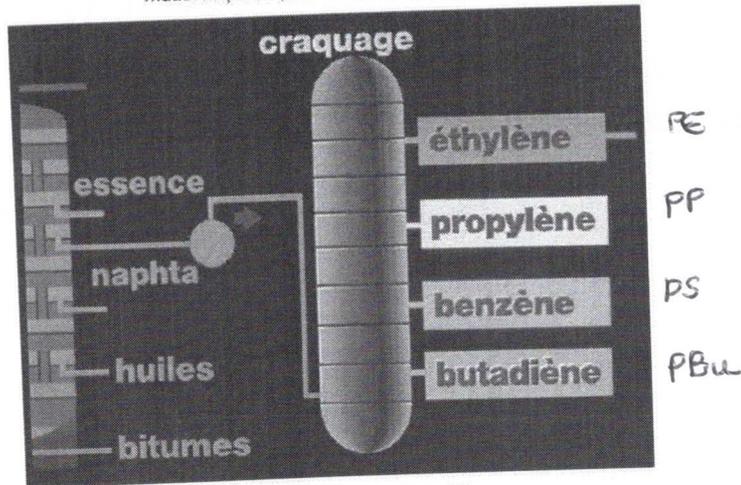


Introduction : les 'matières plastiques' dans la vie quotidienne

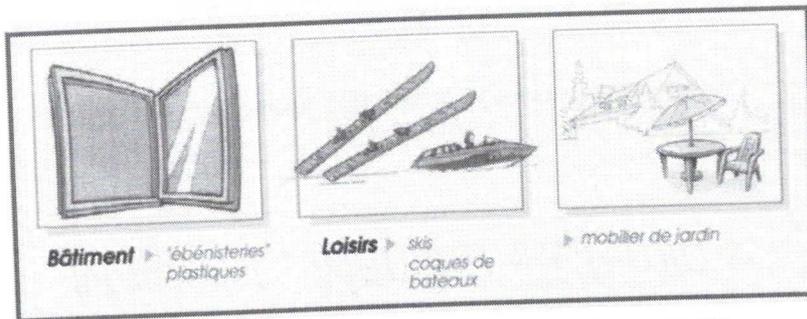
'matières plastiques' issues du pétrole....

Pétrole =>



Introduction : les 'matières plastiques' dans la vie quotidienne

Matières plastiques / bois

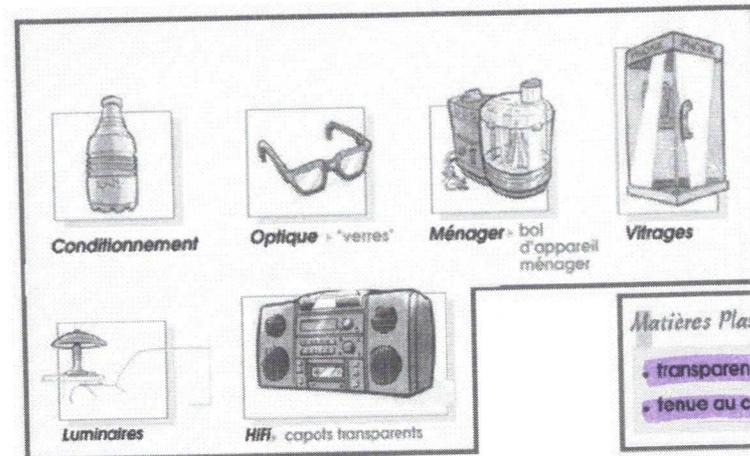


**Matières Plastiques**

- meilleure tenue dans le temps
- moins d'entretien

Introduction : les 'matières plastiques' dans la vie quotidienne

Matières plastiques / verre



remplacer le verre

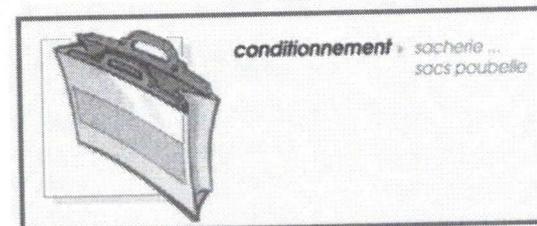
- solide (⊕ que verre)
- prop optique
- meilleure
- ⊕ léger

**Matières Plastiques**

- transparence
- tenue au choc

Introduction : les 'matières plastiques' dans la vie quotidienne

Matières plastiques / papier, carton



**Matières Plastiques**

- Imperméabilité
- tenue à la déchirure

Pas la tendance actuelle

sinon plastique biodégradable retour en arrière (biodégradabilité, recyclabilité) ?

