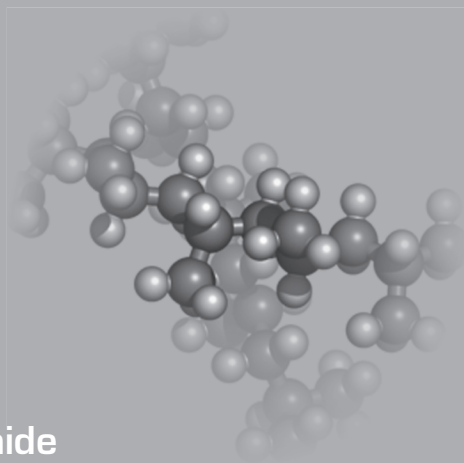


Licence • Master • Écoles d'ingénieurs

Chimie des polymères

Exercices et problèmes corrigés



2^e édition

Thierry Hamaide
Laurent Fontaine
Jean-Luc Six



TEC
& **DOC**

Lavoisier

Chimie des polymères

Exercices et problèmes corrigés

2^e édition

Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six



www.editions.lavoisier.fr

Chez le même éditeur

Mise en forme des polymères

J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, 4^e édition, 2014

Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures

J.-M. Berthelot, 5^e édition, 2012

Direction éditoriale : Emmanuel Leclerc

Édition : Céline Poiteaux

Fabrication : Estelle Perez

Couverture et mise en pages : Patrick Leleux PAO

Avant-propos

Présentation de l'ouvrage

La chimie des polymères s'intéresse à la synthèse et la modification chimique des macromolécules constituant ce qu'on appelle les polymères. Bien qu'issues dans leur très grande majorité du même « moule » qu'est la chimie organique, les macromolécules et les polymères se distinguent notablement des « petites » molécules organiques par la présence d'un (très) grand nombre d'unités structurales identiques (unités de répétition, unités monomère...) de répétition, par leur masse molaire élevée, et par le fait que les macromolécules constituant un polymère ne présentent pas toutes exactement la même masse molaire.

La finalité de la chimie des polymères est dans la plupart des cas l'obtention de matériaux polymères dont les propriétés chimiques et physiques dépendent essentiellement de la structure chimique des unités de répétition, de leur nombre, et des interactions qui en découlent. La connaissance de la chimie mise en œuvre doit ainsi permettre de comprendre les structures macromoléculaires et une grande part des propriétés physico-chimiques qui leur sont corrélées.

Un cours de chimie des polymères ne peut pas et ne doit pas se restreindre à un cours de chimie organique appliqué aux macromolécules. Il doit être perçu d'emblée comme un cours transversal faisant appel à l'ensemble des

compétences scientifiques acquises comme la physico-chimie des solutions, la cinétique chimique, la thermodynamique des mélanges, etc., qui permettront d'appréhender certains des paramètres caractéristiques des macromolécules et des polymères, en particulier les masses molaires et leur distribution.

Cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants appelés à débiter ou à approfondir leurs connaissances dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Il se propose d'illustrer dans un premier temps les concepts et notions de base à travers un certain nombre d'exercices et de problèmes résolus, mais ne se veut pas une simple compilation de recettes ou d'exercices de style. Plusieurs de ces exercices apparaîtront sûrement triviaux à certains de nos lecteurs. Nous avons voulu penser en premier lieu aux personnes qui se retrouvent bloquées dans leur réflexion par un point de détail qui leur empoisonne la vie et les empêche d'aller plus loin dans leur progression. Les étudiants les plus aguerris pourront passer ces premiers exercices et aller vers des problèmes plus délicats à aborder, extraits ou inspirés de la littérature scientifique (publications, brevets, etc.). Les références bibliographiques sont alors indiquées, auxquelles chacun pourra s'y référer.

Chaque chapitre commence par un rappel de cours succinct qui souligne les notions qui nous semblent essentielles pour la résolution des exercices. Dans le même esprit, nous avons essayé de faire en sorte que chaque exercice ou problème puisse être traité séparément sans toujours faire appel aux exercices précédents, d'où parfois une certaine redondance dans les solutions. Même si cela peut apparaître parfois trivial, nous avons voulu développer la plupart des étapes de calcul.

