

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

المدرسة العليا في العلوم التطبيقية- تلمسان



Ecole Supérieure en Sciences Appliquées Tlemcen

POLYCOPIE

Stéréochimie des polymères Cours

Première année master

Elaboré par :

Soraya BELKAID ép BOUHADJER

Avant-propos

Ce polycopié est un support pédagogique destiné aux étudiants inscrits en première année master chimie macromoléculaire option synthèse et application des macromolécules.

Le programme de ce support correspond à ce qui peut être fondamentale durant un semestre de cours, en permettant une assimilation progressive de la stéréochimie de la polymérisation, l'accent étant mis sur la possibilité de préparer des polymères stéréoréguliers grâce au choix judicieux des conditions expérimentales.

D'importantes différences de propriétés se manifestent entre polymère ordonné et polymère non ordonné, de même qu'entre polymère possédant des structures différentes (cis/trans, isotactique/syndiotactique).

Ce manuel regroupe les différents chapitres à savoir :

- Définition et notation stéréochimique des polymères
- Origine de la stéréochimie dans la polymérisation des alcènes
- Polymérisation Ziegler-Natta des monomères alléniques non polaire
- Polymérisation stéréospécifique des 1,3 diènes

Ce polycopié est l'effort de plusieurs années d'enseignement, il pourrait faire partie de la documentation de base dans le domaine de la chimie macromoléculaire et des sciences des matériaux.

SOMMAIRE

Chapitre I. Définitions et notations stéréochimiques des polymères

I.1. Stéréoisomérisation des polymères.....	01
1.1.1. Ethylènes monosubstitués.....	01
1.1.2. Ethylènes 1.2 disubstitués	04
1.1.3. Le 1,3 Butadiène et 1,3 butadiènes substitués en position 2	06
1.1.4. Ester de l'acide sorbique	08
1.1.5. Cas du polymère ou la chaîne possède un hétéroatome	09
I.2. Activité optique des polymères.....	10
I.3. Polymérisation stéréosélective et polymérisation stéréosélective	12

Chapitre II: Origine de la Stéréochimie dans la polymérisation des alcènes

II.1. Stéréochimie du processus de synthèse radicalaire	14
II.1.1. Méthacrylate de méthyle (MMA).....	17
II.1.2. Chlorure de vinyle	20
II.1.3. Comparaison entre le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(chlorure de vinyle).....	20
II.1.4. Acide méthacrylique	21
II.2. Polymérisation ionique et la polymérisation par coordination	22
II.2.1. Influence de la coordination	22
II.2.2. Polymérisation Stéréospécifique	24
II.2.3. Mécanisme de l'enchaînement stéréospécifique	25
II.2.4. Influence du monomère	27

Chapitre III: Polymérisation Ziegler-Natta des monomères alcéniques non polaires

III.1. Mécanisme de la polymérisation Ziegler –Natta.....	29
III.1.1. Insertion primaire ou secondaire : Régiospécificité	30
III.1.2. Propagation sur la liaison carbone-métal de transition.....	30
III.1.3 Mécanisme bimétallique ou mécanisme monométallique	32
III.1.4. Mécanisme du contrôle isotactique.....	36
III.1.5. Mécanisme de la polymérisation syndiotactique	37
III.1.6. Conclusion.....	38

Chapitre IV : Polymérisation stéréospécifique des 1.3 diènes

IV.1. Polymérisation radicalaire.....	40
IV.2. Stéréochimie dans la polymérisation anionique et anionique coordonnées des 1.3 diènes.....	42
IV.3. Polymérisation cationique	44

Chapitre V : Propriétés des polymères stéréoréguliers

V.1. Propriétés du propylène isotactique, syndiotactique et atactique	47
V.2. Poly-1.3 diènes 1.4-cis et 1.4-trans.....	47
V.3. Polyéthylène linéaire de haute densité et basse densité	47

Chapitre VI : Détermination de la stéréorégularité

VI.1. Stéréosensibilité des noyaux des différentes stéréoséquences	49
VI.2. Analyse configurationnelle des polymères éthyléniques 1.1 disubstitiés	51
VI.3. Analyse configurationnelle des polymères vinyliques	55
VI.4. Distribution statistiques des séquences polymères.....	56

Références

I.1. Stéréoisomérisie des polymères

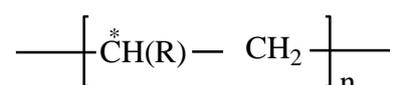
Elle caractérise les différents arrangements spatiaux (configuration) des atomes ou des substituants.

- **Les isomères de conformation** : ils peuvent être inter-convertis les uns dans les autres par le jeu des rotations des liaisons simples.
- **Les isomères de configuration** : ils diffèrent les uns des autres par les arrangements spatiaux de leurs atomes et de leurs substituants, mais leur inter-conversion n'est possible que par rupture et reformation de liaisons chimiques.

I.1.1. Ethylènes monosubstitués

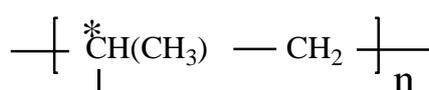
I.1.1.1. Site de l'isomérisie stérique (centre chiral)

La polymérisation de l'éthylène monosubstitué $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (ou R représente un substituant autre que H) donne naissance à des polymères dans lequel chaque atome de carbone tertiaire de la chaîne constitue un centre stérique. Le centre stérique est représenté par C^* où C^* carbone asymétrique dans chaque unité de répétition A et B.

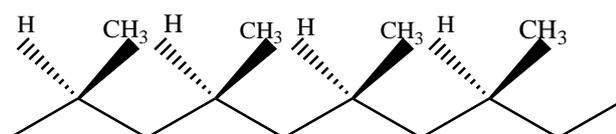


Exemple :

Soit R un groupe méthyle (CH_3) ; on obtient le polypropylène.



↓
carbone asymétrique



chaîne de polypropylène en zig-zag (extension)

I.1.1.2. Motif constitutif

C'est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère régulier. Dans ce polypropylène le motif constitutif est : $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

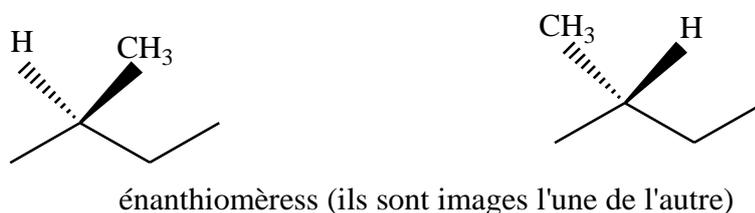
I.1.1.3. Unité configurationnelle élémentaire (U.C.E)

C'est le motif constitutif dont la configuration est définie par au moins un site de stéréochimie dans la chaîne principale d'une molécule de polymère.

Deux unités configurationnelles élémentaires sont énantiomères si elles sont images l'une de l'autre non superposables par rapport à un miroir parallèle au plan contenant les liaisons de la chaîne principale.

Exemple:

En supposant la chaîne de polymère le polypropylène complètement étendue dans sa conformation en zig-zag planaire, chacun des centres chiraux peut adopter l'une ou l'autre des deux configurations.

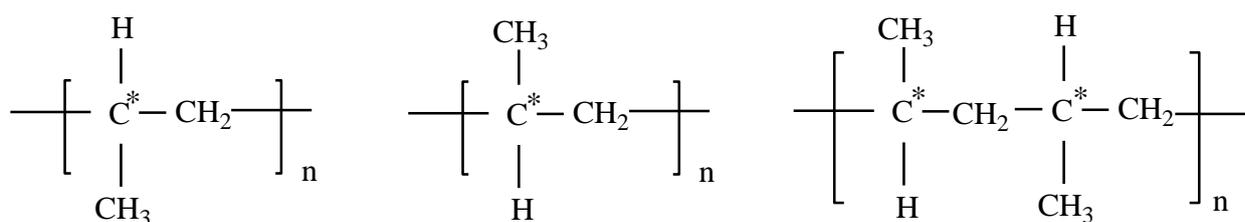


Si la chaîne de polymère étant située dans le plan de cette page, les groupes CH_3 seraient situés à l'avant ou à l'arrière de ce plan.

I.1.1.4. Motif Configurationnel

C'est le plus petit ensemble d'une ou de plusieurs U.C.E engendrant la répétition configurationnelle d'un ou de plusieurs sites de stéréoisomérisation dans la chaîne principale.

On peut avoir:



Remarque :

Il existe deux unités de répétition constitutives l'une dont le centre stérique possède la configuration S, l'autre possède la configuration R, qui sont les unités de base énantiomères de la configuration.

I.1.1.5. Tacticité

La tacticité représente l'ordre global de la chaîne polymère de la régularité des configurations des centres stériques successifs.

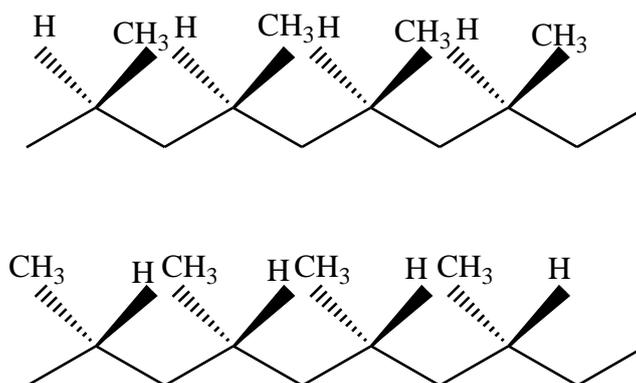
➤ Polymère isotactique

Si la configuration relative des centres chiraux est la même le long de la chaîne, on constate si l'on dispose cette chaîne selon un zig-zag planaire que tous les groupes R sont situés du même côté du plan. Tous les groupes R sont situés du même côté du plan contenant la chaîne polymère carboné, ils sont soit en avant, soit tous en arrière du plan.

Exemple: le polypropylène

La répétition du premier motif configurationnelle donne le polypropylène isotactique.

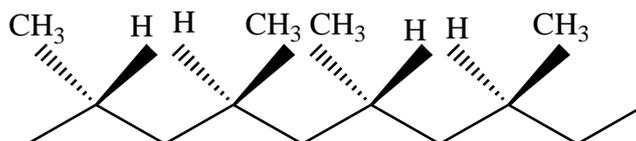
Isotactique : un seul type d'unité configurationnelle élémentaire.



➤ Polymère syndiotactique

Lorsque la configuration des centres stériques des unités de répétition adjacentes est alternée de façon régulière, le polymère est dit syndiotactique.

Syndiotactique : deux types d'unités configurationnelles élémentaires.

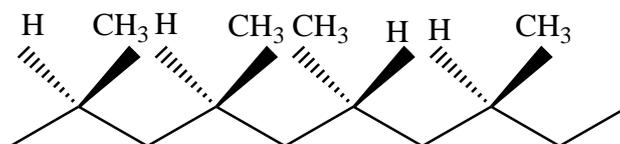


Remarque :

Lorsque la chaîne d'une macromolécule est constituée par la répétition soit d'une unité configurationnelle élémentaire (UCE) soit d'un motif configurationnel, constitué de plusieurs unités configurationnelles élémentaires sa configuration est dite **stéréorégulière** et le polymère est stéréorégulier.

➤ **Polymère atactique**

Si les groupes R appartenant aux centres stériques successifs sont distribués au hasard des deux cotés de la chaîne polymère supposée étirée en zig-zag planeaire, le polymère ne présente aucun ordre et est dit atactique.

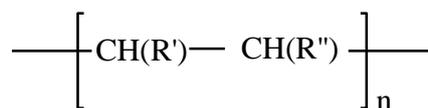


I.1.2. Ethylènes 1,2 disubstitués

I.1.2.1. Ditacticité

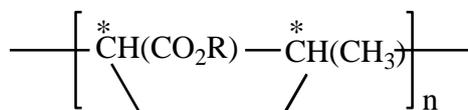
La polymérisation donne naissance à un polymère dont la structure possède deux centres stériques différents par unité de répétition (le motif constitutif possède deux centres de stéréoisomérisation différents).

Ce type de stéréorégularité est présenté par exemple par les polymères des éthylènes 1,2 substitués

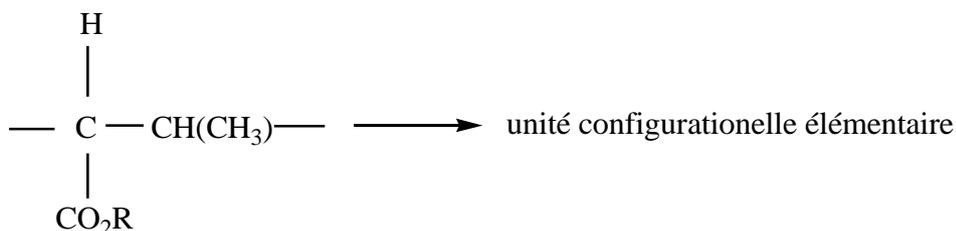


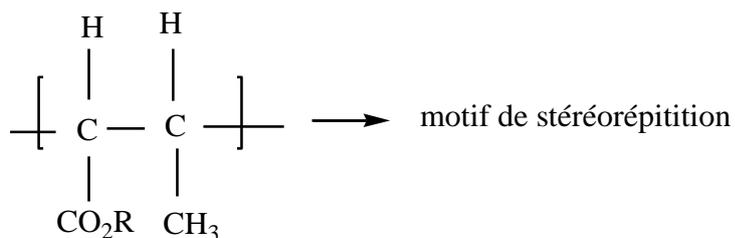
Exemple:

R' = CO₂R et R'' = CH₃



2 centres de stéréoisomérisation

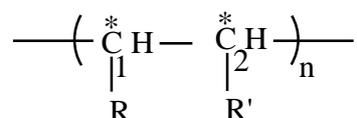




I.1.2.2. Polymère diisotactique

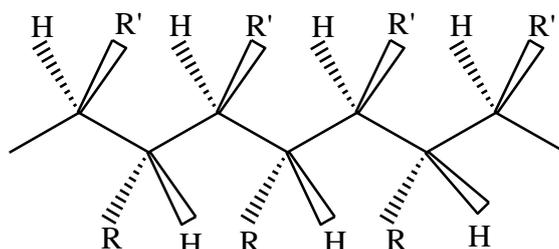
Dans les structures diisotactiques les deux centres stériques sont sous forme isotactique.

Exemple

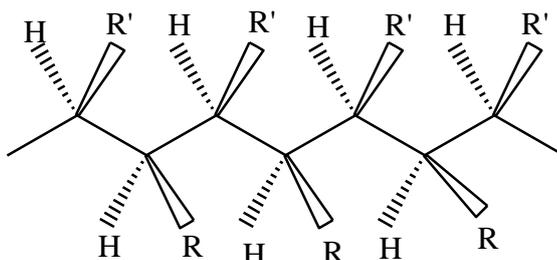


Si tous les C_1^* de la chaîne ont la même configuration relative et si tous les C_2^* de la chaîne ont la même configuration relative, le polymère est dit isotactique.

- Si la configuration relative de C_1^* est la même que C_2^* , le polymère est dit érythrodiisotactique.



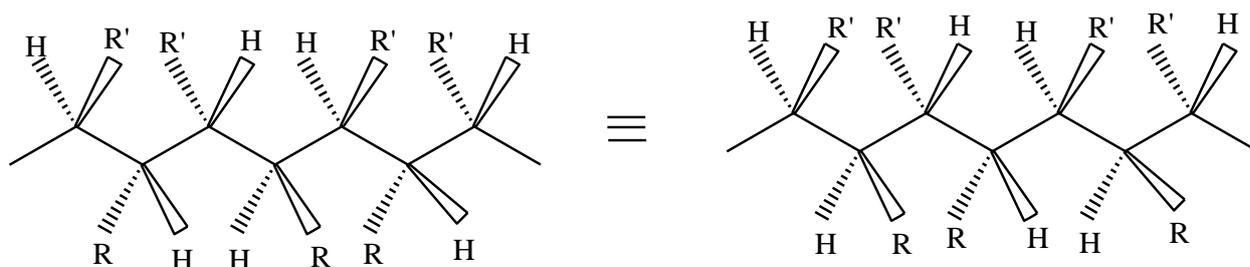
- Si la configuration relative de C_1^* est opposée à celle de C_2^* , le polymère est alors thréodiisotactique.



I.1.2.3. polymère disyndiotactique

Lorsque chacun des deux centres stériques sont sous forme syndiotactique, la structure est disyndiotactique.

On remarque qu'il n'y a plus de diastéréoisomères érythro ou thréo mais un seul disyndiotactique car les deux motifs de stéréorépétition correspondant sont identiques.



