

Généralités sur les polymères inorganiques

I-1. Qu'est ce qu'un polymère inorganique

Inorganique comme son nom l'indique veut dire non organique ou bien reflète l'absence d'hydrocarbure. Polymère signifie l'enchaînement de plusieurs monomères. A cet effet, une molécule géante ayant un motif inorganique qui se répète, liée par des liaisons covalentes avec absences ou quasi-absence d'unités d'hydrocarbure peut être appelé polymère inorganique. Etant donné que les éléments de la même colonne ou du même groupe dans le tableau de classification périodique ont des propriétés très semblables, si le Carbone peut former de longues chaînes de polymères, le silicium devrait en être capable. C'est dans les années 20 et 30 [3,4] que les chimistes ont commencé à supposer que les polymères organiques étaient composés de longues chaînes de carbone, mais aucune recherche sérieuse sur les polymères inorganiques ne fut entreprise avant la fin des années 70. Burckhard [4], qui travaillait dans le département de recherche de General Electric, inventa en 1949, un polymère inorganique à base de silicium appelé polydiméthylsilane, mais ce matériau, représenté sur la figure 1a, n'avait pas d'application connue à cet époque.

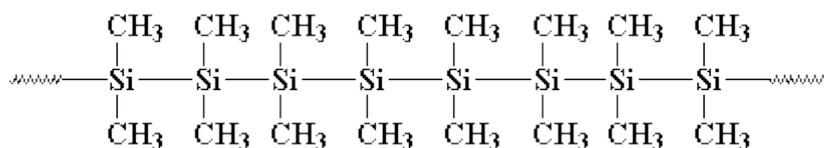
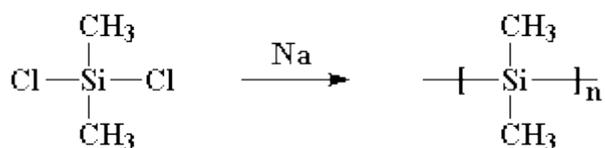


Figure 1a : polydiméthylsilane

Ce matériau était très peu soluble et se décomposait lorsqu'on le chauffait à une température supérieure à 250°C. Ce polymère a été obtenu en faisant réagir le sodium métallique avec le dichlorodiméthylsilane selon la réaction :



Equation 1

Ces polymères sont résistants à la chaleur, leur température de décomposition est de l'ordre de 300 °C, et au delà de cette température, ils sont transformés en carbure de silicium, qui était très utilisé comme abrasif. La question qu'on peut se poser à ce stade est de savoir si les autres éléments du groupe IV_A peuvent à l'instar du silicium donner des polymères. Autrement dit, est-il possible de faire des polymères avec le germanium, l'étain ? Par

définition, un polymère inorganique est un polymère dont le squelette principal ne comporte pas d'atome de carbone. A l'heure actuelle dans le tableau de classification périodique, peu d'éléments rentrent dans la chimie des polymères inorganiques. Ces éléments occupent trois groupes que sont : le groupe IV_A (colonne quatorze), le groupe V_A (colonne quinze) et le groupe VI_A (colonne seize). Ces polymères comprennent dans la majeure partie des cas les éléments tels que le silicium, le germanium, l'étain, le phosphore et le soufre. Le germanium et l'étain présentent des polymères analogues à ceux du silicium (figure 2.b)