La chimie macromoléculaire est un monde immense et il nous était impossible de traiter l'ensemble du domaine. Les exercices et problèmes proposés ici résultent donc d'un choix totalement arbitraire de notre part et certains aspects auront été passés sous silence. En particulier, il est toujours difficile de proposer des exercices originaux relativement simples traitant de la catalyse de polymérisation des oléfines et dépassant la question de cours.

Merci à tous nos étudiants qui ont testé ces exercices et problèmes en tant que « volontaires désignés d'office » lors des TD et examens. Merci aussi à nos thésards, qui par leurs questions pertinentes nous ont obligés à développer certains points *a priori* simples. Plusieurs problèmes proposés ici sont directement inspirés de leurs travaux de recherche.

Merci enfin à tous nos collègues de la Commission enseignement du Groupe français d'étude et d'applications des polymères (www.gfp.asso.fr) qui, par leurs discussions et remarques constructives, sont toujours une source d'inspiration féconde.

Enfin, une pensée à Michel Bartholin qui avait participé à la première version de cet ouvrage et qui nous a quittés beaucoup trop tôt.

Il est important de noter ici que l'usage perpétue le plus souvent l'utilisation traditionnelle des deux appellations *polyaddition* pour toutes les réactions en chaîne (le centre actif s'additionne sur un monomère) et *polycondensation* pour toutes les réactions de polymérisation par étapes, quels que soient les mécanismes. Indépendamment de ces appellations et de la nomenclature (qui continuera sans nul doute à changer), il est donc crucial de comprendre dès le départ que la différence fondamentale est liée au mécanisme de croissance des chaînes (qui ne changera pas) : dans le premier cas, les monomères sont incorporés un par un dans la chaîne en croissance, alors que dans le second cas, on accroche les uns aux autres des molécules de taille variable pour donner des molécules de taille plus importante.

Structure de l'ouvrage

Cet ouvrage reprend un grand nombre d'exercices et problèmes présentés dans la première version. Les réflexions menées parallèlement au sein de la Commission Enseignement du GFP nous ont amenés à changer quelque peu le plan d'origine^{2,3}. Il est divisé en trois parties bien distinctes :

- caractérisations des macromolécules (chapitre 1) ;
- polymérisations en chaîne (chapitres 2 à 9) ;
- polymérisations par étapes (chapitres 10 à 12).

1. Comme exposé précédemment, les masses molaires élevées et leur distribution (notions de masses molaires moyennes en nombre et en masse) constituent l'une des caractéristiques propres à toutes les macromolécules, quelle que soit la chimie dont elles sont issues. Il était donc naturel de débiter par cet aspect, même si la chimie en paraît bien éloignée. La lecture de cette partie pourra toutefois être reportée, le temps d'aborder le premier chapitre de chimie.

2. Les chapitres de la seconde partie (2 à 9) traitent des polymérisations en chaîne qui reposent sur une chimie de centres actifs (ions, radicaux) et de leur temps de vie.

Les trois premiers chapitres traitent de la polymérisation ionique. Il nous a semblé plus pédagogique d'aborder la chimie macromoléculaire par la polymérisation anionique (chapitre 2), même si cela ne représente pas le plus gros tonnage en polymère (ce qui impliquerait de commencer par la synthèse des polyoléfines, qui est probablement la plus difficile à comprendre). Ces réactions sont parmi les plus simples à appréhender et permettent de mettre de suite en avant le rôle de la chimie sur le contrôle des masses molaires. La polymérisation cationique (chapitre 3) permet de souligner le rôle de la stabilité du centre actif dans la

2. Hamaide T, Holl Y, Fontaine L, Six J.L, Soldera A. (2012). Teaching polymer chemistry : revisiting the syllabus. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2 : 132-143.