I.1.3. Le 1,3 Butadiène et 1,3 butadiènes substitués en position 2

Les diènes les plus considérés sont :



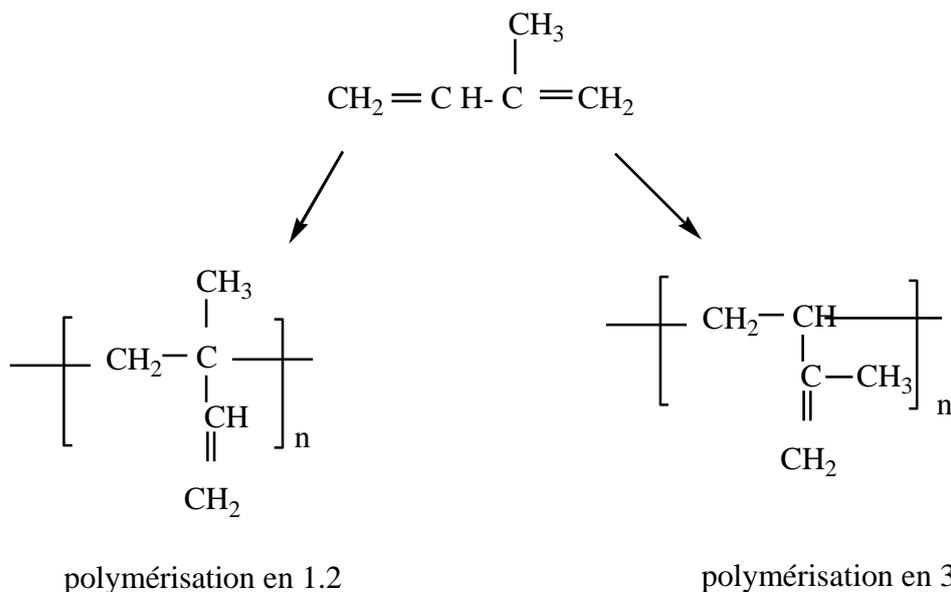
I.1.3.1. Polymérisation en 1,2

La polymérisation en 1,2 de l'une ou l'autre des doubles liaisons peut produire des polymères isotactiques, syndiotactiques ou atactique.

Exemple :

Les structures polymères obtenus à partir de la polymérisation 1,2 du 1,3 butadiène sont analogues à la polymérisation des alcènes monosubstitués avec $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.

Dans le cas de l'isoprène les possibilités seraient plus nombreuses puisque les deux doubles liaisons ne portent pas les mêmes substituants.



Le polymère issu de la polymérisation 1.2 présente un R= -CH=CH₂ et le polymère qui résulte de la polymérisation 3.4 comporte un R= -C(CH₃)=CH₂.

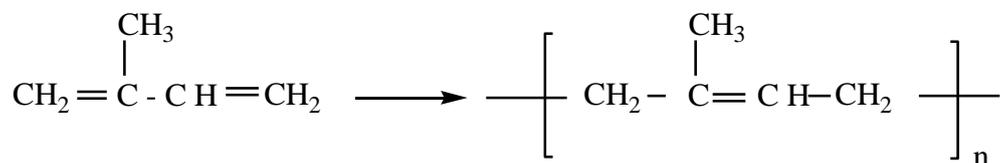
Donc six structures peuvent être obtenues, correspondant aux polymères isotactiques, syndiotactiques et atactiques.

I.1.3.2. Polymérisation en 1.4

Les poly(1.3diènes) les plus importants sont ceux obtenus par polymérisation en 1.4 du système diénique conjugué.

Exemple :

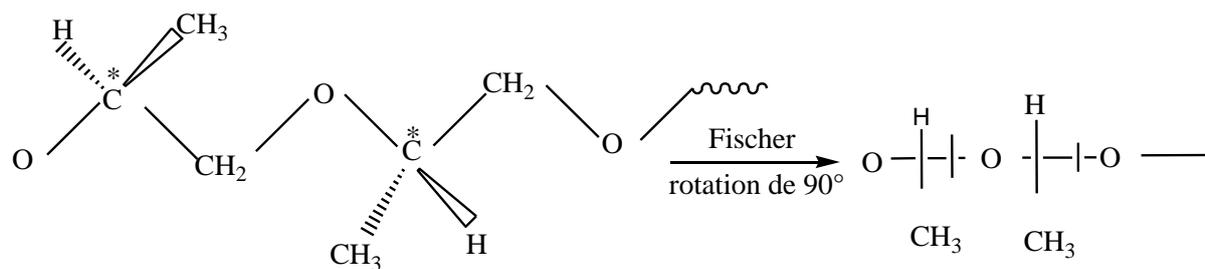
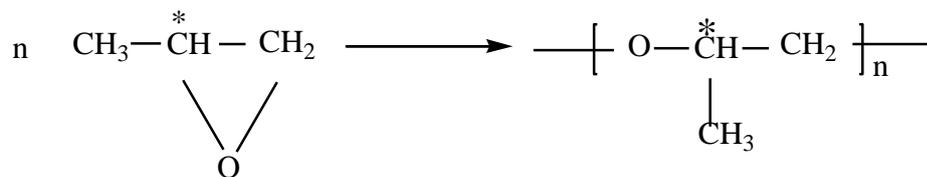
Dans le cas de l'isoprène la polymérisation en 1.4 donne naissance à un polymère avec la structure suivante qui comprend une double liaison dans chaque unité de répétition:



Cette double liaison constitue un centre d'isomérisation puisqu'elle peut présenter les configurations cis ou trans.

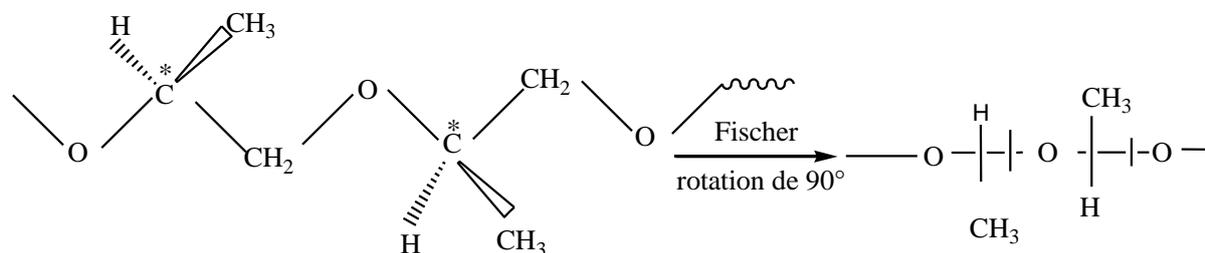
I.1.5. Cas du polymère ou la chaîne possède un hétéroatome

Exemple : le poly(oxypropylène)



isotactique

isotactique \longrightarrow un seul type d'UCE



syndiotactique

Remarque

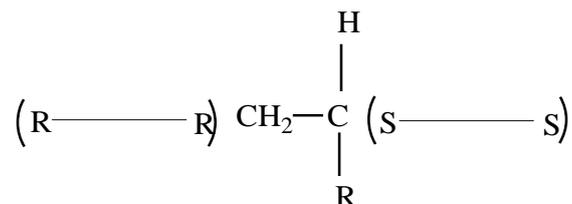
Il faut remarquer que dans le polymère obtenue par ouverture de cycle, la stéréorégularité ne provient pas de la création d'un centre stérique au moment de la formation des liaisons comme c'est le cas lors de la polymérisation des monomères vinylique, le centre stérique préexiste dans le monomère cyclique et reste intact lors de la polymérisation.

I.2. Activité optique des polymères

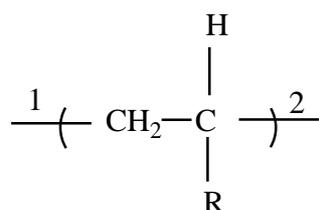
I.2.1. Cas des polymères vinyliques

➤ Polymères vinyliques isotactiques

On constate que la configuration absolue des C* s'inverse au milieu de la chaîne puisque les ordres de priorités des restes macromoléculaire s'inversent et le carbone central n'est pas asymétrique pour une chaîne infiniment longue.



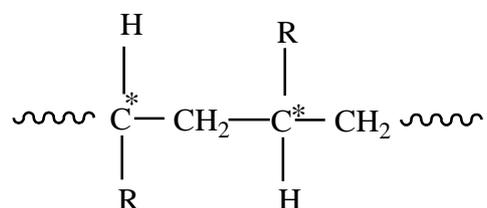
On doit donc avoir une compensation intramoléculaire, chaque centre (R) possédant un énantiomère (S) dans l'autre moitié de chaîne ; ceci n'est vrai en toute rigueur que pour un nombre impair de motifs dans la chaîne.



L'asymétrie des carbones diminue rapidement lorsqu'on se déplace d'une extrémité vers le centre de la chaîne, c'est à dire lorsque les restes macromoléculaires (1) et (2) deviennent voisins.

Il ya donc compensation d'activité au sien d'une même chaîne.

➤ polymères vinyliques syndiotactiques

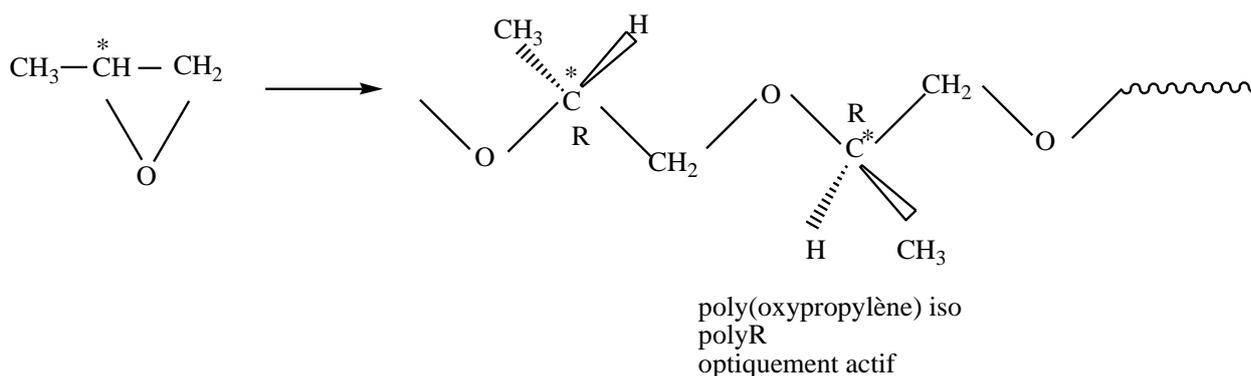
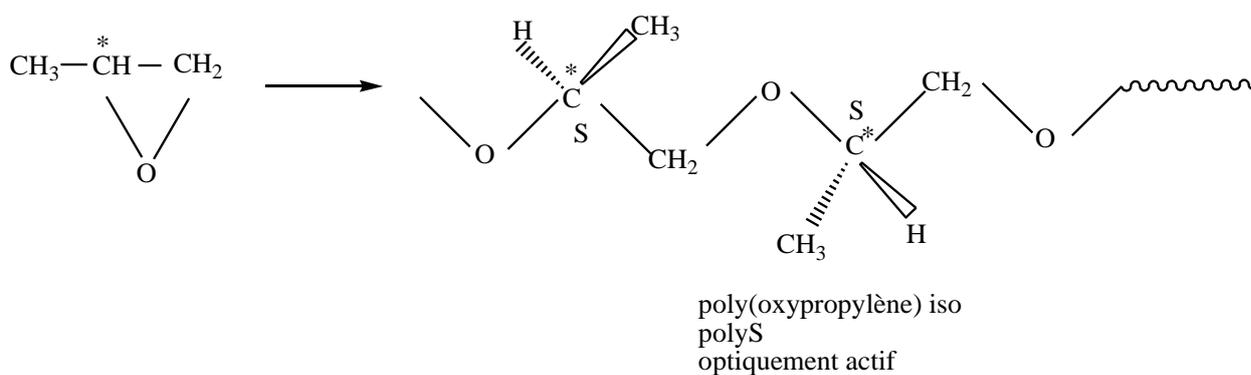


Dans ce cas des l'inversion de configuration absolue d'une unité à l'autre conduit a une chaîne inactive par nature. Il ya compensation, d'activité optique au sein du même motif configurationnel, l'un des carbones et R l'autre est S.

Exemple :

Si on prend l'exemple du polypropylène isotactique et syndiotactique sont tous les deux achiraux par suite de l'existence de plans de symétrie perpendiculaire à l'axe de la chaîne polymère. Ils ne possèdent donc pas d'activité optique.

I.2.2. Cas des polymères possèdent un c* de configuration absolue constante le long de la chaîne

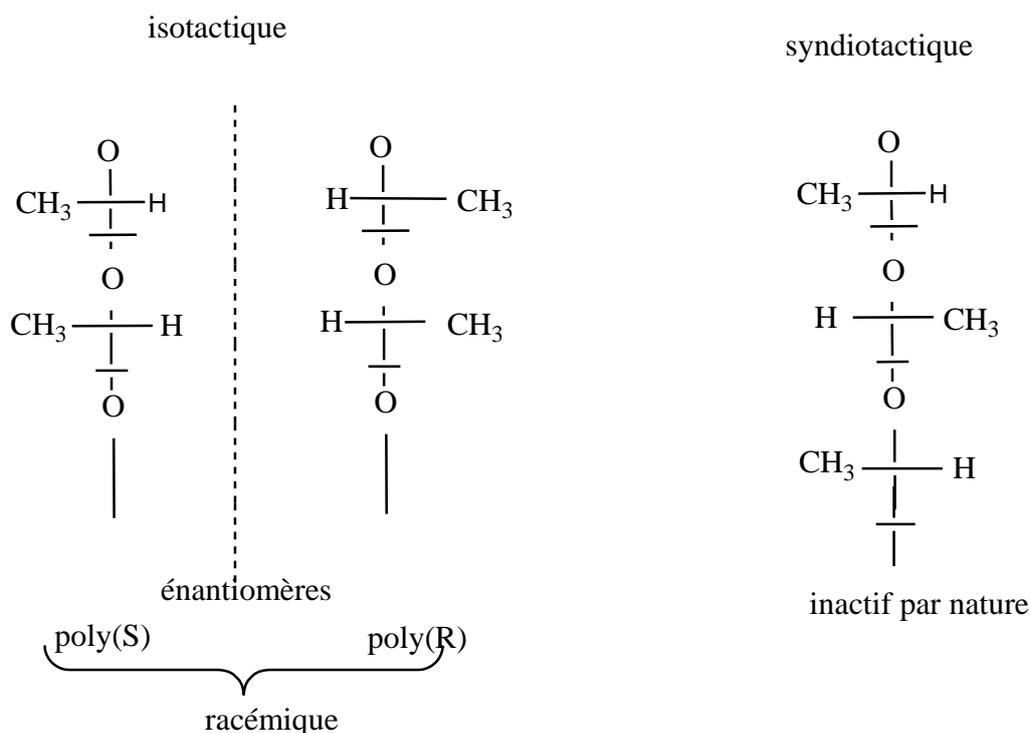


Le poly (oxyde de propylène) isotactique ne contient pas d'élément de symétrie, n'est pas superposable à son image dans un miroir et a donc une activité optique.

Remarque

S'il existe un nombre égale de chaîne poly (R) et poly (S) on assiste à une compensation intermoléculaire polymère racémique et on aura un polymère inactif => activité optique nulle.

Le polymère syndiotactique est inactif par nature.



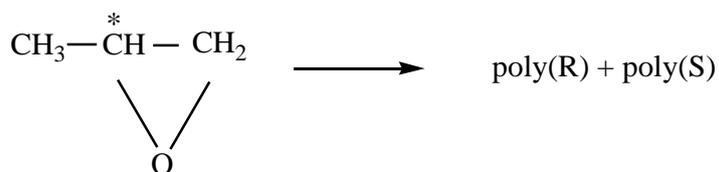
I.3. Polymérisation stéréosélective et polymérisation stéréosélective

La polymérisation isospécifique d'un mélange racémique de monomères peut se dérouler de deux manières différentes selon l'amorceur, le monomère et les conditions expérimentales.

I.3.1. Polymérisation stéréosélective

Exemple

Le monomère possède un centre chiral

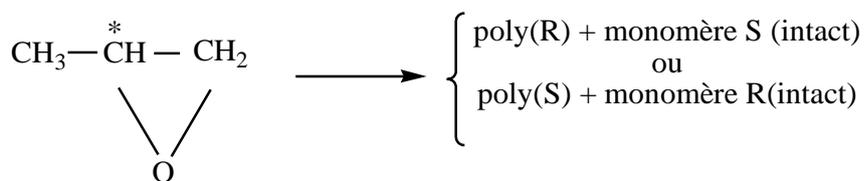


mélange racémique (R, S)

- Dans la polymérisation stéréosélective la croissance s'effectue à la même vitesse pour les deux monomères R et S.

- Ceci est conforme au mécanisme de polymérisation isospécifique qui attribue le contrôle stérique au catalyseur ou amorceur.
- Ce catalyseur contient des sites de polymérisation énantiomères R et S en nombre égale de telle sorte que les sites R provoquent la polymérisation du seul monomère R et que les sites S provoquent celle du seul monomère S.

I.3.2. Polymérisation stéréosélective



mélange racémique (R, S)

- On obtient un polymère optiquement actif de l'un des énantiomères plus l'autre énantiomère non polymérisé.
- La polymérisation stéréosélective implique que la polymérisation d'un énantiomère est plus rapide que celle de l'autre.
- La non réactivité complète d'un des énantiomères (par exemple le monomère R) constitue le cas limite.
- La polymérisation du monomère racémique donnerait naissance au polymère optiquement actif S alors que le monomère optiquement actif R n'aurait pas réagi du tout.
- La polymérisation stéréosélective ne se produit que lorsque l'amorceur est lui-même constitué par un énantiomère (optiquement actif).
- La stéréosélection provient de la présence d'un seul type de site énantiomère (soit R, soit S) sur l'amorceur. Seule une des formes énantiomères du monomère est capable de se propager. Le monomère actif possède en générale la même configuration absolue que l'amorceur.

