Chapitre X : Elaboration de matériaux organiques thermoplastiques

Plan *(Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)*

****

I- Généralités 2
II- Polymérisation radicalaire homogène : formation radicaux 6
III- Polymérisation anionique 10
IV- Polymérisation catinoique 12
V- Relation structure / propriétés macroscopiques 12
IV- Procédés - Applications 14

****

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

Les premiers matériaux organiques de synthèse apparaissent vers 1945 (1945 : 1 MT/an => 1994 : 75 MT/an). Parmi eux, les matières plastiques : plastiques - élastomères.

- propriétés mécaniques / thermiques : usage très répandu ;
- recyclage facile et rapide à former ;
- faible coût de production

I- Généralités

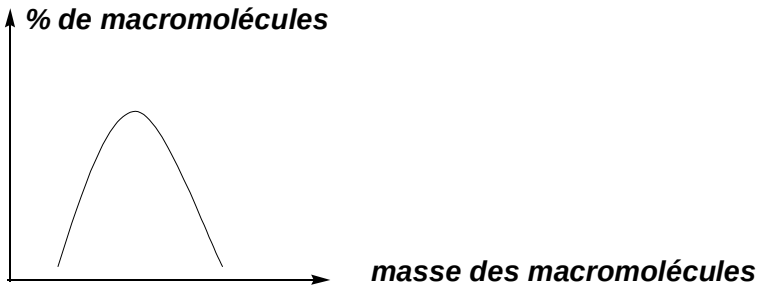
1- Définition

- ***Polymères :*** molécules engendrées par la répétition (enchaînement) d'unités structurales, appelées **motifs constitutifs**

exemple : polyéthylène $-(CH_2-CH_2)_n-$: homopolymère (1 seul motif) ;

copolymère : 2 motifs différents. (nylon, polyamide..)

- ***n, degré moyen de polymérisation*** : indice de polymérisation; n est en général de l'ordre de 1000; pour $n > 100$ on a une macromolécule ou haut polymère.
- ***Masse molaire moyenne*** : 15.10^3 à 15.10^5 g/mol; M (polymère) = n M (monomère)
- **Polydispersité :** distribution des masses molaires autour de la moyenne. On obtient une gaussienne :



- ***Polymérisation*** : toute réaction qui conduit à un polymère par enchaînement de motifs. Les molécules qui réagissent et s'enchaînent pour constituer le polymère sont appelées monomères (distinguer le terme monomère de motif).
- ***Polymérisation par addition*** **:** polyadditon (le monomère s'additionne à l'extrémité de la chaîne de croissance).

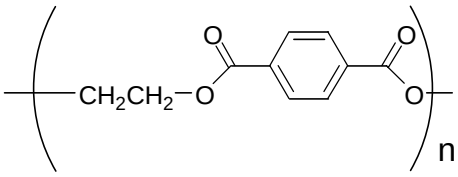
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

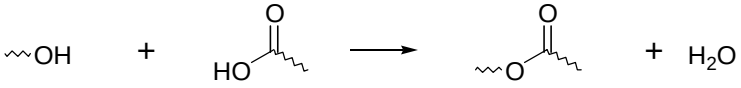
- ***Polycondensation :*** un grand nombre de molécules possédant au moins deux groupes fonctionnels se soudent les unes aux autres par des réactions chimiques (estérification, amidification) avec ou sans élimination de petites molécules (H_2O, HCl, NH_3).

exemple :

Polyéthylène téréphtalate : PET

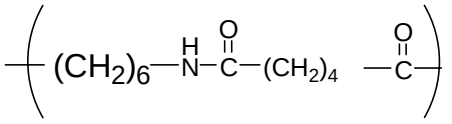


réaction d'estérification :

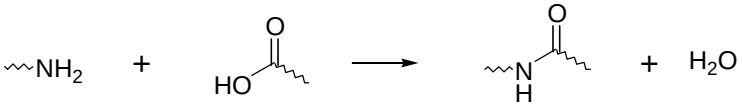


alcool ***acide carboxylique*** ***ester***

Polyamide 6,6, PA 6,6 ou nylon 6,6

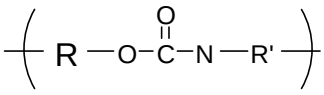


réaction d'amidification :

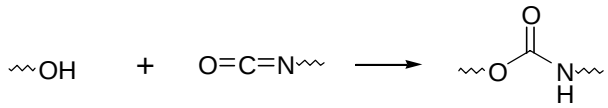


amine ***acide carboxylique*** ***amide***

Polyuréthane, PU



formation de l'uréthane



alcool ***isocyanate***

uréthane
(sans élimination)

2- Monomères

Deux monomères essentiels : le ***styrène*** et le ***métacrylate de méthyle*** qui donne deux polymères, le polystyrène, PS, et polymétacrylate de méthyle, PMMA, aux applications multiples.