3. Hamaide T. (2008). Quelques idées à propos de l'enseignement de la chimie macromoléculaire. *L'Actualité Chimique*, 15 : 15-23.

structure du polymère. L'obtention de copolymères tant à blocs que statistiques par voie ionique est ensuite détaillée dans le chapitre 4. Alors que l'élaboration des copolymères à blocs par voie anionique est un grand classique de la chimie macromoléculaire, la formation de copolymères statistiques est rarement abordée. De même, l'utilisation de la copolymérisation cationique est peu étudiée. Ce chapitre se termine par quelques problèmes traitant des copolymères greffés.

Les chapitres suivants traitent de la polymérisation radicalaire. La construction des homopolymères est d'abord étudiée (chapitre 5) en insistant sur les conséquences de la durée de vie extrêmement courte des radicaux sur les masses molaires et leurs distributions (chapitre 6). Cela permet ensuite d'aborder la copolymérisation radicalaire (chapitre 7) et de comprendre les relations entre la réactivité des monomères, la dérive de composition et l'hétérogénéité chimique des macromolécules ainsi formées.

Le chapitre 8 constitue une introduction aux techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (anciennement appelée « polymérisation radicalaire contrôlée »). Enfin, le chapitre 9 propose plusieurs problèmes récapitulatifs et clôt la partie consacrée à la polymérisation en chaîne.

3. Les chapitres 10 à 12 constituant la dernière partie abordent la polymérisation par étapes (polycondensation et polyaddition) qui repose sur une chimie de groupes fonctionnels (alcools, acides, amines, isocyanates, etc.). Même si la synthèse des polyesters ou polyamides semblent n'être au premier abord qu'une simple extension des réactions d'estérification ou d'amidification, les relations entre chimie, structures des macromolécules et masses molaires sont loin d'être triviales.

Le premier chapitre traite des systèmes linéaires en s'attachant aux grands polymères que sont les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, les polycarbonates, etc. Il fera en particulier le lien entre la dispersité, le nombre d'unités de répétition et la masse molaire.

Le deuxième chapitre aborde les systèmes polyfonctionnels et la problématique de la définition du point de gel (réticulation chimique, gels physiques).

Enfin, le dernier chapitre reprend un certain nombre de problèmes généraux relatifs à la polymérisation par étapes.

Remarque : certains calculs répétitifs ont été faits en utilisant un tableur. Il peut en résulter de légers écarts des valeurs numériques si l'on ne garde que deux ou trois décimales. Ces écarts ne changent rien quant aux conclusions.

Quelques ouvrages de chimie des polymères en français

Mercier J.P, Maréchal E. (1996). Traité des Matériaux, vol. 13, Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Odian G. (1999). La polymérisation. Principes et applications. Polytechnica.

Fontanille F, Gnanou Y. (2010). Chimie et physico-chimie des polymères. Paris, Dunod.

Volumes édités par la Commission enseignement du Groupe français d'études et d'applications des polymères (www.gfp.asso.fr).

Volume 1. Physico-chimie.

Volume 3. Chimie des polymères (éd. 1998).

Volume 10. Physico-chimie des polymères (éd. 1996).

Volume 11. Nouvelles tendances en chimie des polymères.

Volume 12. Chimie de l'élaboration du matériau polymère.

Volume 15. Exercices et travaux dirigés : chimie et physico-chimie des polymères.

Volume 18. Chimie et procédés de polymérisation.

Glossaire

Cette liste reprend la plupart des symboles utilisés dans cet ouvrage. Nous avons cherché à respecter au mieux la nomenclature de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Il pourra y avoir toutefois quelques exceptions qui seront signalées.

c	Concentration. Quantité de matière (exprimée en mole ou en masse) par unité de volume.	Par exemple, concentration molaire en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou concentration massique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
d	Densité. Masse d'un certain volume de liquide ou de solide rapportée à la masse du même volume d'eau.	Grandeur adimensionnelle
D	Dispersité (auparavant nommé indice de polymolécularité et noté I)	$D = \frac{\overline{X_w}}{X_n}$
eq.	La masse équivalente d'un acide est la masse d'acide capable de fournir une mole de H^+ , c'est-à-dire 1 équivalent, noté eq., de H^+ . De façon générale, 1 équivalent d'une fonction, représentera 1 mole de cette fonction.	Par exemple, 1 mole de butane-1,4-diol apportera 2 eq. de fonctions alcool.
f ou x	Fraction molaire	$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$

