

METHODES ET PROTOCOLES

Protocole de synthèse du métallopolyère fonctionnalisé par FeCl₃.6H₂O

Pour cette synthèse, plusieurs précautions sont prises : le ballon de 250mL utilisé est mis à l'étuve au préalable, avec la canule et l'olive aimantée utilisée. On travaille pour la première étape (polymérisation radicalaire, avant fonctionnalisation) sous atmosphère de diazote.

Polymérisation radicalaire : Dans un ballon de 250mL, on introduit le n-butylacrylate (33mL, 0.23mol) et l'acrylonitrile (15mL, 0.23mol) dans le DMF (15mL). On fait alors buller l'azote dans la solution, durant 15mn, avant d'introduire l'AIBN (81.6mg, 0.46mmol) préalablement dissous dans quelques mL de DMF. Le milieu est porté à 65°C et laissé au reflux pour une durée de 1h15, toujours sous atmosphère de diazote. On obtient un milieu incolore très visqueux.

Fonctionnalisation du polymère: On ajoute au milieu réactionnel précédent quelques mL de DMF tout en agitant manuellement, afin de provoquer la dissolution du polymère formé. L'ajout de NaN₃ (0.297g, 4.573mmol) et de FeCl₃.6H₂O (1.2g, 4.458mmol) est alors effectué. Le milieu est porté à 120°C au reflux, sous agitation, pour une durée de 2h. On obtient un liquide très visqueux orange.

Purification : On réalise un ajout de DMF (40mL) afin de solubiliser le polymère fonctionnel, que l'on transvase dans un erlenmeyer de 500mL contenant un barreau aimanté. La précipitation du polymère est effectuée par introduction de méthanol (environ 350mL), tant que la formation de filaments blancs après ajout dans le milieu est constatée. Le produit est filtré sur Büchner et mis au dessiccateur chauffant pendant 2h.

Protocole de synthèse du métallopolyère fonctionnalisé par ZnCl₂

La synthèse est la même que précédemment. Afin de travailler dans les mêmes proportions stoechiométriques, on ajoute ZnCl₂ (0.634g, 4.458mmol) et NaN₃ (0.304g, 4,573mmol). Le chauffage est ici effectué à 150°C, pour une durée de 120mn.

Protocole de synthèse du métallopolyère fonctionnalisé par FeCl₃.6H₂O, avec variation des proportions en monomères

Deux synthèses sont effectuées, avec des rapports en quantité de monomères différents. Pour la fonctionnalisation, les rapports molaires sont conservés : $[AN]/[NaN_3]/[FeCl_3.6H_2O] = 1/0.02/0.02$.

Les deux synthèses sont :

- $[AN]/[n-BA] = 75/25$, ce qui correspond à l'introduction de AN (22.5mL, 0.345mol) et n-BA (16.5mL, 0.115mol).

- $[AN]/[n-BA] = 25/75$, ce qui correspond à l'introduction de AN (7.5mL, 0.115mol) et n-BA (49.5mL, 0.345mol).

Test d'UV-visible

On dilue notre polymère à une concentration de 2 mg/mL dans le DMF. On agite pendant au minimum 1h30. On fait un blanc en réalisant un spectre du DMF seul puis on réalise le spectre de notre solution diluée.

Test d'IR

On découpe un petit bout de métalpolymère et on mesure son spectre IR. On prend soin de ne pas percer le polymère avec la pointe du détecteur. On fait également les spectres des monomères : acrylonitrile et n-butylacrylate en déposant une goutte sur le détecteur. On superpose les courbes pour pouvoir comparer les aires.

Test de DSC

On réalise trois cycles successifs du profil de températures suivant : une chauffe de -50°C à 50°C avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ puis on refroidit de 50°C à -50°C avec la même rampe. Mais étant donné la présence d'une transition vitreuse, il serait peut-être plus intéressant de faire une rampe plus rapide.

Test loupe binoculaire

En sélectionnant une partie homogène dans le polymère, on réalise une incision au scalpel en surface et on suit au microscope la cicatrisation. On prend des photos à intervalles réguliers (toutes les 15 minutes).

Pour les deux expériences suivantes, l'échantillon est remodelé après un passage à la presse-chauffant à 40°C pendant 1h.

Test de traction

On réalise sur chaque éprouvette rectangulaire trois tests de traction : étirement de 1, 10 ou 100% par seconde de l'éprouvette, en pourcentage de la longueur initiale de l'échantillon. L'étirement est effectué jusqu'à cassure de l'échantillon, ou étirement trop important par rapport à la plage de mesure autorisée par la machine dans certains cas. On reporte ensuite la force de traction appliquée en fonction de la déformation imposée à l'échantillon.

Test de rhéologie

On réalise un échantillon circulaire de 25mm de diamètre, découpé à l'emporte-pièce. Le test de rhéologie consiste ensuite à imposer une déformation dynamique cyclique à notre échantillon, placé entre deux plaques parallèles quadrillées, à température ambiante. On trace ensuite les modules de charge et de perte en fonction respectivement de la déformation imposée qui était de 10% pour notre test, avec une pulsation de sollicitation de l'appareil variant de 0 à $100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Références

Tous nos produits proviennent de SIGMA-ALDRICH

Produit	CAS
Acrylonitrile	107-13-1
Méthanol	67-56-1
AIBN	78-67-1
FeCl ₃ .6H ₂ O	10025-77-1
DMF	68-12-2
ZnCl ₂	7646-85-7
nButylacrylate	141-32-2
Azoture de sodium	26628-22-8
Azote U (gaz, air liquide)	N° UN : 1066

Appareillage

Appareil	Référence
Uv-visible	Jenway 7205 UV/Visible Spectrometer
Presse-chauffante	Darragon
DSC	Discovery Q200
Rhéologie	DHR3 TA Instruments
Traction	Instron 3343 « Instron 2 »
Infra-rouge	Bruker Tensor 27
Loupe binoculaire	Leica M165 C