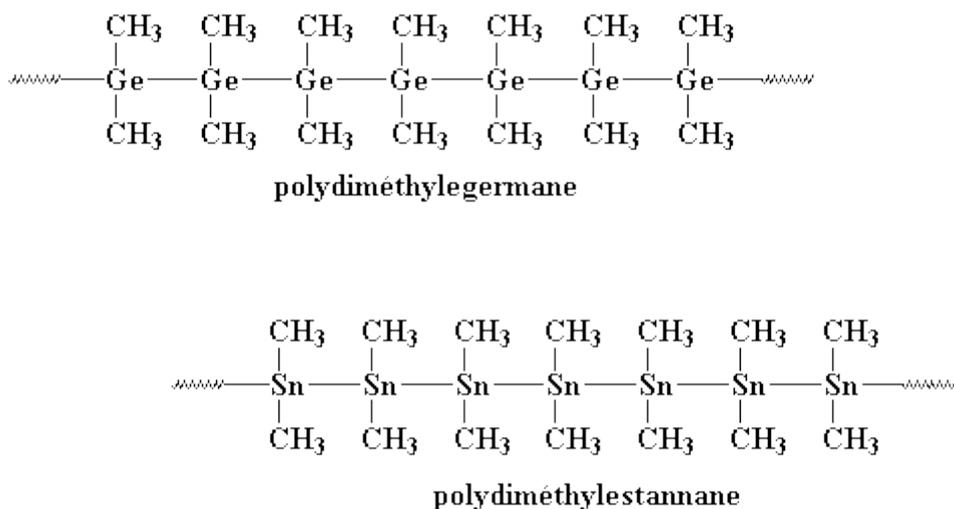


Figure 1b : Exemple de polymère du germanium(Ge) et de l'étain(Sn).

Cette définition des polymères est en accord avec celle des chimistes Curell et Frazer [5], pour qui un polymère inorganique est une macromolécule qui ne possède pas de squelette d'atomes de carbone.

Cependant il existe des polymères possédant d'autres métaux dans leur squelette principale, essentielles pour la stabilité d'un polymère: on peut en citer par exemple les polymères organométalliques. Les termes les plus utilisés actuellement pour désigner des polymères sont : polymère inorganique/organique ou polymère hybride et polymère organométallique.

MacCalum [5] quand à lui limite les polymères inorganiques aux polymères linéaires ayant au moins deux éléments différents dans le squelette principale de l'unité de répétition.

Il veut dire par là que tout polymère linéaire qui n'est pas organique (enchaînement de plusieurs carbones liés par des liaisons covalentes) est inorganique.

Cette définition concerne tous les polymères de coordination métallique et les polymères organométalliques et inclue aussi les polyesters et les polyamides pendant qu'elle laisse en rade les polysilanes et les éléments sulfureux. Un autre chimiste du nom de Hollidaye [5] est

très inclusif en incluant les graphites, les silicates, le diamant et d'autres verres inorganiques et même le béton ainsi que les céramiques et certains sels ioniques dans sa définition. Anderson [5] utilise une définition apparemment similaire. On a pu montrer que peu d'entre eux se dissolvent dans le vrai sens du terme ou reviennent à leur état normal après un gonflement.

En effet Ray [5] suggère que le terme polymère inorganique se limite aux espèces qui gardent leur propriété polymérique après un changement d'état physique, comme la fusion, ou après dissolution. Bien que cette définition concerne la silice et d'autres oxydes de verres les sels ioniques ne seront pas à exclure. Devant cette situation de mésentente des chercheurs sur les polymères inorganiques on a pu retenir les propriétés suivantes :

- Le squelette de certains polymères que l'on qualifie de nature inorganique ne contient pas l'élément carbone.
- Les polymères modifiés comprennent des composantes organiques et inorganiques ; ils sont appelés aussi des polymères hybrides
- Les polymères métalliques et organométalliques ont un métal dans le squelette ou une séquence organique- métallique

Toutefois parmi cette liste, les polymères qui gardent leur nature polymérique même en phase de dissolution seront favorisés.

Pour les éléments des groupes principaux, les chaînes de polymères linéaires contenant du bore, du silicium, du phosphore et les éléments qui les précèdent dans le tableau de classification périodique, leur étude ne sera intéressante que s'ils ont une stabilité suffisante pour exister en phase de dissolution.

La classification est aussi un bon moyen de connaître les polymères inorganiques. Il existe plusieurs systèmes pour classer les polymères inorganiques.

I-2. Système de classification des polymères inorganiques

Une des méthodes permettant de classer les polymères inorganiques consiste à distinguer les polymères des oligomères sur la base des degrés de polymérisation. Dans la littérature une nouvelle espèce peut être considérée comme un polymère alors que seulement trois ou quatre unités de répétition existent sous forme de chaîne de polymère en phase de dissolution. D'une manière générale, un polymère est considéré comme un composé contenant au moins dix unités qui se répètent. Tout autre composé ayant une chaîne plus courte sera classé comme un oligomère. On peut aussi utiliser la structure pour la classification des polymères. Il existe trois types de polymère : les polymères linéaires, les polymères ramifiés, et les polymères

réticulés [6].