k	Constante de vitesse	par exemple k_d : constante de vitesse de décomposition, k_p : constante de vitesse de propagation (attention aux unités)
K	Constante d'équilibre	
[M(t)]	Concentration molaire de l'espèce M au temps t	Le plus souvent exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
M_i	Masse molaire des macromolécules de l'espèce i (de degré de polymérisation X_i)	
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_n = \sum_i f_i \cdot M_i$
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (souvent improprement nommée moyenne en poids)	$\overline{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i$
N_i	Nombre de moles de macromolécules de l'espèce i (par exemple de degré de polymérisation X_i)	
p	Conversion	$p = \frac{[M(0)] - [M(t)]}{[M(0)]} = 1 - \frac{[M(t)]}{[M(0)]}$
R	Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
t	Temps	
T	Température	Unités : K ou °C (toujours en K dans l'équation d'Arrhenius et les relations thermodynamiques)
w	Fraction massique	$w_i = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot M_i}$
X	Degré de polymérisation d'une macromolécule encore souvent noté DP.	Nombre d'unités monomère constituant une macromolécule

\overline{X}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre	$\overline{X}_n = \sum_i f_i \cdot X_i$
\overline{X}_w	Degré de polymérisation moyen en masse	$\overline{X}_w = \sum_i w_i \cdot X_i$
λ	Longueur cinétique	
η_{red} , η_{inh}	Viscosités réduite et inhérente η_0 : viscosité du solvant; η : viscosité de la solution de polymère à la concentration c .	$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}, \quad \eta_{inh} = \frac{1}{c} \text{Ln} \frac{\eta}{\eta_0}$
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque	Lim η_{red} et η_{inh} quand $c \rightarrow 0$

Table des matières

Avant-propos	III
Glossaire	IX

Chapitre 1

Masses molaires moyennes

1. Rappels	1
1.1. Degré de polymérisation et masse molaire	1
1.2. Masses molaires et degrés de polymérisation moyens	2
1.3. Distributions	4
1.4. Relations utiles	4
2. Degrés de polymérisation et masses molaires moyennes	5
2.1. Fractions molaire et massique	5
2.2. Premiers calculs théoriques	6
2.3. Coupures de macrocycles	8
2.4. Masses molaires et bilan massique	10
2.5. Autre exemple de bilan molaire et massique	11
2.6. Calcul des masses molaires moyennes à partir d'un histogramme	12
3. Valeurs moyennes : relations théoriques	14
3.1. Démonstration des relations basiques	14
3.2. Petites relations utiles	15
3.3. Mesure de l'écart-type de la distribution	16
3.4. Valeurs moyennes et probabilités : une autre approche	17

4. Mélanges de polymères	20
4.1. Cas du mélange de polymères monodisperses	20
4.2. Mesure des masses molaires moyennes par précipitation fractionnée	21
4.3. Ajustement d'une masse molaire moyenne	22
4.4. Mélange de polymères polydisperses	23
4.5. Mélange de polymères : peut-on rattraper son erreur ?	24
5. Mesures de masses molaires par viscosimétrie capillaire	26
5.1. Rappels	26
5.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique d'un polystyrène	27
5.3. Préparation des solutions et détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique d'un poly(éthylène téréphtalate) (PET).	29
5.4. Masse molaire viscosimétrique d'une poly(ϵ -caprolactone)	32
5.5. Taille des macromolécules en solution ; théorie de Kirkwood Risemann	34
6. Mesure des masses molaires moyennes par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	35
6.1. Notions sur la mesure des masses molaires moyennes par SEC	35
6.2. Mesure des masses molaires moyennes par SEC. Utilisation d'un détecteur réfractométrique	36
6.3. Mesure des masses molaires moyennes par SEC. Correction des masses molaires	40
7. Quelques problèmes de caractérisation	41
7.1. Analyse d'un échantillon polymère par spectrométrie de masse	41
7.2. Analyse d'un polysiloxane. Comparaison de différentes méthodes	43
7.3. Caractérisation d'une oligo(ϵ -caprolactone) fonctionnalisée	46