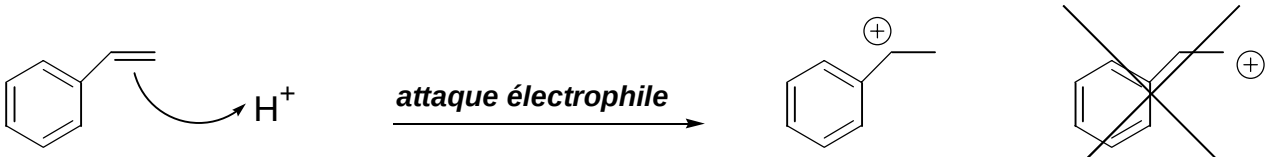
a- Styrène

Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien…) qu'avec des radicaux. Les

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique , inerte dans les conditions de réaction utilisées).

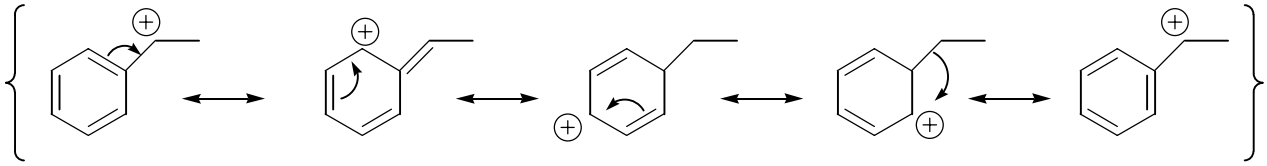


sensible à l'attaque électrophile (forte densité électronique)

stabilisé par mésomérie

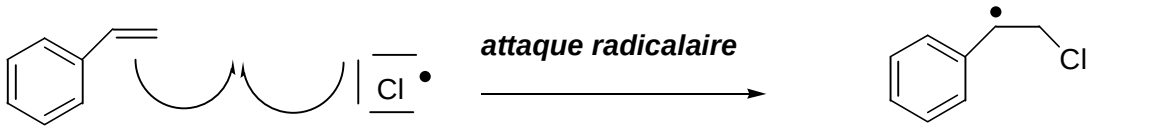
Réactivité du styrène avec un électrophile (proton)

Le carbocation formé est en effet stabilisé par mésomérie, d'où sa stabilité et donc sa « facilité » à le former (énergie d'activation abaissée) :



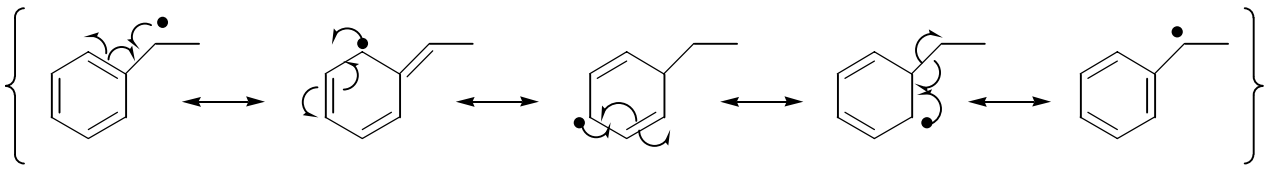
hybride de résonance du carbocation benzylique

