisées par rapport à celle de propagation?

Le couplage ou la recombinaison de deux macroradicaux implique la rencontre entre 2 radicaux.

Cette réaction est donc **moins** _____ que la propagation car $[\text{M}] = 0,1 \text{ à } 1 \text{ M}$ et $[\text{M}^*] = 10^{-8} \text{ M}$

Nécessité de travailler à concentration faible en radicaux

Cette étape dépend de la _____ du milieu (facilité de rencontre des radicaux) et de la longueur des macroradicaux.

=> la valeur de k_t chute avec la longueur des chaînes portant les macroradicaux

cas du styrène

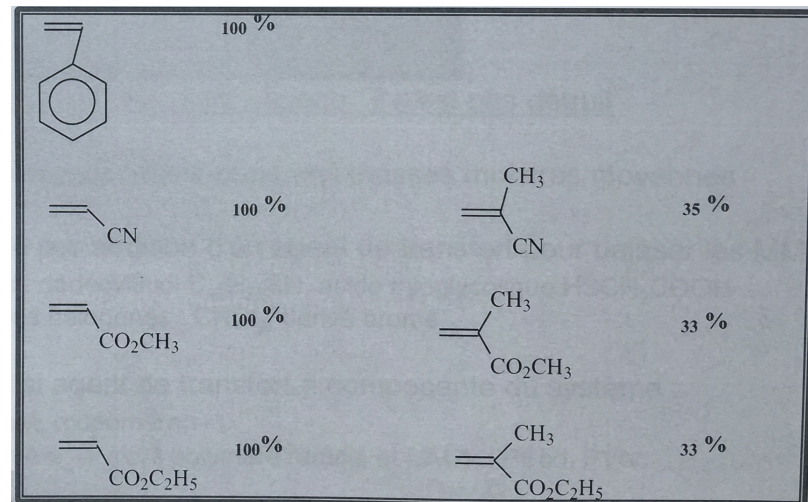
DPn	5	20	50	100	500	1000
$10^{-6} K_t$ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	198	47	18	10	1,8	1

L' _____ de la recombinaison est très faible ($E_a = 10$ kJ/mol) avec des vitesses élevées (de l'ordre de 107 L/mol/s pour les monomères les plus courants).

dépendance de la T

MMA 33% de recombinaison à 25°C
15% à 60°C

% de recombinaison



Théorie de l'état _____ : $[M^{\circ}] = \text{constante}$

$$v_a = v_t \Leftrightarrow f \cdot k_d \cdot [A] = k_t \cdot [M^*]^2$$

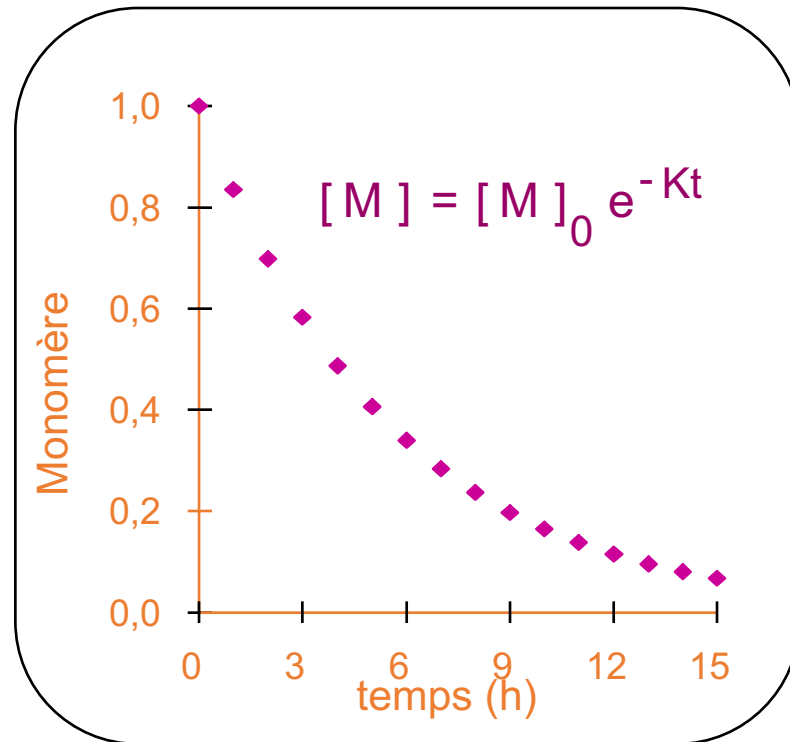
$$V_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M^*] = k_p \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [A]}{k_t}} [M]$$