Chapitre 2

Polymérisation anionique

1. Rappels	51
1.1. Considérations générales sur les monomères et les solvants	51
1.2. Amorceurs	52
1.3. Étapes de la polymérisation	53
1.4. Cinétique et distribution des masses molaires moyennes	55
1.5. Notion de polymérisation vivante	57
2. Amorceurs et amorçage	58
2.1. Classement de quelques amorceurs organométalliques	58
2.2. Alcoolate vs carbanions	59
2.3. Naphtalène-sodium	59
2.4. Dosage des amorceurs par l'acétanilide	60
3. Polymérisation des dérivés vinyliques	62
3.1. Première polymérisation : bilan molaire et massique	62
3.2. Calcul de la masse molaire moyenne d'un polystyrène	62
3.3. Utilisation d'un amorceur difonctionnel	64
3.4. Cinétique de polymérisation anionique du styrène	66
3.5. Polymérisation du méthacrylate de <i>t</i> -butyle	70

3.6. Calcul de l'énergie d'activation	73
3.7. Influence des paires d'ions	76
3.8. Distribution de Poisson	79
3.9. Polymérisation du styrène amorcée par un amidure	81
4. Polymérisation des diènes	83
4.1. Polymérisation du butadiène	83
4.2. Microstructure des diènes	84
4.3. Annexe : influence du solvant sur la microstructure des diènes	86
5. Polymérisation anionique des hétérocycles	87
5.1. Polymérisation de l'oxyde de propylène	88
5.2. Synthèse du poly(sulfure de propylène)	89
5.3. Macromonomères du POE	91
5.4. Influence de la paire d'ions sur la vitesse de polymérisation.	93
5.5. Polymérisation des lactones	95
5.6. Polymérisation de l' ϵ -caprolactone	97
5.7. Structure des polylactides	100
5.8. Cinétique de polymérisation et température plafond du L-lactide.	107
6. Annexe : calcul de la dispersité dans le cas d'une distribution de Poisson	113

Chapitre 3

Polymérisation cationique

1. Rappels	117
1.1. Caractéristiques générales	117
1.2. Les différentes étapes de la polymérisation cationique.	118
2. Acides de Lewis et contre-ions.	120
2.1. Représentation de Lewis de BF_3 , complexes BF_3 -éthers	120
2.2. Représentation de Lewis de AlCl_3	121
2.3. Structure de Lewis des anions sulfate et perchlorate.	122
3. Polymérisation des oléfines	123
3.1. Polymérisation de l'isobutène	123
3.2. Cinétique de polymérisation de l'isobutène	124
3.3. Polymérisation vivante de l'isobutène.	126
3.4. Transposition des carbocations	130
4. Polymérisation cationique des hétérocycles.	132
4.1. Polymérisation cationique du THF et de l'oxyde d'éthylène	132
4.2. Polymérisation et dépolymérisation du THF	133
4.3. Polymérisation du dioxolane-1,3	135
4.4. Polymérisation des oxazolines	136
4.5. Polymérisation d'hétérocycles phosphorés.	138
5. Annexes	139
5.1. Polymérisation cationique de l'octaméthylcyclotétrasiloxane D_4	139
5.2. Polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactame	143
5.3. Polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactone, en présence d'alcool	146