II.1. Stéréochimie du processus de synthèse radicalaire

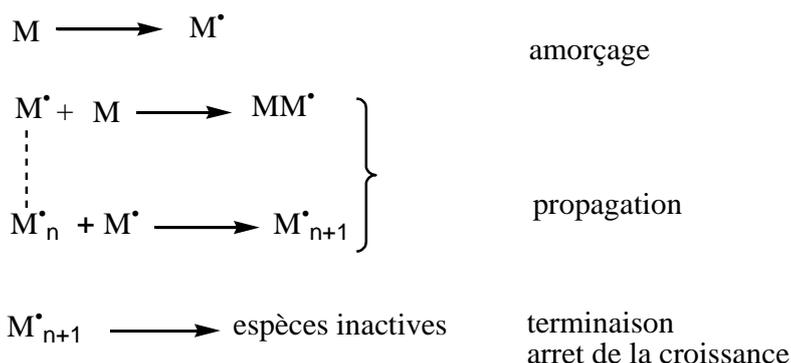
Dans une polymérisation en chaîne, une chaîne macromoléculaire est formée par addition successives de molécules de monomères M à une espèce active (noté centre actif) qui est porté par l'extrémité de la chaîne.

La chaîne cinétique commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le centre d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constituent **la réaction d'amorçage**.

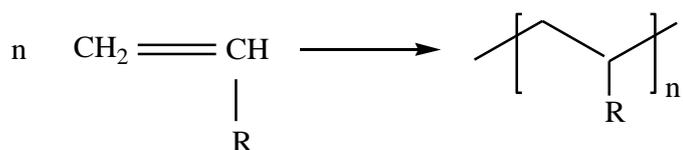
La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. Les chaînes cinétiques se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature ; dite **réaction de propagation**.

Elle se termine par la destruction du centre actif, dite **réaction d'arrêt ou de terminaison**.

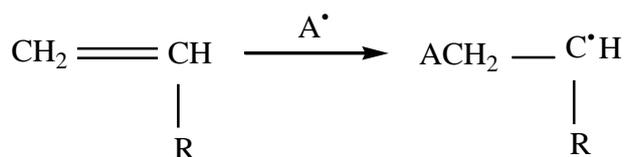
Le centre actif peut être un radical libre d'où le nom de polymérisation radicalaire un carbocation ou un carbanion.



Dans notre cas :

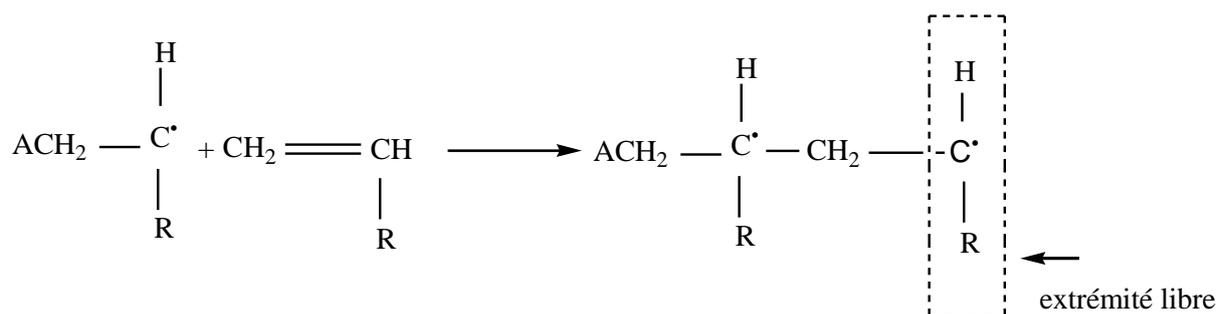


amorçage



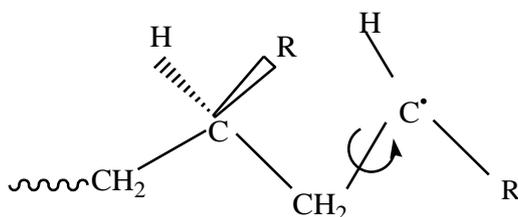
A[•] → nombre très limité de radicaux (juste pour amorcer)

phénomène de propagation



Remarque :

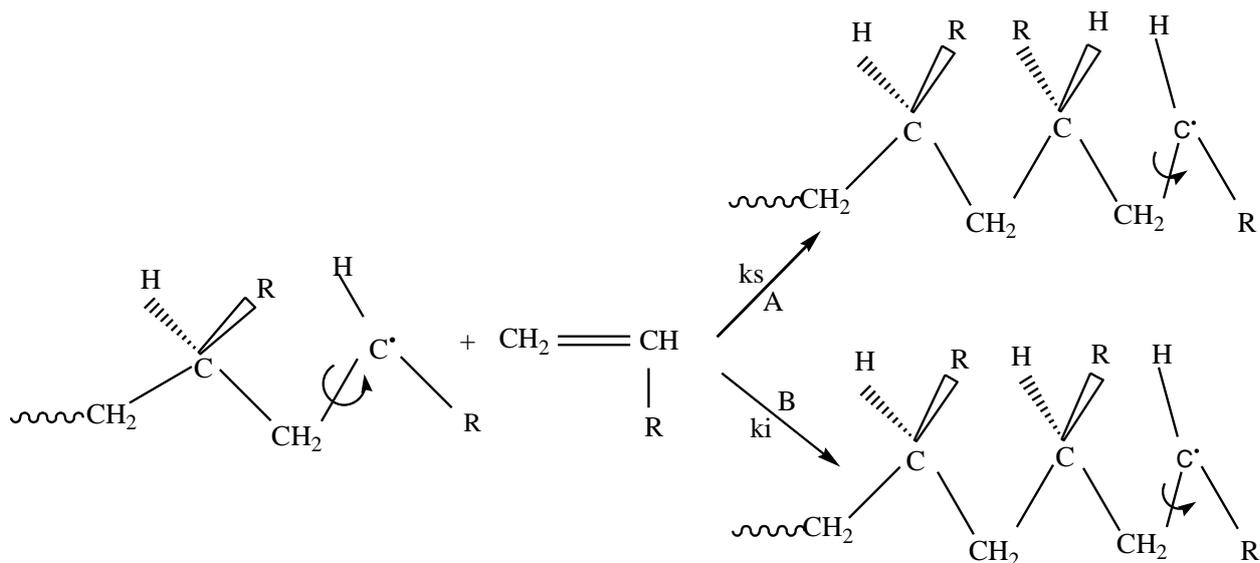
- Les polymérisations radicalaires se produisent généralement par l'intermédiaire d'espèces libres.
- L'extrémité de la chaîne macromoléculaire en croissance est un radical de structure.



Ce phénomène cyclique s'appelle propagation; c'est un mécanisme qui se déroule d'une manière très vite. L'atome de carbone trigonal plan (ou presque plan) ne possède pas de configuration particulière car la liaison terminale carbone-carbone est en rotation libre. Le motif monomère qui va s'ajouter peut s'ajouter soit d'un côté ou de l'autre par rapport au plan moyen.

Au moment de l'attaque du dernier motif monomère, la configuration du groupement terminal n'est pas encore définie. Elle ne le sera qu'après addition du prochain monomère.

Le monomère suivant s'approche de façon que le groupe R soit le plus loin possible du groupe R du radical. Cela peut être présenté de la manière suivante :



Les deux configurations syndiotactique (A) et isotactique (B) se forment avec les constantes de vitesse k_s et k_i respectivement.

Le taux de stéréorégularité est déterminé par les additions successives de monomères, c'est-à-dire par la valeur $\frac{k_s}{k_i}$

- Si $\frac{k_s}{k_i} = 0$ \longrightarrow le polymère obtenu est isotactique c.à.d $k_s=0$
- Si $1 < \frac{k_s}{k_i} < \infty$ \longrightarrow le polymère est partiellement atactique et partiellement syndiotactique $k_s \neq 0$
- Si $0 < \frac{k_s}{k_i} < 1$ \longrightarrow le polymère est partiellement atactique et partiellement isotactique.
- Si $\frac{k_s}{k_i} = 1$ \longrightarrow le polymère est totalement atactique

En cinétique, l'équation d'Arrhénius exprime la constante de vitesse k en fonction de l'énergie et de la température.

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{k'T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$\text{Donc } k = \frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$k_s = \frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G_s}{RT}} \quad \text{et} \quad k_i = \frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}$$

$$\frac{k_s}{k_i} = e^{\frac{-(\Delta G_s - \Delta G_i)}{RT}} = e^{\frac{\Delta G_i - \Delta G_s}{RT}} \quad \text{avec } (\Delta G_i - \Delta G_s) \geq 0$$

$$\frac{k_s}{k_i} = e^{-\Delta(\Delta G)/RT} \quad \text{avec } -\Delta(\Delta G) = -(\Delta G_s - \Delta G_i)$$

Si $T \downarrow$ alors $\frac{k_s}{k_i} \uparrow$ donc le % de syndiotacticité augmente c'est un contrôle thermodynamique.

- La valeur de $\frac{k_s}{k_i}$ est déterminée par la différence ΔG entre les énergies libres d'activation des placements syndiotactiques et isotactiques.
- La stéréorégularité dépend de la température, les structures mieux ordonnées étant favorisées à basse températures.
- La légère préférence en faveur de l'addition syndiotactique (par rapport au placement isotactique) est due aux répulsions stérique et ou électrostatique entre les substituants de la chaîne polymère.
- Les répulsions entre les groupes R sont minimales dans l'état de transition de l'étape de propagation lorsque ces groupes se trouvent en configuration syndiotactique.
- Les répulsions stériques et électrostatiques sont maximales entre les groupes R dans le cas des additions isotactiques.
- Cette différence d'énergie libre d'activation entre les configurations syndiotactique et isotactique est à l'origine de l'augmentation de la syndiotacticité lorsque la température diminue.

On va étudier la stéréochimie de quelques monomères alcéniques dans la polymérisation radicalaire.

II.1.1. Méthacrylate de méthyle (MMA)

Tableau II.1: Variation de la syndiotacticité en fonction de la température dans la polymérisation radicalaire du MMA.

T°C	% syndiotactique
-40	86
+60	76
+100	73
+150	67
+250	64

Chapitre II: Origine de la Stéréochimie dans la polymérisation des alcènes

Le tableau II.1 représente l'accroissement de la proportion de diades syndiotactiques. Avec l'augmentation de la température le % de syndiotacticité diminue de 86 à 64 %. On passe d'un contrôle thermodynamique à un contrôle cinétique. On tombe à un rapport de 50%, on ne donne pas le temps ni à l'isotactique ni au syndiotactique de former.

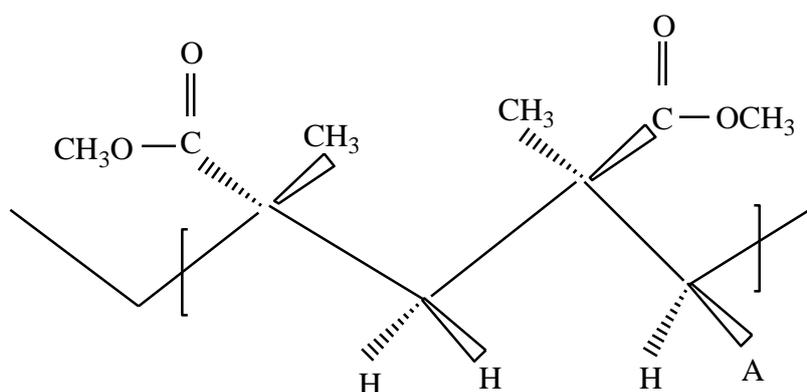
Tableau II.2 : Variation des diades syndiotactiques en fonction de la température dans la polymérisation radicalaire du MMA.

T°C	ks/ki	% diades (r) syndiotactiques
-78	7.4	88
0	3.8	79
50	3.3	77
100	2.7	73

Remarque :

Diade syndiotactique est l'ensemble de deux motifs constitutifs c à d des stéréoséquences à 2 unités configurationnelles, terminées à chaque extrémité par un centre assymétrique.

On peut avoir aussi des triades, tétrades, ...etc.



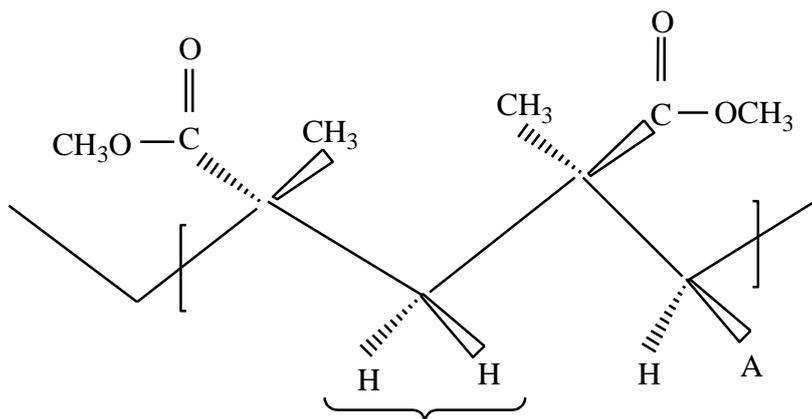
diade syndiotactique du PMMA

Chapitre II: Origine de la Stéréochimie dans la polymérisation des alcènes

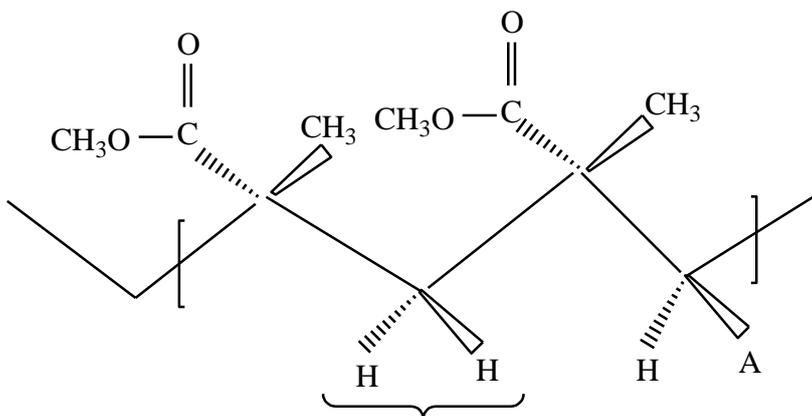
Le groupement CO_2CH_3 est très polaire donc son emplacement en position syndiotactique est presque obligatoire, cela montre la faible variation du pourcentage des diades syndiotactiques avec la température (voir tableau II.2), à cet effet s'ajoute aussi l'influence de l'effet stérique (substituant très encombrant) ce qui favorise l'emplacement syndiotactique.

Remarque

On peut doser le % diades syndiotactique et isotactique par RMN. Selon les positions relatives des groupes R, les deux H du groupe méthylène peut être équivalents ou non.



Les deux H du groupe méthylène ont le même environnement stéréochimique



Les deux H du groupe méthylène ont un environnement chimique différent, donc on peut doser ces derniers par RMN.

II.1.2. Chlorure de vinyle

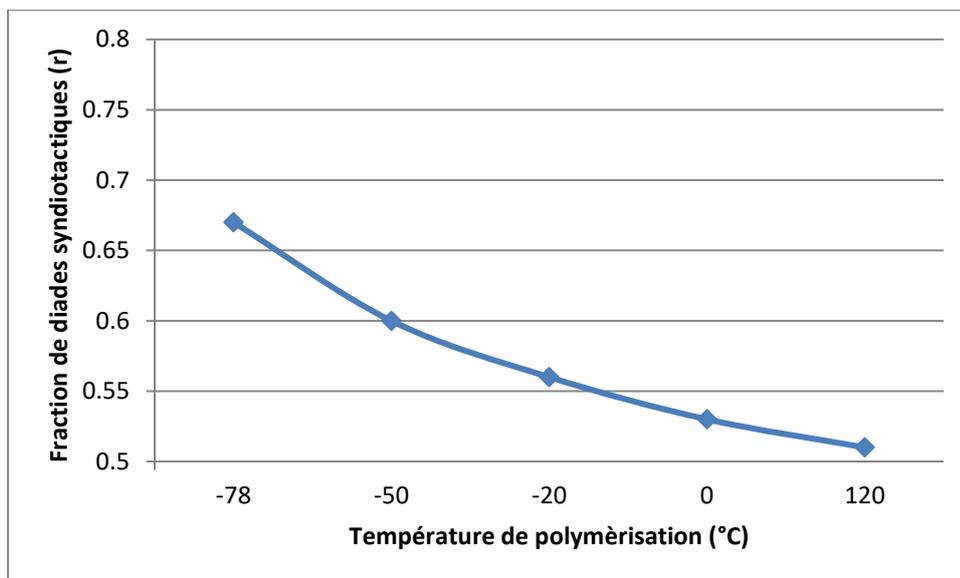
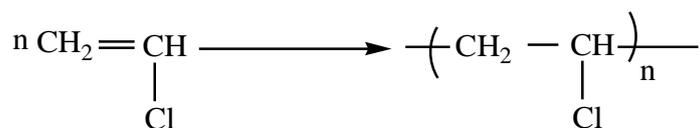


Figure II.1 : Variation de la syndiotacticité en fonction de la température dans la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle.