La vitesse de propagation est proportionnelle à $[M]$ et $[A]^{1/2}$

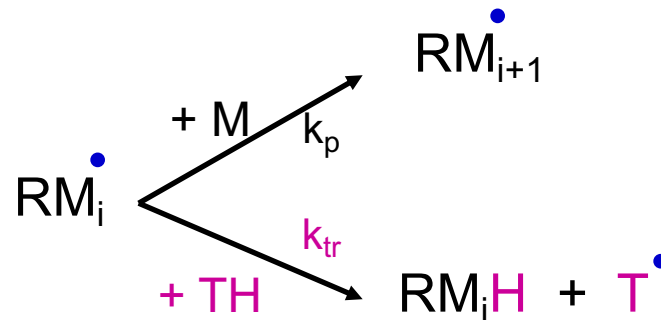
En négligeant la variation de $[A]$:

$$K = k_p \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [A]}{k_t}} = k_p [M^*]$$

$$\frac{-d[M]}{[M]} = k_p [M^*] dt = K dt$$



3-3- Réactions de transfert



La croissance des chaînes est arrêtée soit par terminaison soit par transfert.
 Nombre de chaînes = chaînes arrêtées par terminaison + chaînes arrêtées par transfert

Rappel : $\overline{DP}_n = \lambda$ cas d'une terminaison par _____
 $\overline{DP}_n = 2\lambda$ cas du _____ de deux radicaux

Différence entre \overline{DP}_n et λ ?

Équation de Mayo

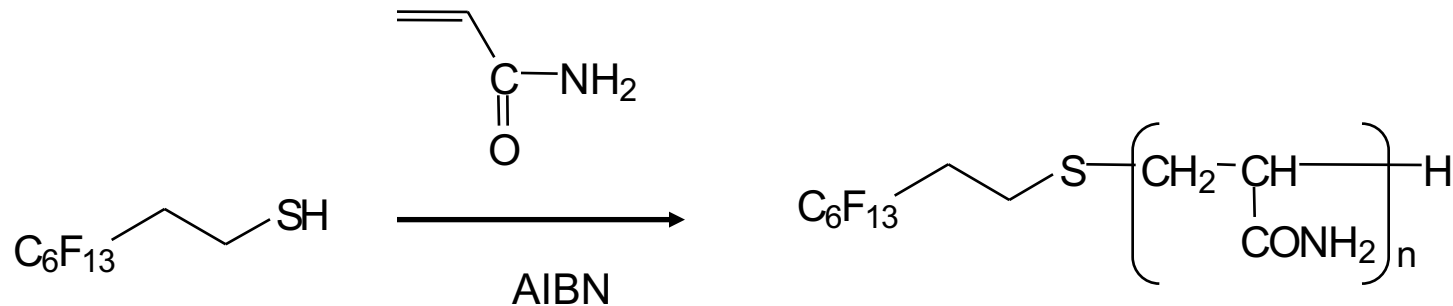
$$\overline{DP}_n = \frac{V_p}{V_t + V_{tr}} \longrightarrow \frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_{n0}} + C_{tr} \frac{[TH]}{[M]}$$

L'équation de Mayo permet de connaître le degré de polymérisation moyen en nombre en tenant compte des réactions de transfert

4- Télomérisation : transfert volontaire (voir diapo 15)

Utilisation d'une concentration importante d'un agent de transfert non dégradant (télogène)

- un peu d'AIBN pour amorcer la réaction
- beaucoup de transfert sur le télogène suivi d'un _____ -



Formation d'un télomère : oligomère (polymère de faible DP_n) fonctionnalisé

Cette méthode permet la formation de _____

Quelle est la fonction terminale dans l'exemple ci-dessus ?

5- Polymérisabilité des monomères

▪ Révisions sur les effets inductif et mésomère

Effet (I) :

Cela concerne les liaisons σ

Lié à la différence d'é_____ (χ) entre atomes liés

Atome	F	O	Cl	N	Br	I	C	H	Li
χ	4	3,5	3	3	2,8	2,7	2,5	2,1	1

+ χ est élevé + l'atome est électroattracteur d'électron

Par convention, liaison C-H $I=0$

Effet -I

-H -NH₂ -OH -CO₂R -COR -I -Br -Cl -F -CN -NO₂

→
-I croissant

Effet +I

-H -CH₃ -Et -iPr -tBu -Li

→
+I croissant

Exemples ??

Effet (M) :

Cela concerne le déplacement des électrons π et/ou des doublets non liants

Effet -M :

-CO-NH₂ -COOR -COR -CN -SO₃H -NO₂



-M croissant

Effet +M :

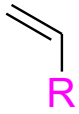
-X -OH -OR -NH₂ -NR₂ -O⁻



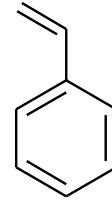
+M croissant

L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif

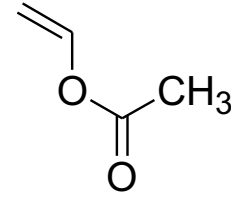
▪ Monomères polymérisables (tableau MAT 3)