Chapitre 4

Copolymères par voie ionique

1. Copolymères à blocs par voie anionique	147
1.1. Copolymère à blocs poly(oxyde d'éthylène)- <i>b</i> -polybutadiène	147
1.2. Copolymère à blocs PS- <i>b</i> -PB- <i>b</i> -PS	149
1.3. Copolyéthers en étoile	154
1.4. Synthèse d'un copolymère tribloc	155
1.5. Copolymères de type Kraton® et leurs dérivés	159
1.6. Synthèse et caractérisation d'un copolymère tribloc	160
2. Copolymères à blocs par voie cationique	165
2.1. Copolymères à blocs polyisobutène- <i>b</i> -polycaprolactone	165
2.2. Copolymères à blocs polysiloxane- <i>b</i> -polyoxazoline	169
2.3. Synthèse d'un copolymère polystyrène- <i>b</i> -poly(THF)	172
3. Copolymères greffés	173
3.1. Copolymères greffés polysaccharide- <i>g</i> -polycaprolactone	173
3.2. Obtention de glycopolymères greffés dextrane- <i>g</i> -PLA	176
3.3. Copolymères greffés polysiloxane- <i>g</i> -polyoxazoline	180
4. Copolymères statistiques et à gradients de composition	182
4.1. Copolymères statistiques par voie anionique	182
4.2. Caoutchouc butyle	187
4.3. Analyse d'un caoutchouc butyle	188
4.4. Copolymères statistiques par voie cationique	190
4.5. Copolymères à gradients	194
4.6. Synthèse d'un copolymère à gradient à quatre branches	198

Chapitre 5

Polymérisation radicalaire : construction de la chaîne et cinétique

1. Rappels	201
1.1. Les étapes de la polymérisation radicalaire	201
1.2. Cinétique de polymérisation	204
1.3. Durée de vie des macroradicaux	205
2. Construction des macromolécules	205
2.1. Polymérisation du styrène par l'AIBN	205
2.2. Utilisation d'un amorceur perfluoré	207
2.3. Polymérisation du méthacrylate de méthyle	210
2.4. Efficacité de l'amorçage	211
2.5. Détermination indirecte de l'efficacité d'un amorceur par inhibition et du mode de terminaison	213
2.6. Amorçage par le peroxyphthalate de <i>t</i> -butyle	216
2.7. Enchaînements tête-à-tête et tête-à-queue	218
3. Cinétique de polymérisation	220
3.1. Rappel sur les cinétiques du premier ordre	220
3.2. Cinétique de polymérisation radicalaire du styrène	222
3.3. Durée de vie moyenne des macroradicaux	223

3.4. Influence de la décomposition de l'amorceur	225
3.5. Détermination du paramètre $\delta = (k_t)^{1/2}/k_p$	228
3.6. Suivi cinétique par dilatométrie	230
3.7. Polymérisation radicalaire par voie photochimique	233
4. Influence de la température	237
4.1. Influence de la température sur la vitesse initiale de polymérisation	237
4.2. Influence de la température sur la cinétique de polymérisation	240
4.3. Influence de la température sur la conversion de l'amorceur et du monomère	241
5. Réactions de transfert	243
5.1. Utilisation d'un agent de transfert de type thiol	244
5.2. Transfert au polymère : cas du poly(acétate de vinyle)	246
5.3. Annexe : vulcanisation des élastomères par le soufre	250
6. Notions sur la microstructure d'une chaîne polymère (diades et triades)	251
6.1. Microstructure des chaînes de polyacrylonitrile	252
6.2. Microstructure des chaînes de poly(α -méthylstyrène).	254

Chapitre 6

Polymérisation radicalaire : masses molaires moyennes

1. Rappels	257
1.1. Degré de polymérisation moyen en nombre, masse molaire moyenne cumulée	257
1.2. Longueur cinétique moyenne, degré de polymérisation moyen instantané	258
1.3. Transfert radicalaire	260
2. Degrés de polymérisation moyens et masses molaires moyennes	260
2.1. Calcul de la masse molaire moyenne instantanée	260
2.2. Degré de polymérisation avec couplage et dismutation	262
2.3. Masses molaires moyennes instantanées	263
2.4. Masses molaires moyennes cumulées	265
2.5. Variation de la dispersité avec la conversion	267
2.6. Distribution la plus probable (Schultz-Flory)	269
2.7. Influence de la température sur la longueur cinétique	273
3. Réactions de transfert	275
3.1. Influence du transfert sur le degré de polymérisation moyen en nombre	275
3.2. Détermination des constantes de transfert par la méthode de Mayo	277
3.3. Régulation de la masse molaire par addition d'un agent de transfert	279
3.3. Réaction de transfert au styrène	281
3.4. Transfert au monomère : cas du MMA	282
3.5. Utilisation de la vitesse de polymérisation pour déterminer les constantes de transfert	285
3.6. Oligomérisation de l'acide acrylique	288

