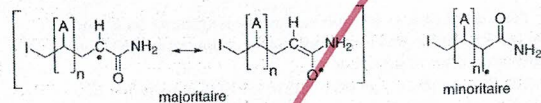
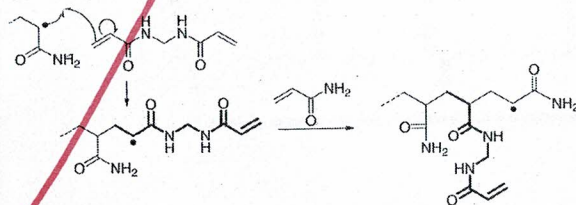


a) La fonction amine tertiaire est la plus facilement oxydable, mais le radical dont l'énergie est la plus faible est celui stabilisé par le nitrile, d'où l'initiation en deux étapes.

- Comme pour la polymérisation du styrène, une étape de rupture de chaîne par dismutation ou par couplage termine la polymérisation.
- On observe, comme pour le polystyrène, une suite d'additions régiosélectives (tête-queue). L'intermédiaire majoritaire qui se forme est le plus stable car l'électron célibataire du radical se délocalise dans le système π de $\text{C}=\text{O}$.

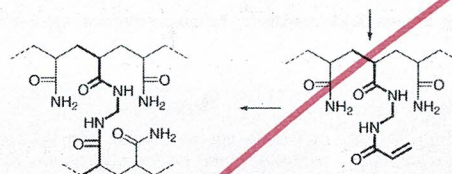


- La polymérisation est initiée par la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxydisulfate et le 3-(diméthylamino)propionitrile. Elle consiste en l'oxydation d'un atome N de l'initiateur, ce qui se traduit par l'arrachement d'un électron d'un des atomes d'azote qui devient de ce fait radical-cation. Le radical se transfère sur un atome de carbone avec départ d'un ion H^+ comme le montre le mécanisme proposé. De son côté, l'ion peroxydisulfate voit son pont peroxy $-\text{O}-\text{O}-$ coupé. Suite au transfert d'électron il se forme un ion SO_4^{2-} et un ion $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (qui peut également initier la polymérisation radicalaire).
- Le matériau obtenu est un gel¹ dont la structure dépend fortement de la quantité de matière de N,N'-méthylènebisacrylamide introduite. Cette molécule sert en effet à relier les chaînes polymériques entre elles :



1. Les polyacrylamides sont des polymères absorbants. Ils ont été utilisés par le passé comme absorbant des couches culottes (on utilise actuellement des polyacrylates dont les propriétés mécaniques sont médiocres, mais de capacité d'absorption supérieure) et sont encore utiles pour la culture de plantes dans le désert. Le gel obtenu est constitué d'eau retenue par les chaînes polymériques grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les fonctions amides.

ESR



Le N,N'-méthylènebisacrylamide est l'agent réticulant de cette polymérisation. Plus sa quantité dans le milieu est élevée, plus les ramifications entre les chaînes sont nombreuses, construisant de ce fait un réseau tridimensionnel géométriquement contraint. Cela se traduit macroscopiquement par le durcissement du gel.

Le rapport entre les quantités d'agent réticulant et de monomère dépend de l'utilisation souhaitée du matériau. Un rapport élevé améliore par exemple les propriétés mécaniques du polymère produit, ou crée une matrice compacte susceptible d'emprisonner des enzymes. Au contraire un rapport faible conduit à un polymère peu réticulé qui peut se déformer et ainsi absorber beaucoup d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

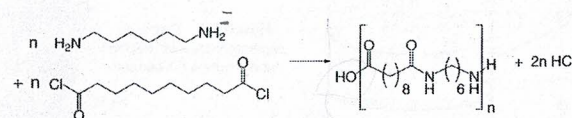
D. Ades (1984). « Initiation aux réactions de polymérisations : copolymérisation des acrylamides en solution aqueuse », *Bull. Un. Phys.*, 83, 664.

7.3 RÉACTION DE POLYCONDENSATION : LE NYLON

Durée : 2 Difficulté : 2

Comme il a été détaillé en introduction, les réactions de polycondensation diffèrent des réactions de polyaddition par le type de monomère, par la façon dont grandit la chaîne et par le fait que, souvent, elle s'accompagne de l'élimination d'un des produits de la réaction. Un exemple historique de polycondensation a été la préparation des polyamides de la famille des nylons. Ceux-ci peuvent être produits par réaction d'un dichlorure d'acide avec une diamine. Leur nom précise le nombre d'atomes de carbone de chaque réactif. Le nylon-6,10 est préparé ici par polycondensation d'une diamine qui possède 6 atomes de carbone (l'hexane-1,6-diamine) et d'un dichlorure d'acide qui en possède 10 (le chlorure de l'acide décandioïque, communément appelé, chlorure de sébacoyl).

BILAN



Technique expérimentale : manipulation qualitative.

