LC45 = Synthèse de macromolécules

N L2
P Polymères (monomère, DP_n, I_p, i, $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$) + prop., Rx Rad., X orga, Structure polym.
O Connaître les voies de synthèses des polymère + caract.
PD // échelle μ et macro.
In : Pas copolymères (tps), pas cationiq (peu utilisé), Avant = Polym, structure prop
Après = Caractérisat° - loi de vitesse des 2 types de polym. TP = polysty.

In Déf° macromol (IUPAC)
+ Polymère → substance composée de macromol
Ici uniq monomère
Importance polymère → 2e matériau de construct° en masse (1e en V)
~ 300 $\bar{M}$ t / an ~ 50 kg / an / hab. ⇒ enjeux Ind.
2 gdes synthèses = en chaîne (rad, anioniq, cat) et / étape
(polycondensat° et polyaddit°) T Comparaison poly° Fosset PC ancien p 910

I) Polymérisat° par étapes

1) Présentat°

Exple = nylon 6,6 = polyamide (PA) 6-6 (pr textile) Frejmann p395
Déf° polymérisat° / étapes S Structure nylon.
↳ Monomères polyfonctionnels qui possèdent des GC antagonistes qui réagissent directemt + facilemt les 1 ac les autres
Macromol ↗ / couplage d'oligomères de + en + gd
$M_i + M_j \to M_{i+j}$
∃ 2 types = Polycondensat° (éliminat° petite mol PA) et polyaddit° = sans élim (PU).
Exple : Polyuréthane = bilan + utilisat° + mécanisme F PET

$\nu + E_a$ → polycond° lentes ⇒ Δ parfois S Tableau F p919.

Tr : On a vu com mais peut. on contrôler leur structure ?

2) Contrôle des prop φ-χ

* Cessat° ↗ car ↑° viscosité lors de la ↗ des brins → Rx s'arrête car + de réactif rencontré - Déf° polymère vivant.
∃ Rx parasite HP PC p198.

* Dimensionnalité → réticulat° (fct° monomère) - Déf° F p396
↳ Polymère 3D = ⊕ visqueux (voir dur)

* Degrés de polymérisat° $\overline{DP_n} = 1/(1-p)$ = relat° Carothers
↳ tirer la Rx (enlève H_2O Polycond°). p = degré d'avancemt F p398
S $\overline{DP_n} = f(p)$ → Il faut gd $\overline{DP_n}$ (dc p) pr bonnes prop. méca.

Pb : ↑ viscosité peut bloquer poly° ⇒ Δ ou dilut° / solvant

* Indice de polydispersité $I_p = 1 + p$ ⇒ Compromis car distribut° de M larges - Svt / étapes $I_p = 2$

Tr = Polyéthylène = le + π ms ∅ fct° réactive ⇒ ∅ / étape ⇒ Chaîne (= ⊕ utilisée).

II) Polymérisation en Chaîne

1) Présentat°

Déf° IUPAC (Chain polymerisat°)
S Exple = Polystyrène → Bilan + Applicat° F p384
1 centre actif initial uniq (rad, anion, cat, C) * ⇒ ↗ Chaîne
$R_i^* + M \to R^*_{i+1}$ (Addit° pas à pas sur le monomère)
Rq ∃ 4 types = rad, anio, catio, coordinat° (Ziegler Natta).
Pr mol insaturées (alcène, alcynes, C=O) + monomères cycliq tendus (lactames, ..)
ETAPES = Amorçage, propagat°, Terminaison, Transfert

Tr = 75% st radicalaires.

2) Polymérisat° radicalaire

Centres actifs = rad. libres → 1 insaturat° min.
S Exple polystyrène → A1 Etapes au tableau Fosset p927
+ ∃ ≠ amorceurs → Méca., tristoire, tonnage - T Exple Fosset p9
* Propagat° Régiosélective (cont. stériq) → tête + queue et
* transfert ⇒ ramificat° (Tg ↓), ↗ rapide
* Terminaison = Combinaison ou dismutat°.

Tr : Mais ∃ des avantages ⇒ anioniq.

3) Polymérisat° anioniq

S Polystyrène → Etapes = similitudes, ≠ces ac rad Fosset p940
+ T Avantages et inconv → F p394 !

CCL T comparatif ac polymérisat° en chaîne F p394.
Ouv : caractérisat° ou additifs.