Les polymères linéaires sont constitués de chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. On peut avoir plusieurs façons de répétition d'un motif pour un polymère linéaire : la façon alternée, la façon statistique, la façon séquencée et la façon homogène.

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation : on parle dans ce cas de polymères ramifiés.

Pour les polymères réticulés il y a formation de liaison dans les différentes régions de l'espace ce qui peut conduire à la formation d'un réseau.

I-3. Synthèse des polymères inorganiques

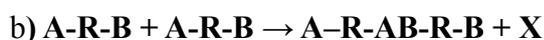
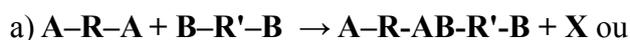
Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser des polymères inorganiques. Nous pouvons en citer : la polymérisation par étape, la polymérisation en chaîne, la polymérisation par ouverture de cycle et la polymérisation par couplage réducteur [5].

I-3-1. Polymérisation par étape

Un nombre important de polymères inorganiques linéaires (y compris ceux qui ont des ions métalliques dans la chaîne principale) est synthétisé par la méthode de la polymérisation par étape. Ces polymérisations sont essentiellement des réactions de polycondensation, ou souvent des polyadditions. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur, elles s'arrêtent quand on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé [5].

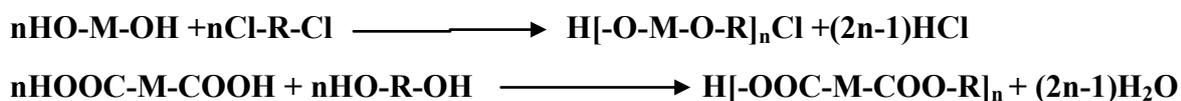
- **La polycondensation**

Lors de la polycondensation, des molécules d'eau ou d'autres petites molécules sont déplacées c'est-à-dire éliminées dans le milieu réactionnel. Les polymères issus de la polycondensation sont obtenus à partir de réactions par étape qui mettent à contribution deux groupes fonctionnels pouvant appartenir à la même molécule ou à deux molécules différentes. Selon la fonctionnalité des molécules de départ, une polycondensation peut conduire à des oligomères, des polymères linéaires, des macromolécules branchées, ou éventuellement à des réseaux tridimensionnels. Les réactions de polycondensation peuvent être représentées par le schéma réactionnel suivant :



Equation 2

A et B sont des groupes fonctionnels, X est une petite molécule qui peut être H₂O, NH₃, HCl et R peut être un groupe inorganique ou organométallique. Un exemple de polycondensation où X est HCl et H₂O est montré dans cette équation.

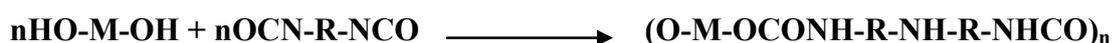


Equation 3

Dans la première équation, M est un ion métallique avec ses ligands, notamment le diol ou la fonction dihydroxo et Cl-R-Cl est une espèce de dichloro activés et dans la deuxième nous avons l'estérification d'un organométal. Les polyborazines, les polysiloxanes les polycarboranes et les polycarbosilanes sont synthétisés par la polycondensation.

- **La polyaddition**

Dans ce type de réaction les monomères réagissent sans perte de molécule. Comme exemple nous avons la polyaddition par étape des diols sur les diisocyanates conduisant aux polyuréthanes.



Equation 4

I-3-2. La polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne est aussi appelée polymérisation par addition ; mais comme nous savons que certaines réactions de polymérisation par étape sont aussi des polyadditions, le terme polymérisation en chaîne est préférable. Il en existe deux types de réactions de polymérisation en chaîne : une qui est radicalaire [7] et une autre qui est ionique. Dans tous les deux cas elle comporte l'amorçage ou l'initiation de la réaction, une phase de propagation, et en fin une terminaison. Pour que la réaction puisse se produire il faut des centres actifs. Suivant qu'elle est radicalaire ou ionique, ces centres actifs (équivalents à des intermédiaires réactionnels en cinétique chimique) peuvent être des radicaux, des cations ou des anions.