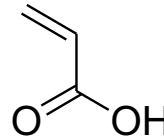
R : groupe fonctionnel



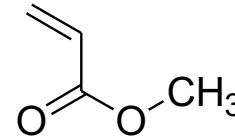
styrène



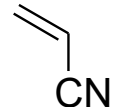
acétate de vinyle



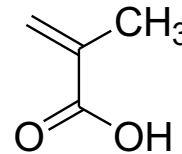
acide acrylique



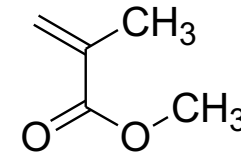
acrylate de méthyle



acrylonitrile



acide méthacrylique



méthacrylate de méthyle

• Oléfines

éthylène, propylène

butadiène, isoprène

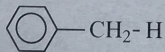
Les effets **inductifs** et de **résonance** déterminent la polymérisabilité du monomère par modification de la densité électronique de la double liaison

Les groupements qui diminuent la densité électronique (_____) de la C=C favorisent la polymérisabilité

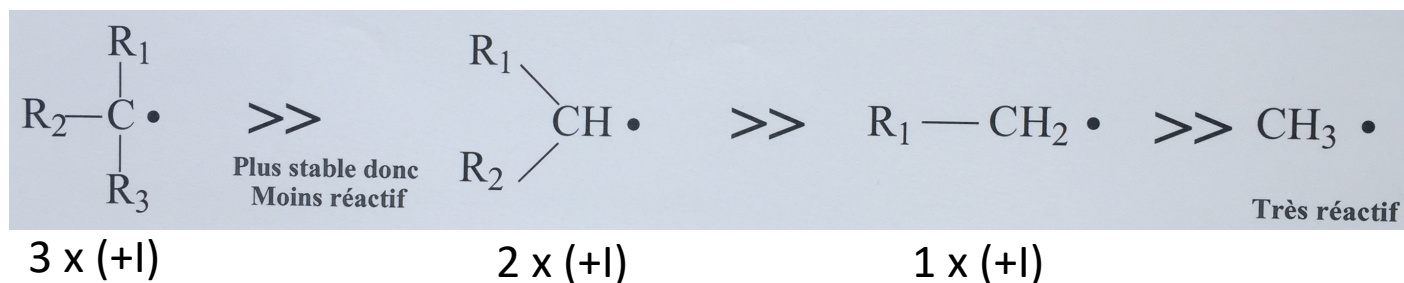
■ Stabilité des radicaux formés

Plus un radical intermédiaire est stable plus le produit sera _____

La stabilité d'un radical est liée à la force de la liaison que l'on va rompre. Plus la liaison est faible ($E_{D(C-H)}$) et plus le radical sera stable

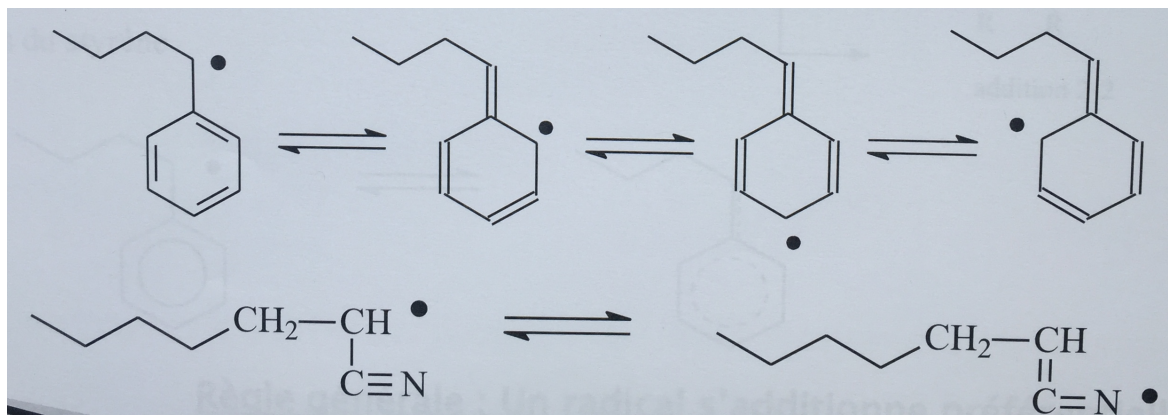
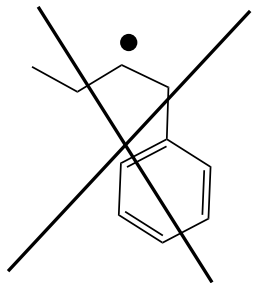
Liaison à rompre	Energie de dissociation (KJ/mol)
CH ₃ -H	426
C ₂ H ₅ -H	393
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	376
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	324
	322

Les radicaux sont stabilisés par la présence de groupements +I, +M



Remarques

La stabilisation du radical par _____ se produit également sur le substituant (cycle aromatique...)



Exercices en TD

Conditions opératoires d'une polymérisation radicalaire

En _____ (sans solvant => haute viscosité => HT + agitation mécanique)

En _____ : solvant organique, eau

En _____ : émulsion, suspension, dispersion ...