La figure II.1 représente la variation de la syndiotacticité en fonction de la température dans la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle.

La variation du % de syndiotacticité en fonction de la température est très importante. L'effet du groupe R influe sur la tacticité du polymère lors de la polymérisation radicalaire.

Les polymérisations radicalaires étant en générale effectuées à des températures relativement élevées, les polymères obtenus sont essentiellement atactique, ce qui ne signifie pas l'absence complète de syndiotacticité. La fraction syndiotactique varie fortement d'un polymère à l'autre.

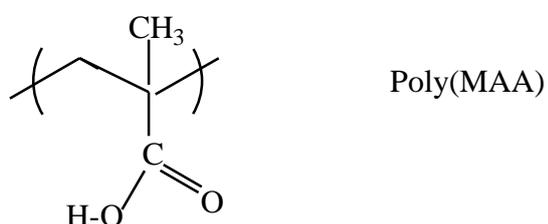
II.1. 3. Comparaison entre le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(chlorure de vinyle)

Le méthacrylate de méthyle présente une plus forte tendance à former des enchainements syndiotactiques que le chlorure de vinyle.

Le poly(chlorure de vinyle) industriel préparé à des températures voisines de 60°C est pratiquement totalement atactique c'est-à-dire que le pourcentage de syndiotacticité est égale au pourcentage d'isotacticité mais ce n'est pas le cas du poly(méthacrylate de méthyle).

Les polymérisations de méthacrylate de méthyle réalisées à des températures pouvant atteindre 100°C donne naissance à des polymères dont les syndiotacticité n'est pas négligeable, le pourcentage des diades syndiotactiques est de 73% à 100°C. La différence provient de ce que le méthacrylate de méthyle est un éthylène 1,1 disubstitué, ce qui entraîne l'existence de répulsion plus importante entre substituants d'unités monomères adjacentes.

II.1.4. Acide méthacrylique



- La polymérisation en masse (sans solvant) de l'acide méthacrylique :
 - à T= -78°C on obtient 92% de syndiotactique
 - à T= 60°C on obtient 76% de syndiotactique

On remarque que le pourcentage de syndiotacticité diminue quand la température augmente, c'est un contrôle thermodynamique.

- La polymérisation en solution aqueuse (H₂O) à 150 °C de l'acide méthacrylique:
 - à pH=2 on obtient 80% de syndiotactique
 - à pH=10 on obtient 88% de syndiotactique.

Il ya un autre facteur qui influe sur la stéréochimie de la polymérisation radicalaire en solution, c'est l'effet électrostatique qui dépend du milieu où se fait la polymérisation.

On constate que le pourcentage de syndiotacticité augmente avec le pH, cela peut être expliqué par la nature du groupe COOH (carboxyle) qui en milieu basique se trouve sous forme COO⁻/X⁺.

La nature du contre ion X⁺ joue aussi un rôle important dans la détermination de la stéréochimie du polymère (figure II.2).

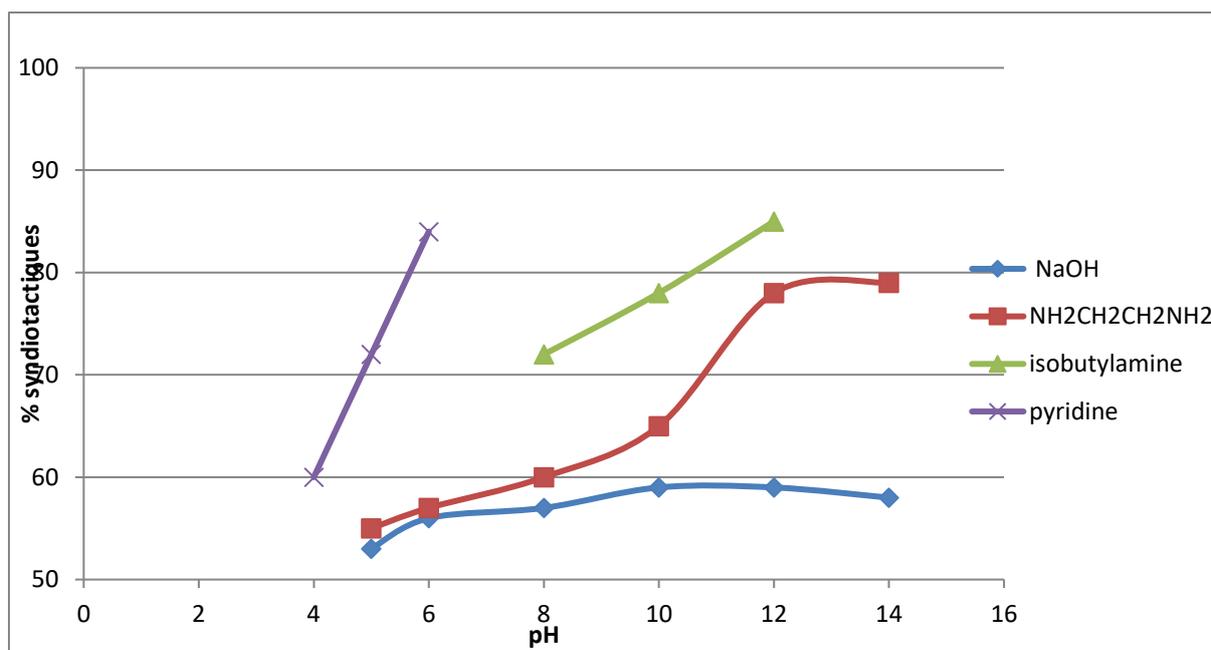


Figure II.2 : Variation des diades syndiotactiques en fonction de la nature du contre ion et du pH

Dans la figure II.2 il est bien confirmé que le pourcentage de syndiotacticité augmente avec le pH dans tous les cas. Mais la façon de cette croissance est fonction de la nature de la base. Par exemple dans le cas de NaOH, le % syndiotacticité n'augmente que très peu avec le pH à cause du contre ion Na⁺ très petit.

Dans les autres cas, le % de syndiotacticité est d'autant plus important que la base est encombrée.

L'isobutylamine (CH₃)₂CHCH₂NH₂ étant la base la plus encombrée stériquement.

Si on utilise le tétraméthylammonium (N⁺Me₄) on obtient 100% syndiotactique.

II.2. Polymérisation ionique et la polymérisation par coordination

II.2.1. Influence de la coordination

Lorsque les polymérisations ioniques sont réalisées dans des milieux très solvant, faisant intervenir des espèces actives sous forme de paire d'ions et d'ion libre, les facteurs qui gouvernent la stéréochimie des réactions sont similaires à ceux qui interviennent en polymérisation radicalaire.

Solvant polaire \rightleftharpoons solvate les paires d'ions \rightleftharpoons paire d'ion dissocié.

Solvant apolaire \rightleftharpoons paire d'ion associé.

Lorsque la polymérisation est réalisée en milieu peu solvant, une coordination importante s'établit entre l'amorceur, l'extrémité de la chaîne en croissance et le monomère, de sorte que

la stéréochimie peut être très différent. Le prochain monomère va être obligé de s'insérer entre les paires d'ions associés.

Tableau II.3: Polymérisations stéréospécifiques

Monomère	Conditions expérimentales	Structure du polymère
<i>i</i> -Butyl vinyle éther	BF ₃ étherate dans le propane de -80 à -60°C	Isotactique
Méthacrylate de méthyle	n-C ₄ H ₉ Li (-78 à 0°C) dans le Toluène	Isotactique
Méthacrylate de méthyle	n-C ₄ H ₉ Li dans le THF à -78°C	Syndiotactique

Le tableau II.3 présente quelques exemples de polymérisation stéréospécifiques. En terme de diades syndiotactique ou isotactique, la stéréorégularité de ces polymères est supérieure à 90% et 95%. Ces polymérisations sont tous ionique.

Les résultats de ce tableau montre que :

- Les polymérisations du *i*-butyl vinyl éther est cationique.

La réaction effectuée à -80 et -60°C avec l'étherate de trifluorure de bore comme amorceur et le propane comme solvant apolaire car c'est un alcane donne :

Un système de paire d'ions liés \rightleftharpoons donne naissance à une polymérisation isotactique \rightleftharpoons il y a une seule manière pour le monomère de se rapprocher du site actif.

- La deuxième polymérisation est celle du méthacrylate de méthyle. C'est une polymérisation anionique.

L'amorceur est le C₄H₉⁻Li⁺ dans le toluène qui est un solvant apolaire \rightleftharpoons les ions de bout de chaîne sont liés \rightleftharpoons polymère isotactique.

- La troisième polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le C₄H₉⁻Li⁺ dans le THF qui est un solvant polaire \rightleftharpoons paire d'ion dissocié \rightleftharpoons un polymère syndiotactique.

Remarque

L'atactique ne se forme pas parce que la paire d'ion du bout de chaîne est liée mais cette liaison est commandée par la nature du solvant et la température. C'est une liaison de coordination.

II.2.2. Polymérisation Stéréospécifique

La polymérisation stéréospécifique connut un grand développement vers le milieu des années 50 avec les découvertes de Ziegler en Allemagne et Natta en Italie.

Ziegler étudiait la réaction de l'éthylène en présence de catalyseurs de type trialkylaluminium, à haute température et sous forte pression; il a observé à la fois une oligomérisation en 1-alcènes supérieure et une polymérisation. La Masse molaire la plus élevée ne dépasse pas 5000 g/mole.

La combinaison d'un dérivé d'un métal de transition et de trialkylaluminium entraîna une modification spectaculaire de la polymérisation. Un polyéthylène de masse élevée se formait à faible température (50 et 100°C) et à basse pression.

Remarque

Le polyéthylène préparé par cette méthode est beaucoup moins ramifié et possède de meilleures propriétés que le polyéthylène préparé par voie radicalaire.

Natta a utilisé le système catalytique (amorceur) de Ziegler pour réaliser la polymérisation stéréospécifique (isotactique ou syndiotactique) des 1-alcène (α oléfines).

Natta et Ziegler ont reçu le prix Nobel de chimie en 1963 pour l'importance scientifique et technologique de leurs travaux. Le travail de Ziegler et de Natta a permis le développement d'un grand nombre de systèmes associant un composé organométallique d'un métal de des groupes I à III et un halogénure (hydroxyde, alkoxyde ou autre dérivé) d'un métal de transition des groupes IV à VIII. Les polymérisations sont réalisées dans des solvants hydrocarbonés tel que le n-heptane.

Exemples :

Composés métalliques des groupes I à III tel que: triéthylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium.

Les dérivés des métaux de transition tel que : trichlorure de titane, le trichlorure de vanadium, le dichlorure de dicyclopentadiényltitane et le triacétylacétonate de chrome.

Les systèmes les plus employés sont constitués de dérivés du titane et d'aluminium, ils sont appelés catalyseurs de Ziegler_Natta ou catalyseurs de coordination.

Les catalyseurs de coordinations sont les plus appropriés car ils englobent des catalyseurs qui ne sont pas de type Ziegler-Natta mais qui sont capables de promouvoir la polymérisation stéréospécifique par l'intervention d'un mécanisme analogue.

Parmi les amorceurs de coordination qui ne sont pas de type Ziegler-Natta, on peut citer le *n*-butyllithium, le bromure de phénylmagnésium et le trifluorure de bore. Dans tous ces cas on parle de catalyseur (plutôt que d'amorceur) comme pour les systèmes de Ziegler-Natta.

Les polymérisations réalisées grâce à l'emploi de catalyseur de coordination sont appelées polymérisations de coordination.

II.2.3. Mécanisme de l'enchaînement stéréospécifique

Les catalyseurs de coordinations ont deux fonctions:

- ils fournissent l'espèce responsable de l'amorçage de la polymérisation.
- l'autre fragment possède des propriétés très spécifiques de coordination; il peut être considéré comme le contre ion du centre actif.

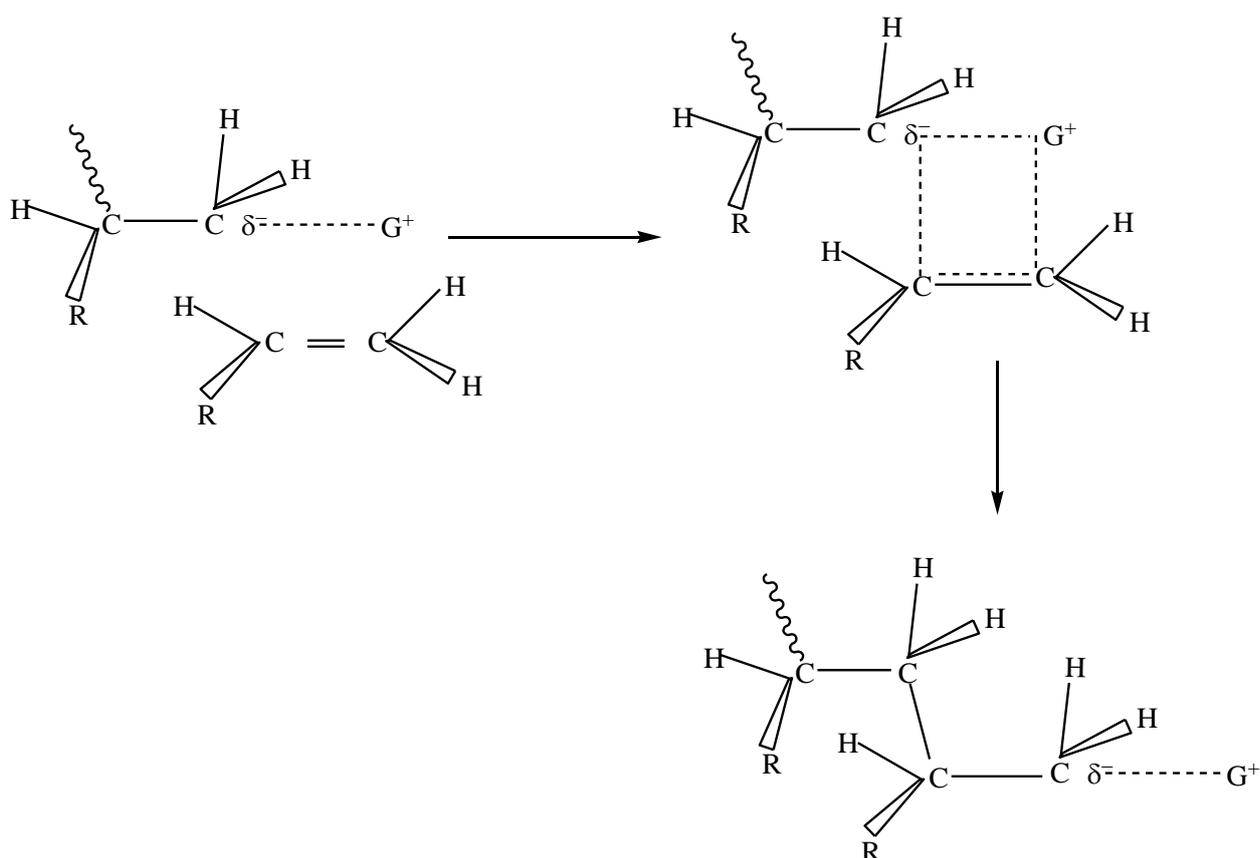


Figure II.3 : Mécanisme du placement isotactique dans la polymérisation stéréospécifique.

La coordination de ce fragment avec la chaîne en croissance et avec le monomère prêt à s'ajouter oriente ce dernier par rapport au centre actif et provoque son addition de façon stéréospécifique.

La polymérisation stéréospécifique est décrite par une réaction concertée à plusieurs centres.

La figure II.3 représente la formation d'un enchainement isotactique au cours d'une polymérisation de coordination anionique.

Polymérisation de coordination anionique \implies la chaîne polymère porte une charge négative partielle et le fragment d'amorceur G ou contre ion porte une charge positive partielle.

Le fragment d'amorceur G est coordonné à la fois à l'extrémité active de la chaîne et à la molécule de monomère qui s'approche.

Le monomère est orienté et maintenu en place par coordination pendant son addition sur la chaîne polymère.

La liaison de coordination entre le fragment d'amorceur G et le centre actif se rompt en même temps que se forment les liaisons entre le centre actif et la nouvelle unité monomère, et entre le fragment d'amorceur et cette dernière.

La propagation fait appel à un état de transition cyclique à quatre centres et implique l'insertion du monomère entre le fragment d'amorceur et le centre actif.

Le fragment d'amorceur sert essentiellement de gabarit à l'orientation et au placement isotactique des monomères successifs pendant leur addition.

L'origine de la polymérisation isotactique tiens à ce que le fragment d'amorceur oblige chaque molécule de monomère à s'approcher du même côté du centre actif. Le mécanisme est dénommé contrôle par le site catalytique.

C'est la chiralité du fragment d'amorceur qui est à l'origine de la formation des enchainements stéréoréguliers du monomère \implies il existe un accord stéréochimique entre catalyseur et monomère, qui prédomine sur la faible tendance naturelle en faveur des enchainements syndiotactiques.

Un catalyseur de polymérisation isotactique est constitué du mélange racémique des deux énantiomères.

Les structures polymères isotactiques formées à partir de catalyseurs énantiomères sont les mêmes c'est-à-dire qu'elles sont superposables (en négligeant les bouts de chaîne) pour la plus part des monomères. En effet la plus part des catalyseurs isospécifiques sont hétérogène.