Produits chimiques : chlorure de l'acide décandioïque (chlorure de sébacoyl ; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$; $M = 239,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $d = 1,12$) ; hexane-1,6-diamine ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$; $M = 116,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; hydroxyde de sodium (NaOH ; $M = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; dichlorométhane.

Nylon 5

Matériel : petit cristalliseur ; baguette en verre ; éprouvette (2 × 50 mL) ; erlenmeyer (8 × 50 mL).

Sécurité : chlorure de l'acide d'acideioïque (corrosif) ; hexan-1,6-diamine (corrosif) ; dichlorométhane (nocif).

Mode opératoire

Solution 1 : Dissoudre 0,7 mL (3,3 mmol) de chlorure de l'acide d'acideioïque dans 20 mL de dichlorométhane.

Solution 2 : dissoudre 0,8 g (6,9 mmol) d'hexan-1,6-diamine et 0,28 g (7,0 mmol) d'hydroxyde de sodium dans 20 mL d'eau distillée.

Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphthaleïne.

Introduire la solution 1 dans un petit cristalliseur et verser doucement la solution 2 en la faisant couler le long de la paroi du récipient (Figure 7.8).

Observer la formation d'un film à l'interface et le prélever avec une baguette. Tirer le fil, en l'entourant autour de la baguette jusqu'à consommation totale du chlorure d'acide.

Rincer abondamment le polymère avec de l'eau avant de le toucher.

Signification

- CH_2Cl_2 est plus dense que l'eau et constitue donc la phase inférieure du milieu biphasique ce qui limite l'émission de vapeur de solvant durant l'expérience.

- L'hydroxyde de sodium permet de neutraliser l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation et d'éviter qu'il ne protone la diamine.

- La phénolphthaleïne permet de colorer la phase aqueuse et donc de mieux distinguer les deux phases.

- Le polyamide se forme à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse. On évite toute agitation pour contrôler la taille de l'interface et ainsi donc la polymérisation.

- Le chlorure d'acide (qui est le réactif le plus cher de cette manipulation) est en défaut. Sa consommation limite donc la quantité de polymère formé.

- Le polymère est recouvert de dichlorométhane, solvant nocif dont l'une des caractéristiques est de traverser la peau et les gants en latex.

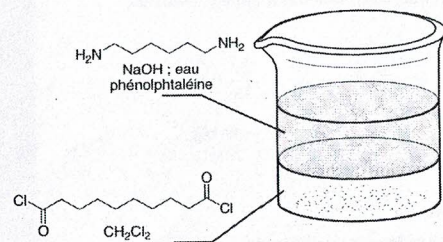
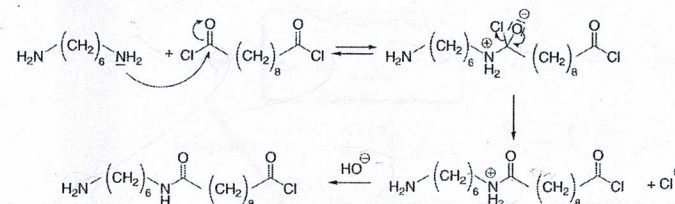


Figure 7.8 Dispositif expérimental – la réaction se déroule à l'interface.

MÉCANISME



La réaction se répète ainsi jusqu'à la consommation totale d'un des monomères. On remarque que la formation d'un amide à partir d'une amine et d'un chlorure d'acide génère de l'acide chlorhydrique. Pour éviter la protonation, et donc la perte de nucléophilie des fonctions aminées, on ajoute de l'hydroxyde de sodium à la solution aqueuse.

COMMENTAIRES SUPPLÉMENTAIRES

- La séparation des réactifs dans deux phases insolubles, qui ne réagissent qu'à leur interface, n'est pas fréquente et ne s'utilise pas dans l'industrie, mais permet ici une présentation élégante et la formation d'un fil de nylon.

- Le nylon-6,6 a été la première fibre synthétique, découverte en 1937 et produite dès 1938. Le procédé alors utilisé était bien différent de la synthèse décrite ci-dessus : un mélange de diacide et de diamine était polymérisé à haute température et conduisait à un matériau dur qui était ensuite concassé et fondu pour être passé dans une fileuse.

Le fil obtenu présente une grande résistance à la traction, expliquée par la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes polymériques (Figure 7.9). Son utilisation pour la fabrication des bas en nylon a sûrement plus compté pour la promotion de ce nouveau matériau que les parachutes en nylon qui ont permis de gagner la Seconde Guerre mondiale.

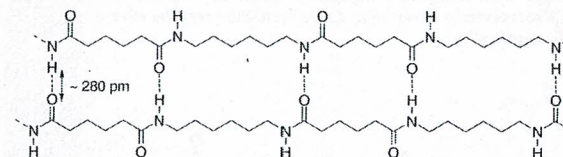


Figure 7.9 Interactions entre les chaînes polymériques du nylon 6-6.