Le styrène réagit également avec des radicaux (atomes, oxygène singulet de l'air, ou initiateur de radicaux…). L'intermédiaire formé, le carboradical est stabilisé par mésomérie, d'où sa « facilité » à le former :



stabilisé par mésomérie

Réactivité du styrène vis-à-vis de radicaux

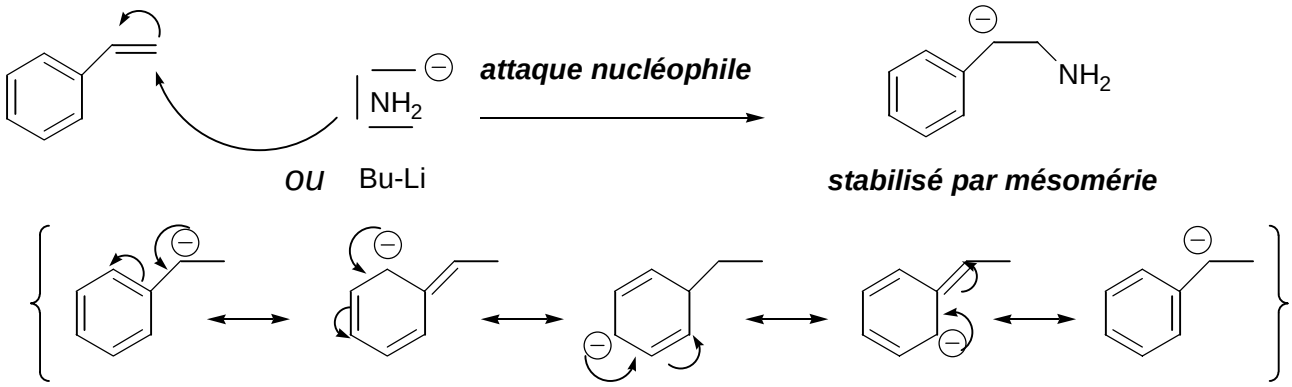


hybride de résonance du carboradical benzylique

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

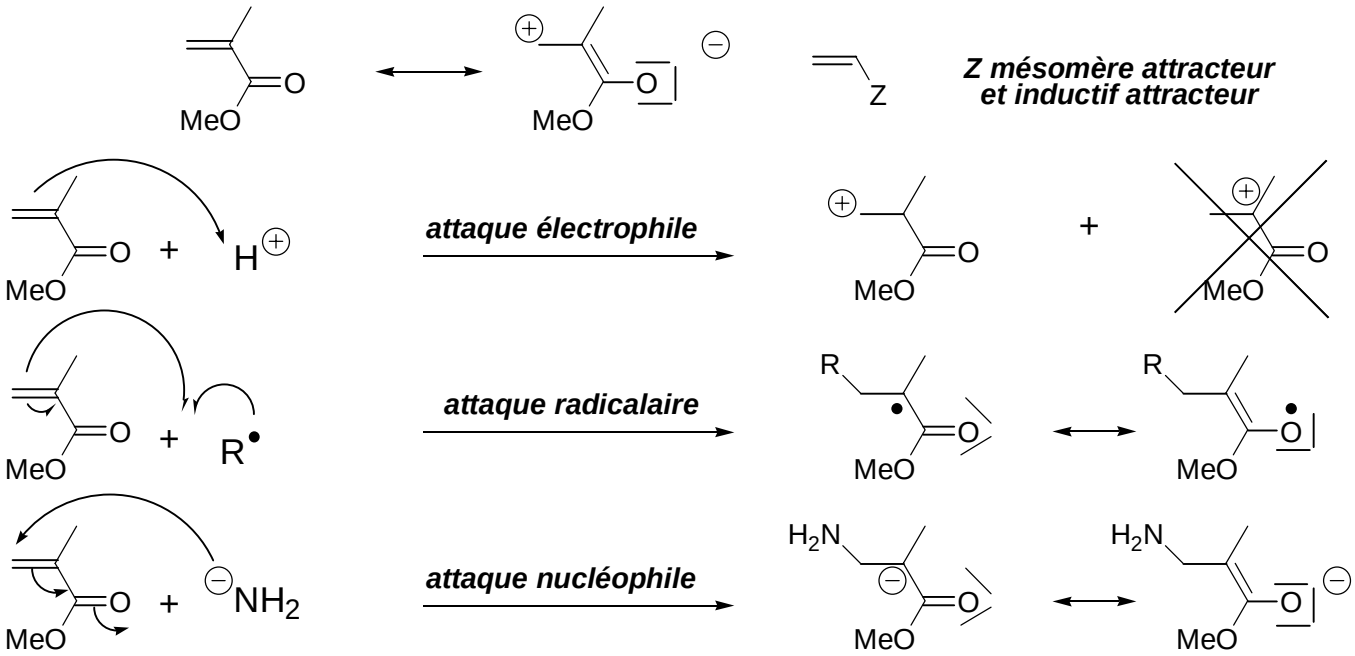
Le styrène peut enfin réagir avec des nucléophiles puissants, tels qu'un ion amidure, un organomagnéisen ou un organolithien. Le carbanion formé est stabilisé par mésomérie :



