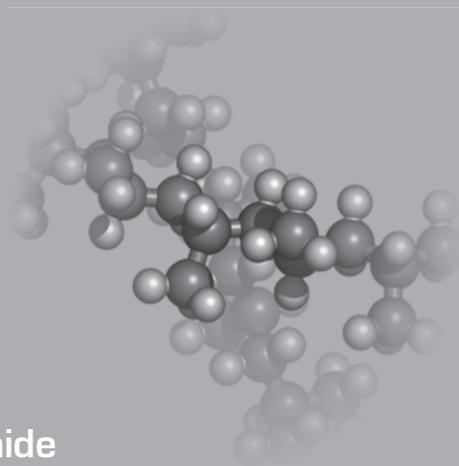


Licence • Master • Écoles d'ingénieurs

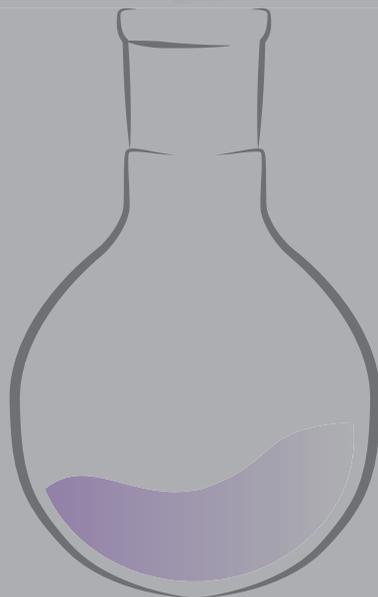
# Chimie des polymères

Exercices et problèmes corrigés



2<sup>e</sup> édition

Thierry Hamaide  
Laurent Fontaine  
Jean-Luc Six



TEC  
& DOC

*Lavoisier*



# Chimie des polymères

Exercices et problèmes corrigés

2<sup>e</sup> édition

Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six



[www.editions.lavoisier.fr](http://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<sup>e</sup> édition, 2014

*Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*

J.-M. Berthelot, 5<sup>e</sup> 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](http://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<sup>2,3</sup>. 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](http://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.

<b>c</b>	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 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
<b>d</b>	Densité. Masse d'un certain volume de liquide ou de solide rapportée à la masse du même volume d'eau.	Grandeur adimensionnelle
<b>D</b>	Dispersité (auparavant nommé indice de polymolécularité et noté I)	$D = \frac{\overline{X_w}}{X_n}$
<b>eq.</b>	La masse équivalente d'un acide est la masse d'acide capable de fournir une mole de $\text{H}^+$ , c'est-à-dire 1 équivalent, noté eq., de $\text{H}^+$ . 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.
<b>f ou x</b>	Fraction molaire	$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$

<b>k</b>	Constante de vitesse	par exemple $k_d$ : constante de vitesse de décomposition, $k_p$ : constante de vitesse de propagation (attention aux unités)
<b>K</b>	Constante d'équilibre	
<b>[M(t)]</b>	Concentration molaire de l'espèce M au temps t	Le plus souvent exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
<b><math>M_i</math></b>	Masse molaire des macromolécules de l'espèce i (de degré de polymérisation $X_i$ )	
<b><math>\overline{M}_n</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_n = \sum_i f_i \cdot M_i$
<b><math>\overline{M}_w</math></b>	Masse molaire moyenne en masse (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (souvent improprement nommée moyenne en poids)	$\overline{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i$
<b><math>N_i</math></b>	Nombre de moles de macromolécules de l'espèce i (par exemple de degré de polymérisation $X_i$ )	
<b>p</b>	Conversion	$p = \frac{[M(0)] - [M(t)]}{[M(0)]} = 1 - \frac{[M(t)]}{[M(0)]}$
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<b>t</b>	Temps	
<b>T</b>	Température	Unités : K ou °C (toujours en K dans l'équation d'Arrhenius et les relations thermodynamiques)
<b>w</b>	Fraction massique	$w_i = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot M_i}$
<b>X</b>	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	$\overline{X}_w = \sum_i w_i \cdot X_i$
$\lambda$	Longueur cinétique	
$\eta_{red}$ , $\eta_{inh}$	Viscosités réduite et inhérente $\eta_0$ : viscosité du solvant; $\eta$ : 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 $\eta_{red}$ et $\eta_{inh}$ 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( $\epsilon$ -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( $\epsilon$ -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' $\epsilon$ -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 $\text{BF}_3$ , complexes $\text{BF}_3$ -éthers . . . . .	120
2.2. Représentation de Lewis de $\text{AlCl}_3$ . . . . .	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 $\text{D}_4$ . . . . .	139
5.2. Polymérisation cationique de l' $\epsilon$ -caprolactame . . . . .	143
5.3. Polymérisation cationique de l' $\epsilon$ -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 peroxyphalate 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( $\alpha$ -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' $\alpha$ -(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
<b>Annexes . . . . .</b>	<b>573</b>