Lorsqu'un catalyseur est achiral il peut se coordiner aussi bien sur l'une ou l'autre face du monomère qui s'approche. Les polymérisations sont dans ce cas syndiotactique ou atactique, selon :

- ✓ La température
- ✓ Les interactions spécifiques existant entre le fragment G du catalyseur
- ✓ L'extrémité de la chaîne polymère

L'origine de l'enchaînement syndiotactique est le même que dans les polymérisations réalisées à basse température, le catalyseur ne fait que renforcer cet effet. Au lieu d'un polymère de syndiotacticité modérée (60 à 70 % de diades syndiotactiques), on obtient un polymère contenant 90%, de diades syndiotactiques. Ce mécanisme est dénommé contrôle par l'extrémité de la chaîne.

II.2.4. Influence du monomère

La nature précise du catalyseur permettant d'obtenir une polymérisation isospécifiques dépend du monomère.

- Le monomère se complexe le mieux avec le catalyseur \Rightarrow contrôle par le site catalytique.
- L'aptitude à la coordination d'un monomère dépend de sa polarité.
- Groupe fonctionnels polaires \Rightarrow se coordinent très fort.

Exemple 1: les acrylates, les méthacrylates et les éthers vinyliques.

- Système dépourvu de substituant polaire se coordinent que très peu donc pour obtenir des polymères isospécifique \Rightarrow employer des catalyseurs ayant un fort pouvoir de coordination et de stéréorégulation \Rightarrow **catalyseur Ziegler Natta hétérogène.**

Exemple 2 : (l'éthylène) les α -oléfines (propylène, 1-butène).

- L'emploi de catalyseur homogène (soluble) \Rightarrow polymérisation des monomère non polaire \Rightarrow polymère atactique. A quelque exception près, quelques catalyseurs Ziegler-Natta solubles par exemple (le système au vanadium sont syndiotactique pour le propylène).
- Monomère polaire \Rightarrow l'hétérogénéité n'est pas indispensable à l'obtention de polymères isostatique.
- Les polymères syndiotactique ne peuvent être obtenus qu'avec des catalyseurs homogènes (solubles) dans le cas des monomères polaire.

Chapitre II: Origine de la Stéréochimie dans la polymérisation des alcènes

Remarque: le styrène et les 1,3 diènes sont intermédiaires entre les monomères polaires et non polaires => polymères isostatique => avec catalyseur homogène ou hétérogène. Les substituants phényles et alcéniques sont peu polaire.

Catalyseur Ziegler Natta=> monomère non polaire.

Catalyseur hétérogène => polymérisation isospecifique.

Catalyseur homogène => polymérisation atactique.

Les catalyseurs Ziegler-Natta sont les seuls à pouvoir amorcer la polymérisation des α -oléfiniques c.à.d des monomères non polaires.

Ces catalyseurs sont importants car ils permettent de polymériser l'éthylène en un polyéthylène dont la structure est différente de celui qui résulte de la polymérisation radicalaire.

Ce domaine s'est développé de manière considérable, depuis la découverte de Ziegler et Natta et il existe désormais des milliers de combinaisons de dérivés des métaux de transition et des métaux des groupes I à III (souvent associés à d'autres composés tels que des donneurs électroniques) qui sont employées dans la polymérisations des alcènes.

Ces catalyseurs couvrent un vaste domaine de comportement en termes d'activité et de stéréospécificité.

Remarque:

Activité = vitesse de polymérisation (Kg de polymère formé/g de catalyseur utilisé).

La grande importance des systèmes amorçants de type Ziegler-Natta tient au fait qu'en modifiant certains composants on peut obtenir à la fois une très grande activité et une très forte stéréospécificité.

III.1. Mécanisme de la polymérisation Ziegler -Natta

Dans cette étape nous allons :

- ❖ Décrire l'évolution du système d'amorçage titane-aluminium depuis sa découverte jusqu'à nos jours.
- ❖ Examiner les caractéristiques mécanistiques des catalyseurs Ziegler -Natta applicables à un grand nombre de catalyseurs.

Avant d'entrer dans le détail des mécanismes, on va décrire le l'évolution du système d'amorçage Titane-Aluminium et plus particulièrement de $TiCl_3+Al(C_2H_5)_2Cl$ et $TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$.

- ❖ Le catalyseur utilisé par Ziegler pour la polymérisation de l'éthylène était obtenu sous forme de précipité à partir du mélange des deux composants solubles $TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$ dans un solvant hydrocarboné. Ce mélange était utilisé directement dans l'amorçage.
- ❖ Mais il s'est aperçu que le principal produit de la réaction était le $\beta TiCl_3$.
- ❖ Natta chercha différente méthode pour préparer le $\beta TiCl_3$ par exemple la réduction de $TiCl_4$ par l'hydrogène, l'Aluminium ou différents composés aluminiques tel que $Al(C_2H_5)_2Cl$.

- ❖ La stéréospécificité de ces premiers catalyseurs était faible (indice d'isotacticité étant compris entre 20 et 40%).

Remarque :

L'indice d'isotacticité représente la fraction isotactique du polymère => pourcentage d'un échantillon insoluble dans un solvant hydrocarboné tel que n heptane à l'ébullition.

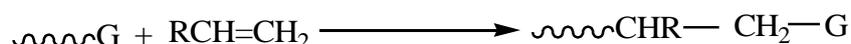
- ❖ L'indice d'isotacticité fut amélioré jusqu'à 80-95 % lorsque furent employées les formes cristallines α , δ ou γ de $TiCl_3$ (couleur violette).

Le mécanisme des polymérisations Ziegler-Natta pose de nombreuses questions :

- ❖ Quel est la nature chimique de l'espèce propageante.
- ❖ La propagation se produit sur la liaison carbone – métal de transition ou sur la liaison carbone – métal du groupe III.
- ❖ Quel est la nature chimique et la forme physique des véritables espèces actives responsables de l'amorçage de la polymérisation.

III.1.1. Insertion primaire ou secondaire : Régiospécificité

Insertion primaire \implies le carbone non substitué de la double liaison porte la charge négative et est relié au contre ion.



Insertion secondaire \implies le carbone substitué de la double liaison est fixé au contre ion.



Remarque :

La détermination du mode d'insertion implique la mesure simultanée du taux de régiospécificité.

Les études par RMN ont montré que dans la polymérisation isospécifique c'est l'insertion primaire qui se produit de manière exclusive. Le carbanion le moins substitué est le plus stable. Par contre pour les polymérisations syndiotactiques sont un peu moins régiospécifiques que les réactions isospécifiques.

Le mode d'insertion est de type secondaire car les exigences stériques sont imposées par le contre ion dérivé du catalyseur.

III.1.2. Propagation sur la liaison carbone-métal de transition

Deux liaisons ont été proposées comme sites de propagation:

- ✓ liaison carbone-métal de transition.
- ✓ carbone-métal du groupe I à III

Mais il apparaît clairement que la propagation se produit au niveau de la liaison carbone-métal de transition.

Ceci est justifié par le fait que le composé contenant le métal du groupe I à III n'amorce pas la polymérisation alors que le composé contenant le métal de transition peut l'amorcer.

Il ya deux types de catalyseurs hétérogène et homogène.

Parmi les catalyseurs hétérogènes de la polymérisation de l'éthylène et des α - oléfines, il ya ceux qui sont obtenus par :

- ✓ Broyage d'un métal de transition seul ou en présence d'un halogénure d'alkyle, de I_2 ou H_2 .

Ou ceux qui sont constitués:

- ✓ D'hydrures ou d'halogénures d'un métal de transition, employés en présence d'une base de Lewis (amine ou phosphine).

Parmi les catalyseurs homogènes il ya les dérivés des métaux de transition.

Ces catalyseurs sont en général moins actifs et moins stéréospécifiques qu'en présence d'un composé d'un métal des groupes I à III.

La présence d'un composé d'un métal des groupes I à III dans la polymérisation augmente:

- ✓ L'activité.
- ✓ La stéréospécificité du catalyseur.
- ✓ Provoque l'alkylation (souvent accompagnée de la réduction) du composé contenant le métal de transition.
- ✓ Donne naissance à des sites réactionnels plus actifs et plus stéréospécifiques.
- ✓ Stabilisation des sites actifs du métal de transition par complexation.

Remarque :

Par la combinaison de ces deux composés, on forme le catalyseur.

- Organometallique (alkyle+métal), les métaux utilisés sont du groupe I à III.
- Dérivé d'un métal de transition IV à VIII.

La condition du métal de transition \implies état d'oxydation inférieur au maximum.

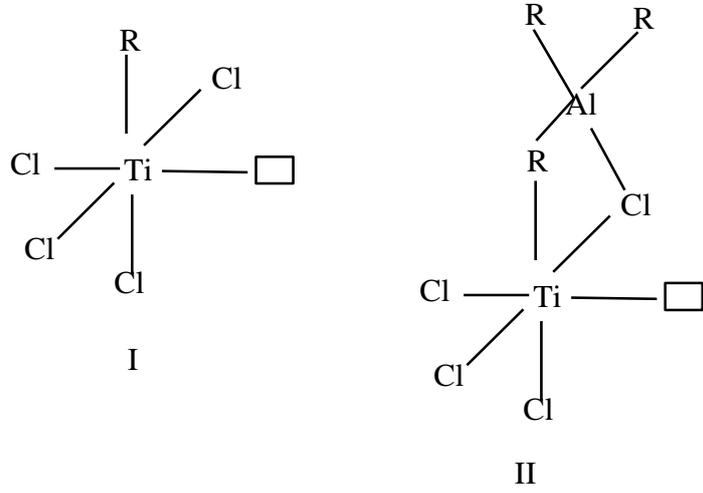
L'exemple type est le chlorure de titane $TiCl_3$.

Ti présente 4 formes allotropiques :

- Forme α il ya une case vacante libre
- Forme β il ya deux cases vacantes libres.
- Forme δ et γ .

III.1.3 Mécanisme bimétallique ou mécanisme monométallique

De nombreuses structures ont été proposées pour décrire les sites actifs des catalyseurs Ziegler-Natta. Les espèces actives I et II peuvent être soit monométallique soit bimétallique respectivement.



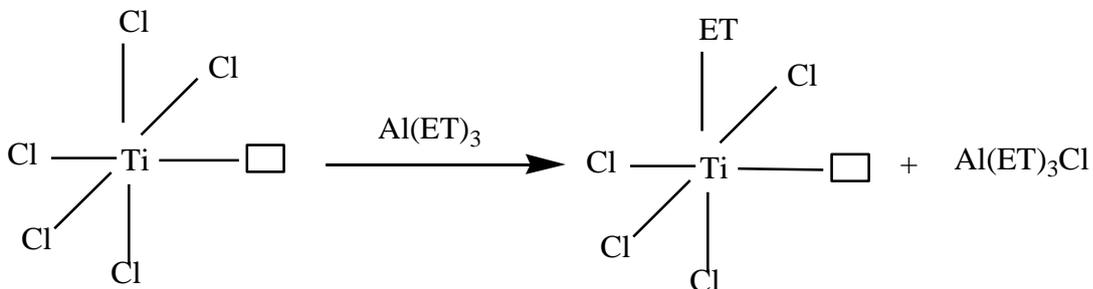
III.1.3.1. Mécanisme monométallique

Le système constitué de chlorure de titane $TiCl_4$ et de dérivés alkylaluminium $Al(C_2H_5)_3$ donne naissance à un mécanisme monométallique.

Mécanisme monométallique \Rightarrow le monomère polymérise par coordination sur le métal de transition seul.

Cette structure représente un site actif du titane à la surface d'un cristal de $TiCl_3$.

L'atome de titane partage quatre ligands de chlore avec les atomes de titane voisins, il possède un ligand alkyle (résultant de l'échange d'un chlore avec un alkyle de l'alkyl aluminium) et une orbitale vacante.



Les atomes de Titanes situés à la surface ne sont liés qu'à cinq atomes de Chlore (au lieu de six) afin de maintenir l'électroneutralité. Quatre de ces cinq atomes de chlore sont liés plus fortement car ils sont reliés à d'autres atomes de titane. Le 5^{ème} atome de chlore n'est lié

qu'une seule fois et peut être remplacé par un groupe alkyle (résultant de l'échange d'un chlore avec un alkyle de l'alkylaluminium). Lorsque le dérivé du titane réagit avec le dérivé d'un métal de des groupes I à III, la lacune octaédrique subsiste sous forme de lacune.

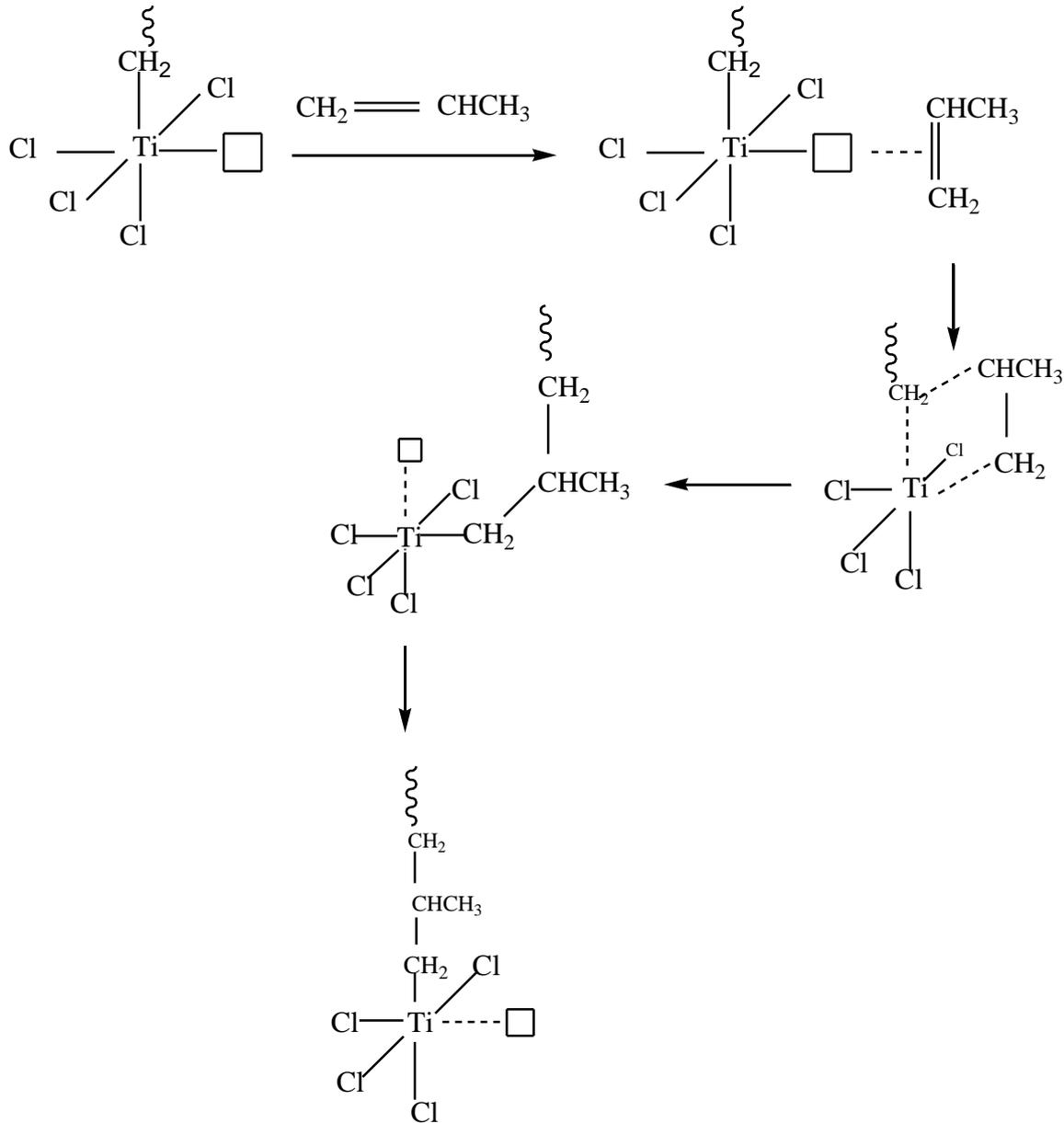


Figure III.1 : Mécanisme monométallique du contrôle par le site catalytique dans la polymérisation isotactique.

Le mécanisme de propagation est représenté sur la figure III.1. Le monomère se coordine sur l'orbitale vacante du titane et s'insère dans la chaîne polymère au niveau de la liaison carbone-métal de transition. Ceci s'accompagne par la régénération de l'orbitale vacante avec la configuration opposé à la précédente.

La propagation isotactique exige que le polymère se replace dans sa position initiale avec régénération de la configuration première de l'orbitale vacante.

Remarque :

Si la propagation se produit sur le site avant la régénération, le produit sera syndiotactique.

III.1.3.2. Mécanisme bimétallique

Le mécanisme bimétallique est exactement le même que celui de la figure III.1:

- Complexation du monomère sur Ti
- Insertion dans la liaison Ti-C
- Migration du ligand

Sauf que le carbone de la liaison Ti-C qui est responsable de la propagation est coordonné à la fois à Al et à Ti bien que l'insertion se produit au niveau de la liaison Ti-C.