Chapitre 7

Copolymères statistiques par voie radicalaire

1. Rappels	293
1.1. Équation de copolymérisation	293
1.2. Composition instantanée des macromolécules et dérive de composition	296
1.3. Composition moyenne des macromolécules	297
1.4. Distribution des séquences	297
2. Structure et composition chimique d'un copolymère	298
2.1. Quelques structures de copolymères	298
2.2. Composition chimique d'un copolymère par analyse élémentaire	300
2.3. Composition chimique d'un copolymère industriel : le Lotryl®	301
3. Construction et utilisation d'un diagramme de composition	302
3.1. Copolymérisation du styrène et de l'acrylate de méthyle	302
3.2. Utilisation d'un tableur pour la construction du diagramme de composition	305
3.3. Extrémités du diagramme carré	309
3.4. Copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle	310
3.5. Mise en évidence de la dérive de composition	313
3.6. Application aux copolymères du chlorure de vinyle et de l'acrylate de glycidyle	315
3.7. Simulation de la dérive de composition et de la composition moyenne	317
4. Détermination des rapports de réactivité	321
4.1. Méthode de Finemann-Ross	321
4.2. Méthode de Kelen-Tüdös	324
4.3. Rapports de réactivité du styrène et de l' α -(hydroxyméthyl) acrylate de méthyle	326
4.4. Schéma Q-e	328
5. Distribution des séquences	330
5.1. Notions sur les distributions de séquences	330
5.2. Calcul des probabilités conditionnelles	332
5.3. Utilisation des probabilités pour le calcul des rapports de réactivité	334
5.4. Calcul de la température de transition vitreuse d'un copolymère	335

Chapitre 8

Polymérisation radicalaire par désactivation réversible

1. Rappels	341
1.1. Polymérisation radicalaire par désactivation réversible <i>versus</i> polymérisation radicalaire conventionnelle	341
1.2. Les grandes méthodes de PRDR	342
1.3. Monomères utilisables en PRDR	344
2. PRDR à l'aide des radicaux nitroxydes (NMP)	344
2.1. Polymérisation du styrène	344

2.2. Utilisation de l'alcoxyamine BlocBuilder™	346
2.3. Utilisation de dialcoxyamines	351
3. PRDR par transfert d'atome (ATRP)	354
3.1. Efficacité de l'amorçage	354
3.4. Effet du radical persistant lors de l'ATRP du MMA	358
3.3. Ingénierie macromoléculaire par ATRP	364
3.4. Polymères en étoile (calix[8]arène) par ATRP	370
4. PRDR par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)	374
4.1. Copolymères greffés amphiphiles	374
4.2. Copolymères greffés amphiphiles	378

Chapitre 9

Quelques problèmes de polymérisation radicalaire

1. Homopolymérisation	381
1.1. Polymérisation en suspension du styrène	381
1.2. Polymérisation du chlorure de vinyle	385
1.3. Détermination des constantes de transfert	391
1.4. Utilisation d'agents de transfert comme régulateurs des masses molaires moyennes	395
1.5. Post-effet en polymérisation radicalaire par voie photochimique	398
2. Copolymérisation radicalaire	403
2.1. Copolymères fluorés et chlorés pour la modulation de l'indice de réfraction	403
2.2. Utilisation de la RMN pour calculer la composition chimique et en déduire les rapports de réactivité	407
2.3. Pour récapituler : copolymérisation styrène-méthacrylate de méthyle	410
2.4. Transition vitreuse d'un copolymère acrylonitrile-styrène	413
2.5. Modulation de la transition vitreuse d'un matériau polymère (1)	416
2.6. Modulation de la transition vitreuse d'un matériau polymère (2)	420
2.7. Copolymère par modification chimique du poly(acétate de vinyle)	427
2.8. Annexe : réactions de cyclisation intramoléculaire	429