- **Polymérisation radicalaire**

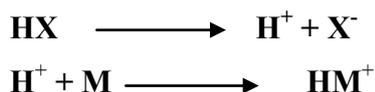
La réaction commence par l'initiation, c'est-à-dire la formation d'un centre actif suite à une rupture homolytique. Il existe plusieurs méthodes d'initiation comme l'utilisation de la lumière (réaction photochimique) ou le transfert électronique (réaction électrochimique).

Après cet étape, la réaction se poursuit par la propagation jusqu'à la terminaison.

Il peut y avoir aussi d'éventuelles phases de transfert sur un agent ajouté, le monomère, le solvant ou l'amorceur.

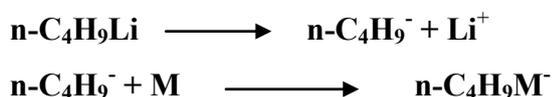
- **Polymérisation ionique**

La réaction peut être anionique ou cationique. Un initiateur cationique peut être un acide protonique comme l'acide chlorhydrique (HCl) où le proton H^+ réagit avec le monomère pour l'activer et la réaction se poursuit jusqu'à la terminaison. Les acides de Lewis comme le BF_3 , le $TiCl_4$ l etc. peuvent également être des initiateurs.



Equation 5

Un amorceur ionique peut être le n-butyllithium. L'anion butyle réagit avec le monomère pour l'activer.



Equation 6

I-3-3. Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle (Ring-Opening Polymerisation en anglais, soit ROP) est une polymérisation durant laquelle un monomère cyclique conduit à une unité de monomère qui est acyclique ou contient moins de cycles que le monomère [5 ; 8 ; 6].

Les monomères contenant des atomes de béryllium ont été les premiers à être utilisés dans les synthèses de polymères par la méthode de la polymérisation par ouverture de cycle. Klüber et Lewis [5] ont montré que les polymères de métaux de transition ainsi que ceux du béryllium ne pourraient être synthétisés par cette méthode que si leurs complexes formaient des anneaux. Cette méthode de synthèse de polymères de béryllium fournit des chaînes beaucoup plus longues que ceux obtenues par la méthode de condensation [5].

Il existe plusieurs mécanismes de polymérisation par ouverture de cycle :

- le mécanisme cationique: quand le site actif de la chaîne de propagation est un cation,
- le mécanisme anionique : quand le site actif est un anion.
- le mécanisme par coordination-insertion, qui fait appel à un amorceur de type organométallique. Ce mécanisme implique la coordination de la liaison « C=O » à la liaison « C-atome métallique » de l'amorceur, suivi de l'insertion de cette même liaison au niveau de la liaison « oxygène-métal » par rupture de la liaison « C-O ».

Plusieurs polymères tels que les polyferrocenylsilanes, les polyphosphazènes, les polysilanes peuvent être synthétisés par le moyen de la polymérisation par ouverture de cycle [5 ; 8].

Nous en avons à la page suivante un exemple.