Le monomère s'intercale entre l'atome de titane et l'alkyle lié à l'autre métal (Al) et il fini par formé un pont entre les deux métaux Ti et Al.

Le système catalytique utilisé est $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, l'espèce active est bimétallique.

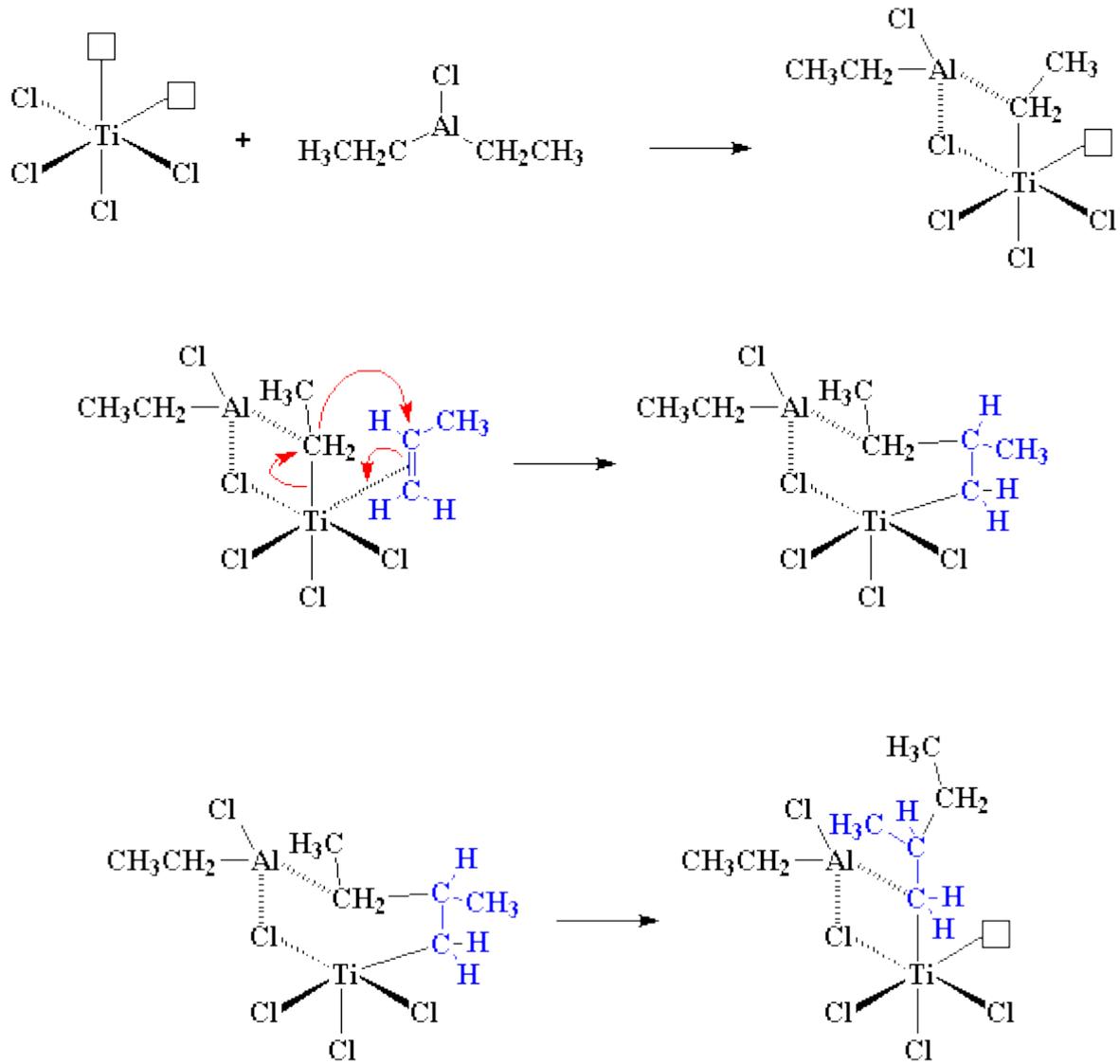
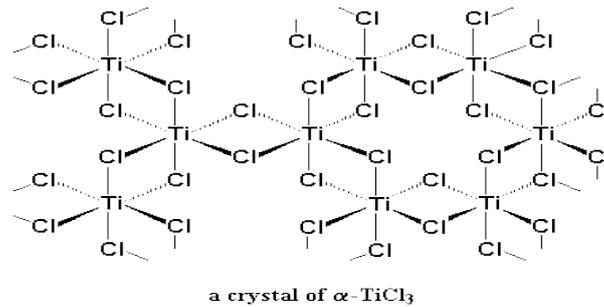


Figure III.2 : Mécanisme bimétallique du contrôle par le site catalytique dans la polymérisation isotactique.

III.1.4. Mécanisme du contrôle isotactique

La polymérisation isotactique est étroitement liée à la structure cristalline de la surface du catalyseur.

TiCl₃ peut s'organiser en plusieurs structures cristallines. Celui qui nous intéresse s'appelle α-TiCl₃.



À l'intérieur du cristal, chaque atome de titane est entouré de six atomes de chlore avec une géométrie octaédrique mais à la surface du cristal un atome de titane est lié à cinq atomes de chlore (au lieu de six) afin de maintenir l'électroneutralité du cristal. Quatre de ces cinq atomes sont liés plus fortement car ils sont reliés à d'autres atomes de titane. Le cinquième atome de chlore n'est lié qu'une seule fois, et peut être remplacé par un groupe alkyle lorsque le dérivé du titane réagit avec le dérivé d'un métal des groupes I à III. La lacune octaédrique subsiste alors sous forme de lacune.

Les sites actifs en polymérisation présentent des structures telles que I et II.



Les atomes métalliques voisins (reliés par deux atomes de Cl) sont de chiralité opposée.

Les deux titanes énantiotopiques peuvent être représentés par la figure A et B où l'un des ligands chlore est remplacé par R lors de l'alkylation par le dérivé métallique du groupe I à III.

La propagation s'effectue par coordination du monomère sur la lacune, insertion dans la liaison Ti-R et migration de la liaison formée afin de régénérer la lacune dans sa configuration initiale.

L'examen de la figure A et B montre que la coordination du monomère peut se produire sur une face ou sur l'autre ce qui donne naissance à deux intermédiaire (ou deux états de transition) ceux-ci sont responsables des enchainements méso ou racémique des unités de la chaîne.

La propagation isotactique résulte des interactions stériques et électrostatique entre substituant du monomère incident et les ligands du métal de transition.

La chiralité du site actif impose au monomère de se coordiner sur la lacune du métal de transition par un seul de ses cotés.

Les figures A et B donnent naissance tout deux à un polymère isotactique, grâce à l'intervention d'une coordination spécifique, l'une avec la face R du monomère, l'autre avec la face S du monomère. On sait que une des faces se coordine avec la figure A tandis que l'autre se coordina à 2. Il s'agit du control par le site catalyseur. Le stéréocontrôle est attribué au site actif du catalyseur. La structure de l'extrémité de la chaîne polymère en croissance ne joue aucun rôle.

III.1.5. Mécanisme de la polymérisation syndiotactique

La synthèse de polymère hautement syndiotactique par des catalyseurs Ziegler-Natta n'a pu être réalisé qu'avec le propylène, le styrène et quelques 1.3 diènes.

Les polymérisations syndiotactiques les plus étudiées sont ceux du propylène.

Seuls les catalyseurs solubles (presque tous à base de Vanadium) sont capable de donner des polymérisations syndiotactiques.

Un des catalyseurs le plus étudiés pour la polymérisation syndiotactique du propylène est constitué de VCl_4 et $Al(C_2H_5)_2Cl$ employé en présence d'une base de Lewis.

La syndiotacticité est renforcé à basse température et la plus part des polymérisations syndiotactiques sont effectuées en dessous de $-40^\circ C$ à $-78^\circ C$.

Remarque :

Les catalyseurs sont préparés à basse température car ils ont tendance à devenir hétérogène à des températures supérieure à $-40^\circ C$.

Le facteur responsable des enchainements syndiotactiques en catalyse Ziegler-Natta est similaire à celui des polymérisations radicalaires et ioniques non coordonnées à basse température. Ce sont les interactions répulsives entre les substituants de l'unité terminale de la

chaîne en croissance et les substituants du monomère incident. Ce type de stéréocontrôle est appelé mécanisme de contrôle par l'extrémité de chaîne.

La figure III.4 représente le mécanisme de formation d'enchaînement syndiotactique qui se fait par l'insertion secondaire.

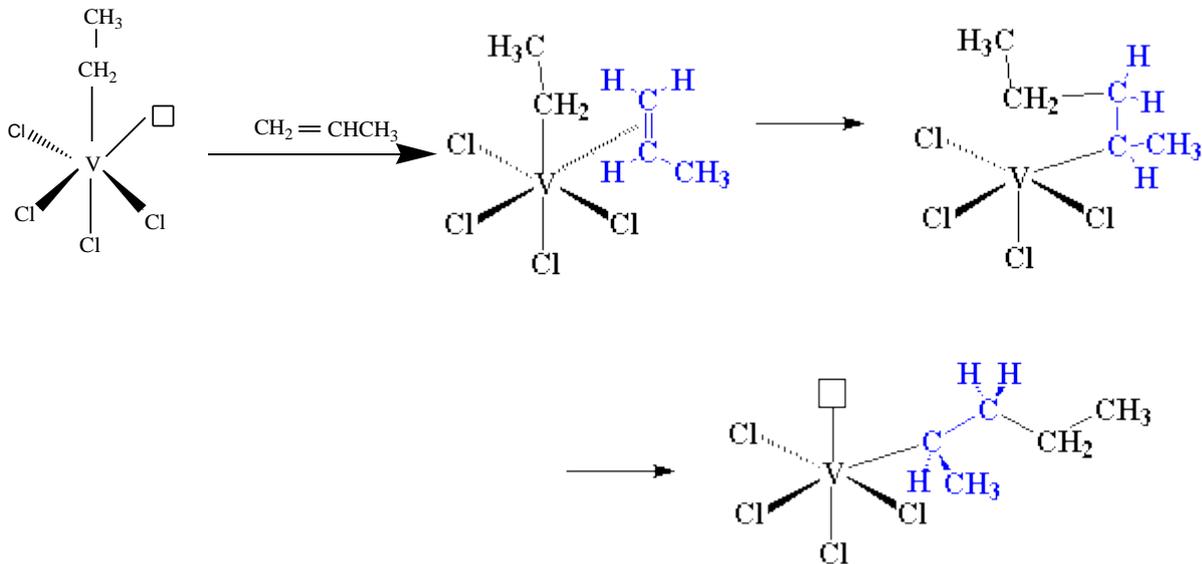


Figure III.4 : Contrôle du placement syndiotactique par l'extrémité de chaîne du polymère

III.1.6. Conclusion

Le contrôle des enchaînements syndiotactiques par l'extrémité de la chaîne polymère et le contrôle par le site catalytique des enchaînements isotactiques présentent les ressemblances suivantes :

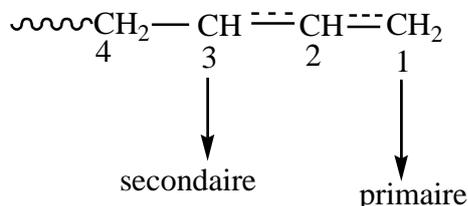
- Tous deux font appel à un complexe octaédrique du métal de transition.
- Complexe qui porte à la fois un ligand alkyle comme site actif et une lacune de coordination pour la complexation du monomère.
- Un mécanisme basé sur la pentacoordination du Vanadium au lieu de l'hexacoordination.
- Un catalyseur syndiospécifique homogène permet la coordination du monomère (et son insertion dans la chaîne polymère) par l'une quelconque de ces faces.
- La gêne stérique provoquée par le groupe méthyle de la dernière unité de la chaîne en croissance et le ligand du Vanadium empêche toute rotation autour de la liaison carbone-métal de transition.

Chapitre III: Polymérisation Ziegler-Natta des monomères alcéniques non polaires

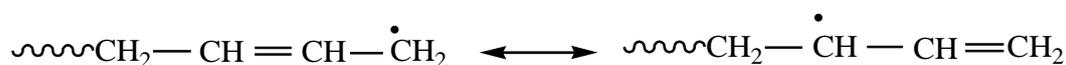
- Apparition d'interactions répulsives entre les groupes méthyles de l'unité terminale et du monomère incident.
- Les enchainements syndiotactiques sont favorisés du point de vue énergétique par les répulsions méthyle-méthyle qui obligent le monomère à se coordiner par sa face opposée lors de chacune des additions successives.
- Les enchainements sont de type isotactique, car la coordination et l'addition ne peuvent se produire que dans une seule configuration.
- Les enchainements isotactiques se produisent avec migration de la chaîne polymère vers sa position originelle avant l'étape suivante de propagation.
- La propagation syndiotactique se produit alternativement sur les deux positions du ligand.

IV.1. Polymérisation radicalaire

On s'intéresse à la polymérisation des 1,3 diènes tels que le butadiène et l'isoprène. Quand on polymérise ce genre de monomère on forme un radical en croissance, un radical en bout de chaîne, ce radical peut se trouver sous deux formes :



La polymérisation d'un 1,3 diène implique la délocalisation du radical sur les carbones 2 et 4 de l'unité terminale.



La facilité d'accès du monomère ou radical en croissance dépend de :

- l'encombrement stérique
- la mésomérie

Donc le radical primaire (au bout de la chaîne) est favorisé et de ce fait il y a formation préférentielle du polymère 1,4 (par rapport à 1,2).



La prédominance de la propagation en 1,4 par rapport à la propagation en 1,2 provient essentiellement de l'encombrement stérique est moindre du carbone 4 par rapport au carbone 2 lors de la formation de la liaison avec une nouvelle molécule de monomère. Cette différence s'accroît lorsque la position 2 est plus encombrée, de sorte que l'addition en 1,4 est plus favorisée dans la polymérisation de l'isoprène et du chloroprène.

Le tableau IV.1 résume quelque résultat expérimental de la polymérisation radicalaire du butadiène et de l'isoprène.

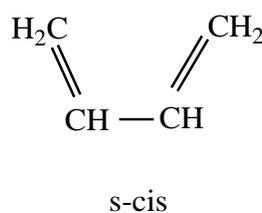
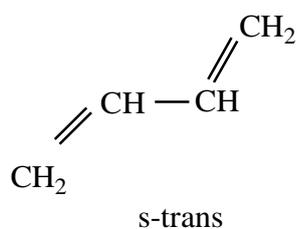
Tableau IV.1 : Stéréochimie de la polymérisation radicalaire des 1,3 diènes

	polymérisation	$\Theta(^{\circ}\text{C})$	cis 1,4	trans 1,4	1,2	3,4
Butadiène	E	-20	6%	77%	17%	
	E	+50	22%	58%	20%	
	M	+100	27%	57%	22%	
Isoprène	E	-20	0%	90%	5%	5%
	E	+50	15%	75%	5%	5%
	M	+100	23%	66%	5%	6%

- Dans tous les cas la polymérisation 1,4 est majoritaire
- Dans tous les cas l'isomère trans 1,4 est majoritaire à cause de l'effet stérique.
- la polymérisation 1,2 est minoritaire et ne dépend que très peu de la température.
- A basse température la polymérisation trans 1,4 est encore plus favorable.

Plusieurs facteurs jouent en faveur de la polymérisation en 1,4 trans par rapport en 1,4 cis.

- le 1,3 butadiène se présente sous la forme préférentielle s-Trans par opposition à s-cis (même chose pour l'isoprène) mais la conformation du monomère n'impose pas forcément la stéréochimie du polymère puisque l'isomérisation est possible lorsqu'un conformère s-Trans ou s-cis s'additionne sur le centre actif. On s'attend à ce que le radical allyle en croissance soit préférentiellement dans la configuration trans, car la configuration cis est défavorisée par l'encombrement stérique.



- L'autre facteur concerne la plus grande stabilité du polymère 1,4 trans par rapport au polymère 1,4 cis. La configuration de la dernière unité de la chaîne en croissance n'est déterminée (trans étant favorisé par rapport à cis) qu'au moment où l'unité monomère suivante se fixe.

IV.2. Stéréochimie dans la polymérisation anionique et anionique coordinées des 1.3 diènes

La polymérisation anionique des 1,3 diènes donne naissance à des structures polymères différentes selon que le centre actif est libre ou coordonné à un contre ion.

Le tableau IV.2 présente les résultats de la polymérisation du 1.3 butadiène et de l'isoprène.

En milieu polaire, la polymérisation du 1.3 butadiène procède par des anions libres et ou les paires d'ions séparés par le solvant qui favorisent l'enchaînement 1.2 plutôt que 1.4.

La charge de l'anion du carbone 2 n'est que peu délocalisé sur le carbone 4, car la double liaison ne constitue pas un électroaccepteur fort.