Chapitre 10

Polymérisation par étapes : systèmes linéaires

1. Rappels de cours	435
1.1. Principe des polymérisations par étape	435
1.2. Structure générale des macromolécules et masses molaires moyennes	436
2. Unités de répétition	439
2.1. Polyesters : exemple du poly(succinate de butyle)	439
2.2. Polyamides : exemple du poly(adipamide d'hexaméthylène) (PA 6,6)	442
2.3. Utilisation des anhydrides cycliques pour la formation de polyesters	443
2.4. Polycarbonates	445
2.5. Utilisation des anhydrides avec les amines : formation de polyimides	446

2.6. Polyuréthanes	448
2.7. Nouveaux PU biosourcés sans isocyanate	450
3. Masses molaires moyennes et degrés de polymérisation moyens en nombre	453
3.1. Relations générales entre structure des macromolécules, masses molaires et degrés de polymérisation moyens en nombre	454
3.2. Polymérisation en conditions stœchiométriques : structure moyenne représentative	456
3.3. Calcul de la masse molaire moyenne en nombre en conditions stœchiométriques	458
3.4. Relation générale conversion – degré de polymérisation moyen en nombre en stœchiométrie	459
3.5. Structure générale des macromolécules et masse molaire moyenne en nombre en non stœchiométrie	461
3.6. Écart à la stœchiométrie : relations générales	463
3.7. Écart à la stœchiométrie : précautions dans l'utilisation des relations générales	465
3.8. Utilisation d'un agent monofonctionnel pour contrôler la masse molaire moyenne	467
4. Bilans molaires et massiques	469
4.1. Synthèse d'un polyuréthane, bilans molaire et massique	469
4.2. Libération de l'eau en cours de polycondensation	471
4.3. Polymérisation de l'acide amino-11-undécanoïque	473
4.4. Préparation d'un polyester à base d'anhydride	474
4.5. Autre exemple de bilans molaire et massique	475
5. Équilibres et cinétiques	477
5.1. Intervention de la constante d'équilibre	477
5.2. Influence de l'équilibre en polyestérification	479
5.3. Cinétique de polycondensation	480
6. Fractions massiques, degrés de polymérisation moyens en masse	483
6.1. Fractions massiques	483
6.2. Degrés de polymérisations moyens en masse	486
6.3. Application : teneur résiduelle en Bisphénol A dans le polycarbonate	487

Chapitre 11

Polymérisation par étapes : systèmes ramifiés et réticulés

1. Rappels de cours	491
2. Exemples de structures ramifiées et réticulées	492
2.1. Polyesters à base de glycérol	492
2.2. Réseaux époxyde	495
2.3. Analyse d'un DGEBA	498
2.4. Cinétique d'une réaction époxy-amine	500
3. Taux de ramification et point de gel	504
3.1. Théorie de Carothers	504
3.2. Ramifications dans les réseaux époxyde	506

3.3. Formulation d'une résine époxyde	508
3.4. Théorie de Flory Stockmayer : approche probabiliste de la ramification	510
3.5. Critère de gélification	513
3.6. Généralisation : application aux réseaux époxyde	516

Chapitre 12

Polymérisation par étapes : quelques problèmes

1. Polyamides	519
1.1. Préparation d'un polyamide 6,6 modifié	519
1.2. Extension de masse molaire par changement de stœchiométrie	521
1.3. Élaboration et morphologie de thermoplastiques élastomères de type Pebax®	524
2. Polyesters	527
2.1. Extension de masse molaire par transestérification : obtention d'un PET de haute masse molaire	527
2.2. Résines à base de polyester insaturé	530
3. Polyuréthanes	533
3.1. Synthèse d'un polyuréthane à base de polyester constitué de segments « biosourcés »	533
3.2. Copolyesters à segments « biosourcés » et dérivés polyuréthanes	537
3.3. Élaboration de mousses polyuréthanes	542
3.4. Formulation de mousses polyuréthane pour le comblement osseux	545
3.5. Synthèse d'une fibre polymère	548
3.6. Les HEUR	551
4. Autres classes de polymères	554
4.1. Élaboration de polycarbonates	554
4.2. Formulation d'une résine époxyde	556
4.3. Polyimide pour vernis d'émaillage	558
4.4. Synthèse d'un copolyester imide	561
4.5. Adhésif polyuréthane	567
Annexes	573