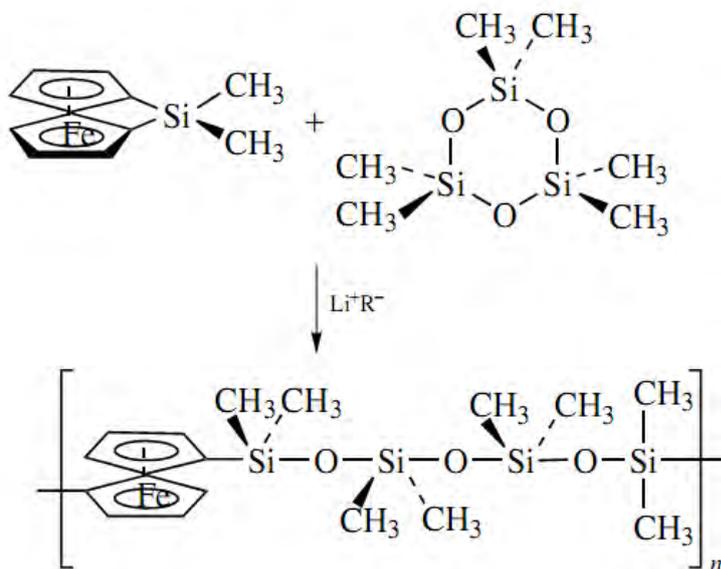


Figure 2 Exemple de polymérisation par ouverture de cycle

Cette méthode concerne aussi, les polycarbosilanes, les polythiazyl [ou poly (nitrure de soufre)] et les polysiloxanes ou silicones.

I-3-4. Polymérisation par couplage réducteur et autres méthodes de synthèse

• Couplage réducteur

La stœchiométrie de la réaction de couplage réducteur indiquée par Wurtz [5] entre un dichlorosilane et du sodium métallique pour la production de polysilanes est plus acceptable que celle d'une réaction de polymérisation par étape utilisant la polycondensation car toutes les molécules couplées sont identiques. La réaction produit du NaCl ainsi que le polysilane. De longues chaînes de polymères de masses molaires très élevées (environ 10^6) ont été synthétisées de cette manière [5].

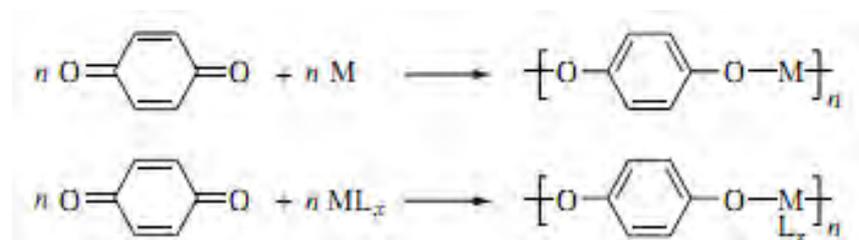


Equation 7

On voit bien que le nombre d'oxydation du silicium diminue cause pour laquelle on parle de couplage réducteur. Les Polystannanes sont synthétisés en utilisant la voie de Wurtz. Les Polycarbosilanes ont également été préparés par le couplage réducteur.

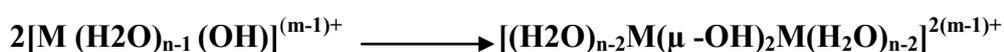
- **Autres méthodes de synthèse**

Il existe d'autres méthodes de synthèse des polymères inorganiques tels que l'addition oxydante. La polymérisation par addition oxydante est utilisée pour synthétiser des polymères contenant des métaux. On entend par addition oxydante sur un métal ou une autre espèce l'addition d'un ligand ou d'une entité pouvant modifier le degré d'oxydation de ce métal ou cette espèce. Il faut nécessairement que le métal de départ soit coordinativement insaturé, c'est-à-dire dispose d'un site de coordination vacant. La réaction générale de l'addition oxydante entre la quinone et un ion métallique est montrée dans les deux équations ci-dessous.



Equation 9 : Réaction d'addition oxydante de quinones et les atomes métalliques, d'ions, ou d'espèces organométalliques.

A part la polycondensation dans la polymérisation par étape beaucoup d'autres types de condensation sont utilisés pour synthétiser des polymères inorganiques. La plupart de ces condensations ne conduisent pas à des espèces polymériques linéaires solubles mais un petit nombre d'entre eux semble approprié. Il existe des agrégats cationiques et des agrégats anioniques. Les exemples les plus simples d'agrégats cationiques sont la formation de longues chaînes d'hydroxydes et oxydes hydratés par des réactions de condensation. Nous donnons ci-dessous quelques exemples.



Equation 10 : Autres types de condensation

Pour les agrégats anioniques nous avons des exemples comme le vanadate (VO_4^{3-}) qui passe par de petits agrégats pour arriver au $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, le CrO_4^{2-} passe au $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ [3]. Certains polymères peuvent être obtenus par modification d'autres polymères : ils sont appelés polymères modifiés.