Tableau IV.2 : Influence du solvant et du contre ion sur la stéréochimie dans la polymérisation anionique des 1.3 diènes

Contre ion	solvant	Structure du Polymère %			
		1.4 cis	1.4 trans	3.4	1.2
1.3 Butadiène à 0°C					
Li	n-pentane	35	52		13
Na	n-pentane	10	25		65
K	n-pentane	15	40		45
Li	THF	0	4		96
Na	THF	0	9		91
K	RHF	0	18		82
Isoprène à (25°C)					
Li	n-hexane	93	0	7	0
Na	n-hexane	0	47	45	8
Li	THF	0	30	54	16
Na	THF	0	38	49	13

Remarque:

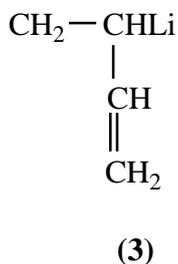
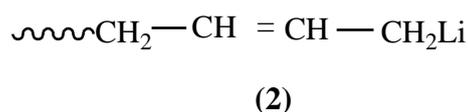
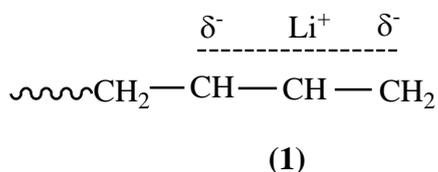
Le même résultat est observé avec l'isoprène mais la polymérisation se produit en 3.4 et non pas en 1.2. La double liaison en 3.4 est plus accessible du point de vue stérique.

La polymérisation en solvant non polaire se produit surtout en 1.4 et ceci en présence du contre ion Lithium car il possède le pouvoir de coordination le plus élevé.

On favorise l'enchaînement 1.4 cis par rapport au 1.4 trans (bien que le 1.4 trans est plus stable que 1.4 cis). Cet effet est plus marqué dans le cas de l'isoprène que celui du 1.3 butadiène.

La RMN¹H montre que les extrémités actives comportent les liaisons de type π et σ comme il est illustré sur la figure (1) et (2).

- Réaction en milieu polaire, le carbanion est délocalisé car l'anion et le cation sont tous deux solvatés.
- Réaction en milieu non polaire avec le contre ion lithium, le carbanion allyle, en absence de solvatation, est délocalisé si le contre ion est lié de manière covalente au carbone. La localisation donne naissance à (2) au lieu de (3) sans doute en raison de la grande stabilité de (2) qui constitue l'alcène le plus substitué. La formation de (2) est à l'origine de la polymérisation en 1.4 observée en milieu non polaire en présence du contre ion lithium.



- Le fait que la polymérisation se déroule en 1.4 cis plutôt qu'en 1.4 trans a été attribué à la plus grande réactivité de la forme cis de la figure (2). En effet le composé (2) est un mélange des isomères cis et trans (en équilibre) mais c'est l'isomère cis qui est le plus réactif.

- Le fait que la polymérisation du 1.3 butadiène se produise de manière préférentielle en 1.2 indique que l'espèce délocalisée (1) est attaquée en position 2 plutôt qu'en position 4 sans que la raison soit clairement établie.

IV.3. Polymérisation cationique

La polymérisation cationique des 1.3 diènes ne présente aucun intérêt pratique car les produits sont en générale cyclisés et faible de masse.

Les polymérisations ont été effectuées par des amorceurs cationiques classiques, ainsi que par des catalyseurs Ziegler-Natta (ceux qui se comportent en amorceurs cationiques) rapport élevé du métal de transition au métal du groupe I à III).

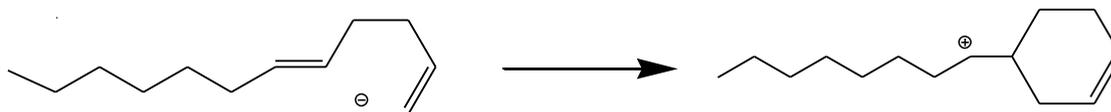
La polymérisation se produit de préférence en 1.4 étant la plus favorisé par rapport à la forme 1.4 cis.

La cyclisation se produit en même temps que la propagation.

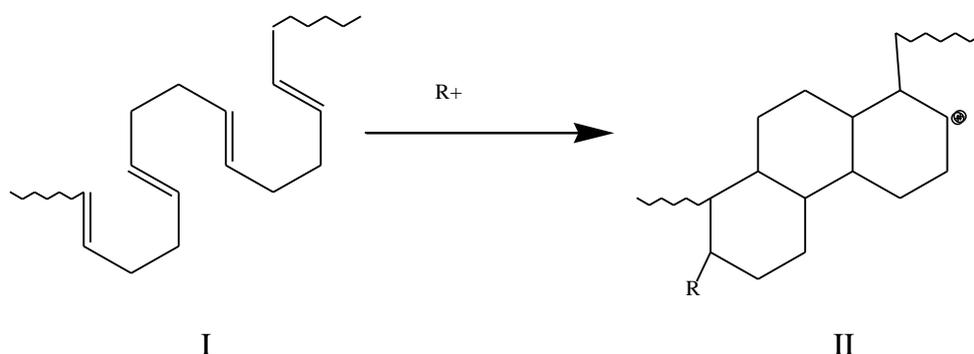
Le produit obtenu peut contenir de 0 à 80% d'insaturation selon le catalyseur, le monomère et les conditions expérimentale.

De nombreux mécanisme ont été proposés pour rendre compte de la cyclisation des 1.3 diènes.

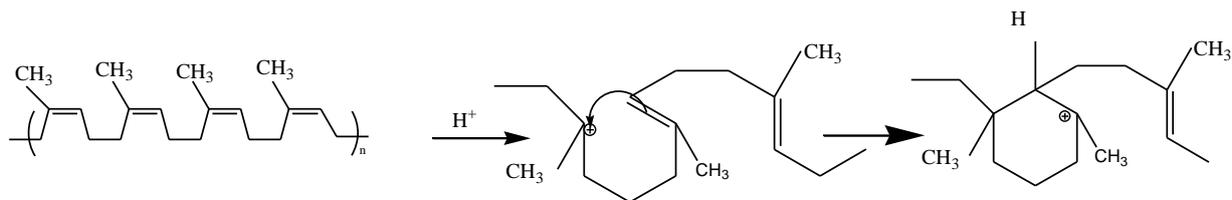
Elle résulte de l'attaque du carbocation sur les doubles liaisons 1.4 trans.



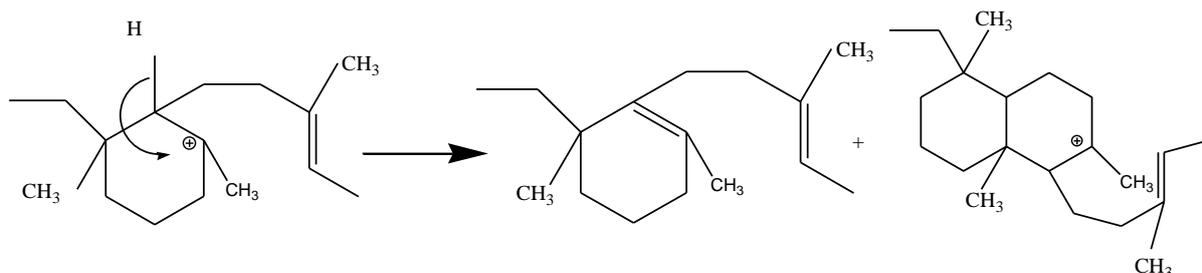
Une importante cyclisation se produit selon le processus suivant :



Où R^+ est soit l'espèce amorçante soit le carbocation II.

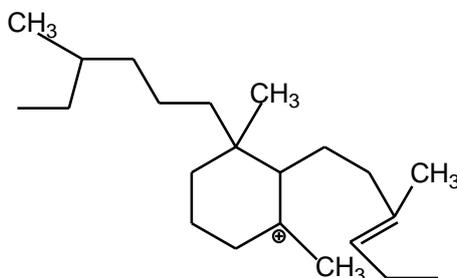


Il ya une deuxième possibilité après l'attaque de H⁺



C'est un phénomène qui se produit dans les élastomères. On assiste au vieillissement des élastomères. On peut avoir par ce mécanisme plusieurs structures à 1, 2, 3, 4,...cycles. On peut faire un dosage pour connaître le pourcentage des structures cycliques et le pourcentage de chaque structure cyclisée à 1, 2,3,cycles.

Exemple de structure à 1 seule cycle.



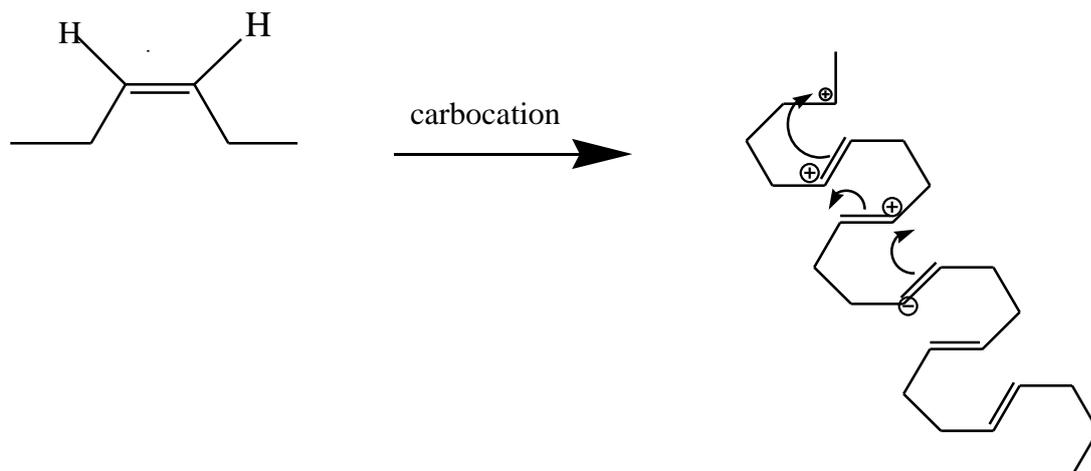
structure à un seul cycle

Remarque :

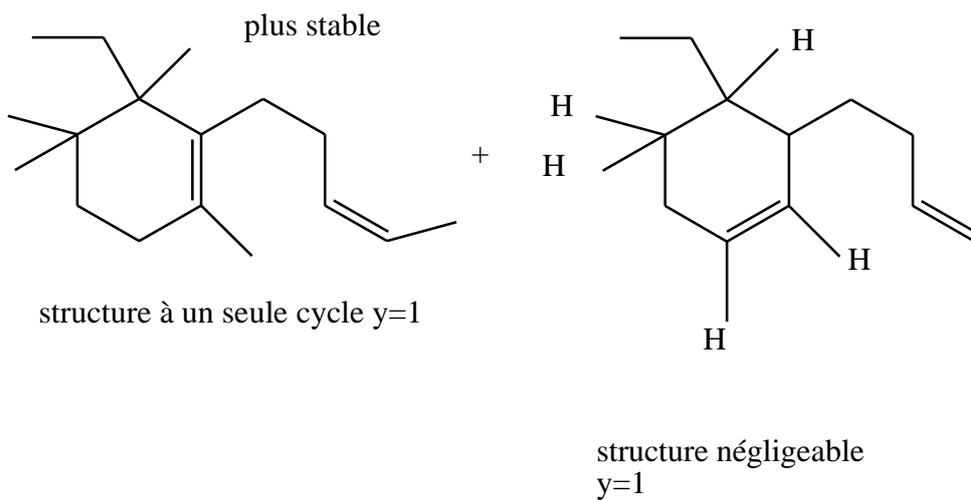
Les groupes méthylènes proche de la structure cyclique ne sont pas identiques au groupe méthylène de la chaîne.

Cette remarque est aussi valable pour les groupes méthyle.

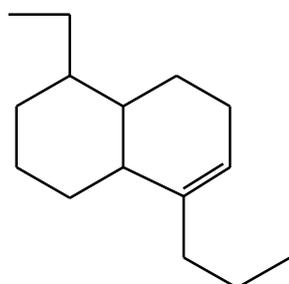
Exemple générale :



L'attaque dépend de la position spatiale des doubles liaisons l'une par rapport à l'autre.
On note par y le nombre de cycle.



voici une structure à deux cycles



L'existence d'une isomérisme stérique joue un rôle capital dans l'utilisation des polymères. Les morphologies et les propriétés physiques des polymères diffèrent de manière spectaculaire selon que ceux-ci sont ordonnés ou non.

V.1. Propriétés du propylène isotactique, syndiotactique et atactique

Les polymères atactiques sont des matériaux :

- amorphes (non cristallin)
- mous (collant)
- résistance mécanique limitée

Les polymères isotactiques et syndiotactiques sont généralement hautement cristallin. La cristallinité est à l'origine de la résistance mécanique élevée et d'une meilleure résistance aux produits chimiques et aux solvants.

Le polypropylène est l'exemple type d'un polymère dont l'utilisation industrielle est rendu possible par sa structure stéréorégulière.

Le polypropylène isotactique est un polymère :

- Cristallin.
- Rapport résistance mécanique/poids est très élevé.
- Sa température de fusion cristalline est comprise entre 165 et 175°C et il peut être utilisé jusqu'à 120°C.
- Utilisé à la fois sous forme de plastique et de fibre.
- la densité la plus faible de tous les plastiques courant.

V.2. Poly-1.3 diènes 1.4-cis et 1.4-trans

La stéréoisomérisme des poly(1.3diènes) à enchainement 1.4 est à l'origine d'importantes différences dans les propriétés entre polymères cis et polymères trans.

L'isomère trans a un taux de cristallinité plus élevé grâce, à sa plus grande symétrie moléculaire.

Le polyisoprène 1.4 cis a un faible taux de cristallinité ce qui lui confère d'excellentes propriétés élastomère dans un grand domaine de température.

Le polyisoprène 1.4 trans est un polymère beaucoup plus dur, moins élastique et qui présente un taux de cristallinité non négligeable.

V.3. Polyéthylène linéaire de haute densité et basse densité

Les polyéthylènes préparés par coordination et par voie radicalaire sont aussi appelés polyéthylènes haute densité (HDPE) et basse densité (LDPE) respectivement.

Le HDPE obtenu par catalyse Ziegler-Natta. Il possède une structure linéaire et plus régulière que LDPE.

Comparé au LDPE, le HDPE présente de meilleures propriétés de

- résistance à la traction,
- rigidité,
- résistance aux produits chimiques, et il peut être utilisé à des températures plus élevées.

Sa résistance au choc à basse température, son élongation, sa perméabilité et sa résistance à la fissuration sous contrainte sont diminuées.

.Ces matériaux sont utilisés dans de très nombreux domaines.

La plus part des HDPE ont une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 50000 et 250000.

Ces matériaux sont utilisés dans :

- la fabrication de bouteilles,
- articles ménagers,
- jouets et seaux,
- films d'emballage,
- revêtements de planchers de camions, de bagages, de tuyaux et de câbles.

VI.1. Stéréosensibilité des noyaux des différentes stéréoséquences

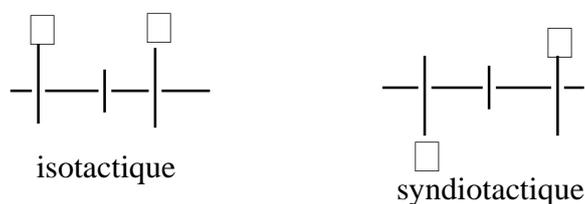
La RMN constitue l'outil le plus performant dans la détermination de la stéréorégularité des structures polymères.

La RMN haute résolution du proton (^1H), et celle de carbone 13 (^{13}C) permet d'accéder à la description détaillée des distributions de séquences des unités stéréo-isomères des chaînes polymères.

La tacticité des diades est définie comme égale à la fraction des paires d'unités de répétition adjacente qui sont isotactique ou syndiotactique

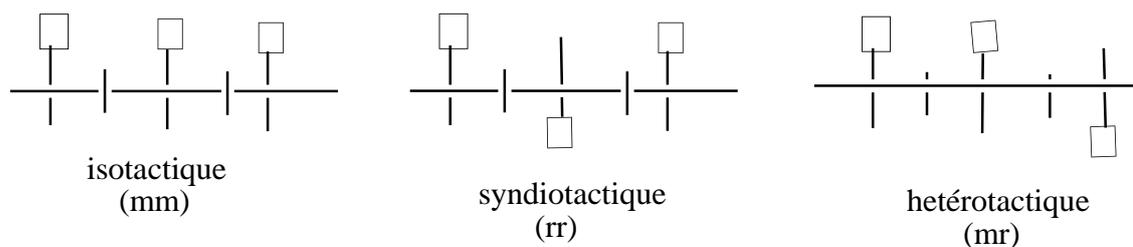
Diade isotactique → diade méso

Diade syndiotactique → diade racémique

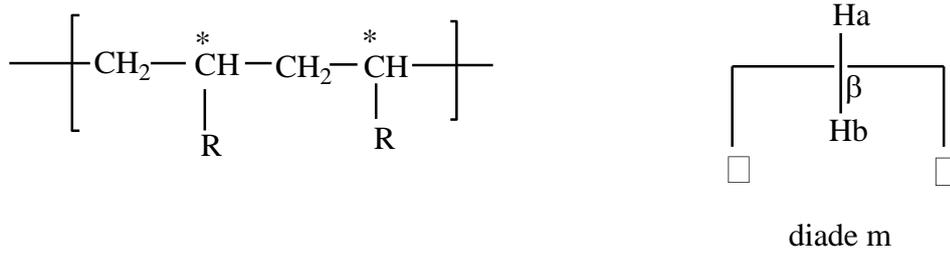


La ligne horizontale représente un segment de la chaîne polymère, \square représente la configuration du centre stérique de chaque unité de répétition et \mid représente le CH_2 situé entre deux centres stériques adjacents. Les fractions de diades isotactiques et syndiotactiques sont appelées (m) et (r) respectivement.