hybride de résonance du carbanion benzylique

b- Méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle a une réactivité analogue à celle du styrène. En raison du groupe carboxylique, -CO_2Me, électroattracteur (inductif et mésomère attacteur), le méthacrylate est essentiellement réactif vis-à-vis des nucléophiles (addition 1,4 cf. Cours organomagnésien) et des radicaux. Les intermédiaires réactionnels formés sont stabilisés par mésomérie. La réactivité du méthacrylate est faible vis-à-vis des électrophiles (protons ou acide de Lewis) car la double liaison C=C est appauvrie en électron (effet électroattracteur de CO_2Me).



Réactivité générale du méthacrylate de méthyle

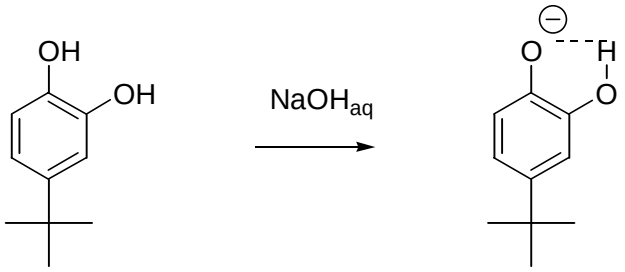
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

II- Polymérisation radicalaire homogène : formation radicaux

C'est la polymérisation la plus importante sur le plan industriel car la plus économique à mettre en oeuvre. Elle nécessite l'utilisation d'initiateurs de radicaux afin d'amorcer la réaction radicalaire.

A noter que le styrène peut polymériser spontanément à la lumière. Il est donc commercialisé avec un certain pourcentage d'inhibiteur de radicaux, dont le rôle est d'empêcher toute polymérisation radicalaire du styrène non souhaitée. Ces inhibiteurs de radicaux sont des dérivés du catéchol ou 1,2-dihydroxybenzène (ils réagissent rapidement avec tous les radicaux qui pourraient se former dans le styrène, empêchant la réaction radicalaire…). Il est donc nécessaire de se débarrasser de ces inhibiteurs de radicaux lorsqu'on souhaite faire réagir le styrène. Un simple lavage avec une solution alcaline de soude, permet d'éliminer ces composés sous forme ionique, le styrène étant insoluble dans l'eau, même basique :

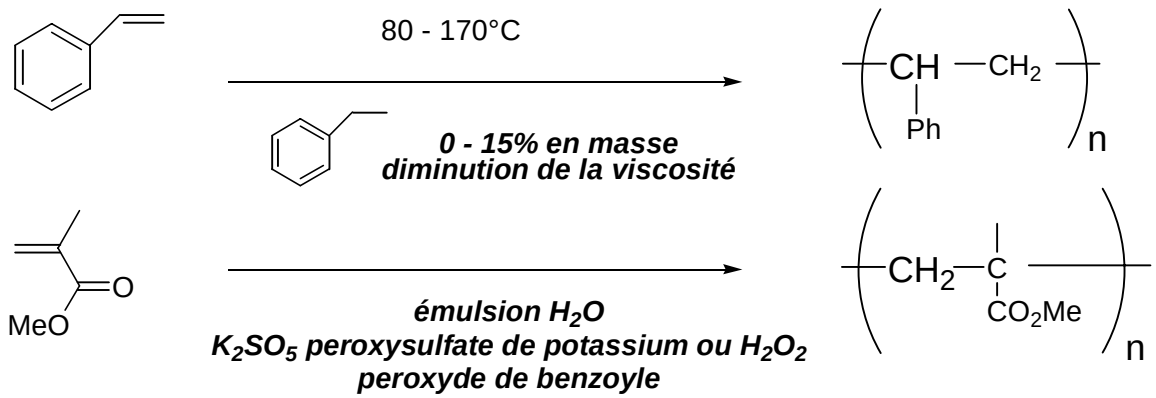


tert*-butylcatéchol** ***soluble dans l'eau

cet ion se forme facilement car il est stabilisé par mésomérie et par liaison H intramoléculaire

Elimination d'inhibiteurs de radicaux par lavage à l'eau du styrène

1- Bilan



 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.