La tacticité des triades décrit les triades isotactique, syndiotactique et hétérotactique dont les fractions sont représentées sous forme (m m), (r r) et (m r)



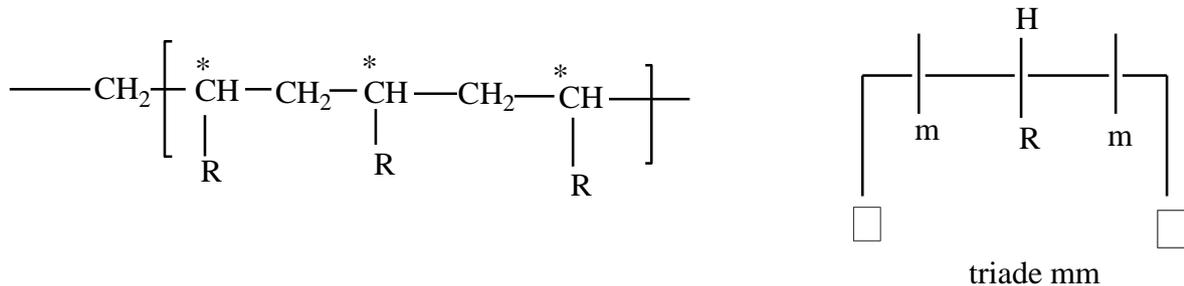
Considérons une diade d'un polymère vinylique :



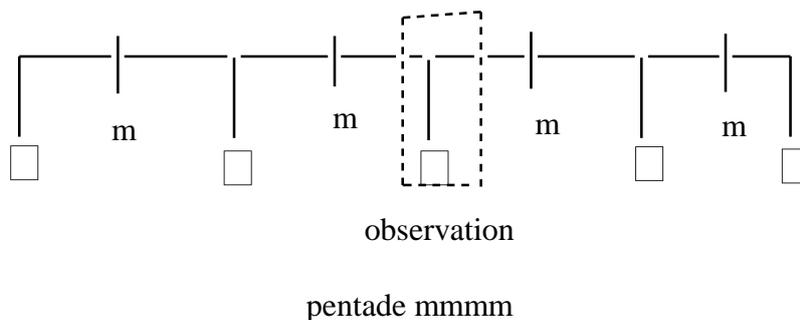
Les noyaux (^1H et ^{13}C) correspondant au β CH_2 non portés par un centre seront sensibles à la configuration des deux centres qui les entourent.

Suivant la sensibilité de l'appareil, on pourra mettre en évidence soit un effet de diade, soit un effet de tétrade, ect , donc un effet de stéréoséquence a nombre pair d'unité.

Les noyaux (^1H et ^{13}C) portés par un centre d'asymétrie seront également sensible à la configuration des deux centres adjacents, ce qui suppose de considérer une séquence configurationnelle de 3 unités.



On aura cette fois ci un effet de triade, et si les appareils sont suffisamment sensibles, on pourra également mettre en évidence des effets de pentade, donc l'effet de stéréoséquence à nombre impair d'unités.



Les deux diades m et r pouvaient s'associer pour conduire à trois triades mm, mr = rm, rr.

Si l'on rajoute un centre de part et d'autre, c'est-à-dire deux unités à la triade, on peut obtenir 10 possibilités de pentades.

$$\left\{ \begin{array}{l} mmmm, rmmm, rmmr \\ mrmm, rrrm, rrrr, rrrm \\ mrrm, rrrm, rrrr \end{array} \right.$$

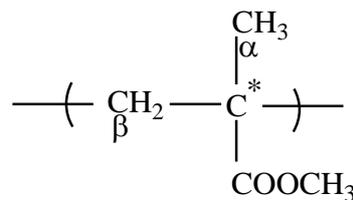
Si l'on généralise :

$$N_j = 2^{j-2} + 2^{k-1}$$

- ✓ Séquences paires (diades, tétrades,...) $j=2,4,\dots$ et $k= j/2$
- ✓ Séquences impaires (triades, pentades,...) $j=3,5,\dots$ et $k= (j-1)/2$

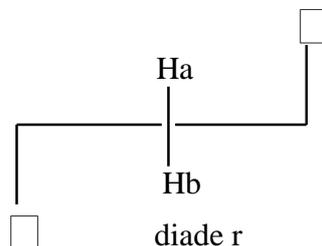
VI.2. Analyse configurationnelle des polymères éthyléniques 1.1 disubstitués

L'exemple type est celui du polyméthacrylate de méthyle.



On attend théoriquement les effets de stéréoséquences paires pour les noyaux de β CH₂ et des effets impairs (triades, etc...) pour les noyaux portés par le centre asymétrique. On constate expérimentalement que tous les noyaux ¹H et ¹³C manifestant une stéréosensibilité le -O(CH₃) trop blindé puis à part.

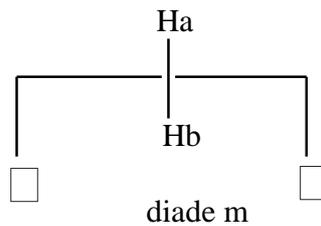
- Résonance protonique du β CH₂ polymère syndiotactique.



Les protons H_a et H_b sont hétérotopiques ⇒ magnétiquement équivalents

On obtient qu'un seul pic de résonance pour les deux protons → **singulet**

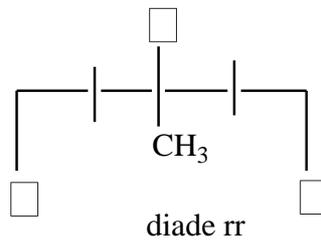
➤ Polymère isotactique



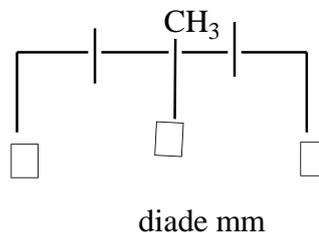
Les protons H_a et H_b sont cette fois ci hétérostérique on obtient deux doublets (quadruplet)

➤ Résonance protonique de $\alpha\text{-CH}_3$

➤ polymère syndiotactique



➤ polymère isotactique



Dans les deux triades l'environnement du $\alpha\text{ CH}_3$ est différent donc ils doivent raisonner à des fréquences différentes.

On notera d'autre part que si le polymère n'est pas parfaitement stéréorégulier la triade hétérotactique existe et doit conduire à un 3^{ème} pic de $\alpha\text{-CH}_3$.

L'examen des spectres expérimentaux à 60 et 220 MHz (Figures VI.1 à VI.2) met effectivement en évidence le quadruplet et le singlet attendus pour le $\beta\text{ CH}_2$ iso et syndio respectivement ainsi que les trois pics séparés pour les $\alpha\text{ CH}_3$, iso, hétéro et syndio. On notera sur ces spectres les effets de tétrades ($\beta\text{ CH}_2$) et de pentades ($\alpha\text{ CH}_3$) (figure VI.3)

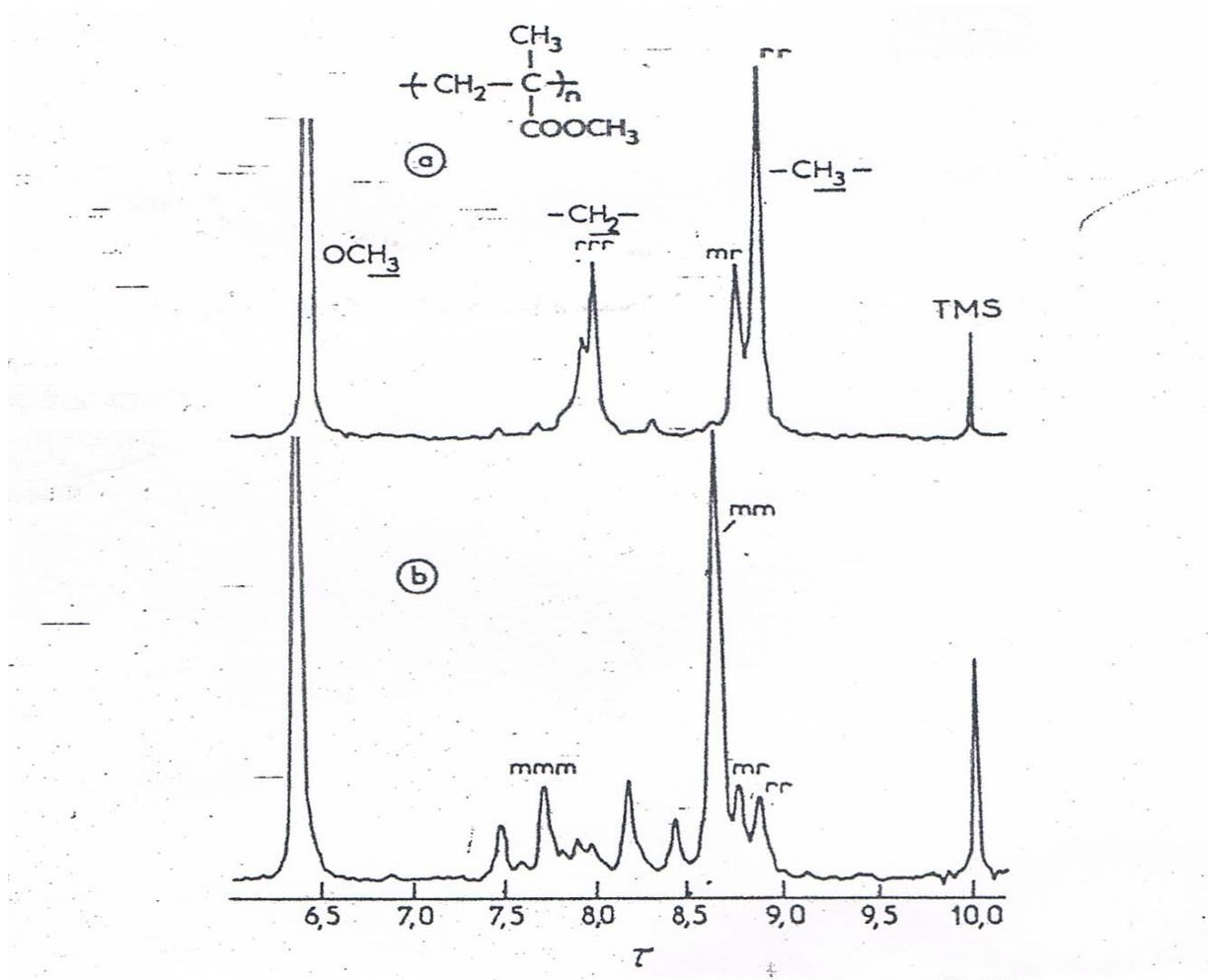
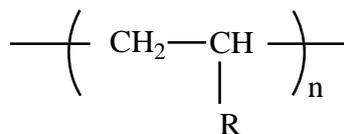


Figure VI.1: Spectre RMN ^1H à 60 MHz du polyméthacrylate de méthyle.

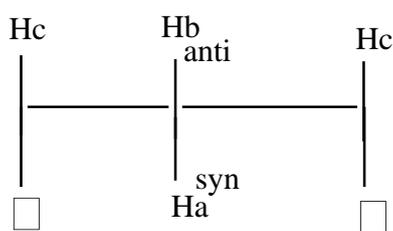
- a) Prédominance syndiotactique
- b) Prédominance isotactique

VI.3. Analyse configurationnelle des polymères vinyliques

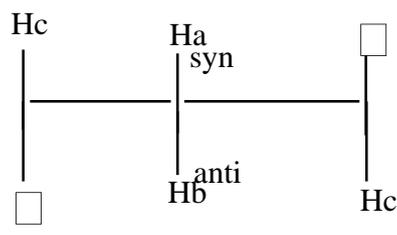


➤ Résonance protonique

Quelle que soit la diade considérée



diade m



diade r

Les protons Ha et Hb sont couplés avec les protons tertiaires Hc et les spectres seront plus compliqués.

- Si le polymère est syndiotactique (r), H_a et H_b sont homostériques et donnent un triplet A₂X₂ par couplage avec H_c (illustration sur la figure VI.4.a).
- Si le polymère est isotactique (m), H_a et H_b sont hétérostériques et vont donner un spectre complexe ABX₂ composé de deux multiplets attribuables l'un au proton anti (H_b) à 8.70 ppm et l'autre au proton syn à 9.1 ppm illustration sur la figure VI.4.b).
- Les protons du groupe CH₃ sont couplés avec H_c et donnent le doublet attendu, doublet qui se déplace avec la configuration.

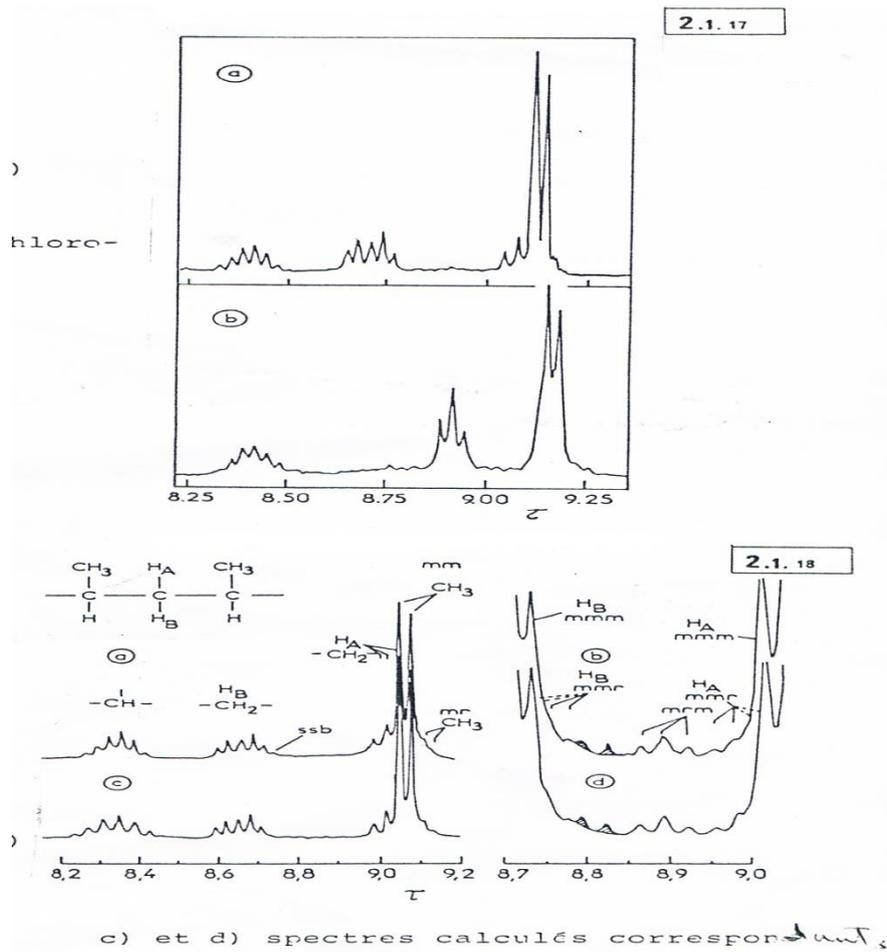


Figure VI.4. Spectre ^1H 220 MHz de propylène.
Solution dans l'*o*-dichloro-benzène à 165° .

- a) Isotactique
b) Syndiotactique

VI.4. Distribution statistiques des séquences de polymère

- ✓ Un polymère atactique présente une distribution statique des diades et des triades telle que $(r) = (m) = 0,5$ et $(mm) = (rr) = 0,25$ et $(mr) = 0,5$.
- ✓ Dans un polymère (entièrement isotactique, on a $m = (mm) = 1$
- ✓ Un polymère entièrement syndiotactique $r = (rr) = 1$
- ✓ Différents degrés de syndiotacticité ou d'isotacticité peuvent coexister lorsque les distributions statistiques sont telles que : $(m) \neq (r) \neq 0,5$ ou $(mm) \neq (rr) \neq 0,25$.
- ✓ L'isotacticité prédomine lorsque $(m) > 0,5$ et $(mm) > 0,25$
- ✓ La syndiotacticité prédomine $(r) > 0,5$ et $(rr) > 0,25$

- ✓ De tels polymères sont appelés polymères tactiques statistiques \Rightarrow répartition au hasard des diades et triades isotactiques et syndiotactiques.
- ✓ Lorsque la distribution des diades et triades n'est pas entièrement statistique, le polymère est dit à stéréoblocs car il contient des blocs (courts ou longs) de diades et de triades isotactiques ou syndiotactique.

L'apparition de la RMN haute résolution a rendu possible la détermination des tétrades, pentades ainsi que de séquences plus longues.

Références bibliographiques :

- [1] G. Odian, La polymérisation: principes et applications, 1994.
- [2] E.Charles, Carraher, Jr, Polymer chemistry, Sixth edition revised and expanded, 2003.
- [3] Gfp, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires.
- [4] W. Kuran, Principles of coordination polymerisation, 2001.
- [5] D. Jenkins, Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers, 1981.
- [6] T. Senninger, catalyse de polymérisation, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés, J 1260.