Pour qu'il soit transparent - pareil il faut que le plastique soit amorphe

## HISTORIQUE

Les polymères existent depuis toujours : Cellulose, chitine, laine, collagène, soie, protéines, ADN = **biopolymères**

**1838** : Découvertes des premières matières synthétiques.

**Regnault** : PVC, **Simon** : PS

**1839** : Procédé de vulcanisation par **GOODYEAR**.

**1869** : John Wesley Hyatt : invention du celluloid ( dinitrate de cellulose modifié par du camphre ) => ivoire synthétique : boules de billard + balles de ping-pong, pellicules cinématographiques

1900 : Laques de nitrocellulose - Soies cellulosiques - Verre organique (Plexiglas -Rohm et Haas 1902)

1907 : Découverte de la Bakélite par Baekeland => boules de billard, combinés téléphoniques, postes de radio, interrupteurs et prises électriques, manches de casseroles

**1920** : Hermann Staudinger (Nobel 1953) : découverte du concept de **MACROMOLECULE**

1931 : Mise au point du premier caoutchouc synthétique, le néoprène par le chimiste **CAROTHERS** (Sté DuPont de Nemours aux USA) => pneus de Jeeps, semelles de chaussures, colle

**1935** : **CAROTHERS** dépose le brevet du polyamide-6,6 = **NYLON** => poils de broses à dents, fils de canne à pêche, fils de suture, cordes de guitare, bas nylon (en 1939, 4 millions de paires vendues en 4 jours !), toile de parachute

1920 -40 : Autres matières plastiques produites industriellement : PVC ( IG -Farben 1930 ) - PE ( ICI 1939 ) Polyester -PS ( Basf 1930 )- PVC

1954 : Dacron® = fil de polyester. Fabriqué en France par Rhodia sous le nom de **TERGAL®**

1959 : Lycra : fibre polyéthane extensible

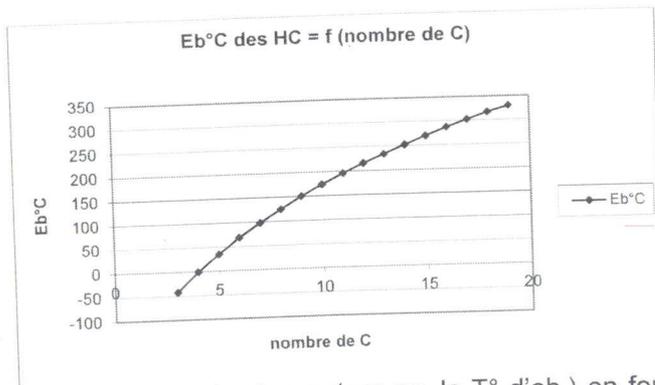
1971 : Kevlar (DuPont) = Nomex® => vêtements de protection, ignifugés, gilets pare balles

...TENDANCES ACTUELLES DE DEVELOPPEMENT :

Thermostabilité (ignifuges), Biodégradabilité, légèreté/solidité, polymères semi-conducteurs - cristaux liquides - Biopolymères- Polymères biodégradables- Biomatériaux...

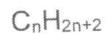
avant polymère → réaction ratée  
↓  
on avait pas compris que  
les molécules avaient réagi  
l'une sur l'autre

**CAROTHERS** → loi de la cinétique



Evolution des propriétés physiques (par ex. la T° d'eb.) en fonction de la taille de la molécule : **au delà de 20 carbones, les hydrocarbures linéaires ne sont plus différenciés.**

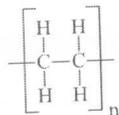
Exemple des hydrocarbures saturés :



Paraffines liquides : n = 8 à 19

Paraffines solides : n = 20 à 40 **⊕ organisée**

Le polyéthylène (PE) : issu de la polymérisation de l'éthylène  $n \gg \gg 20$



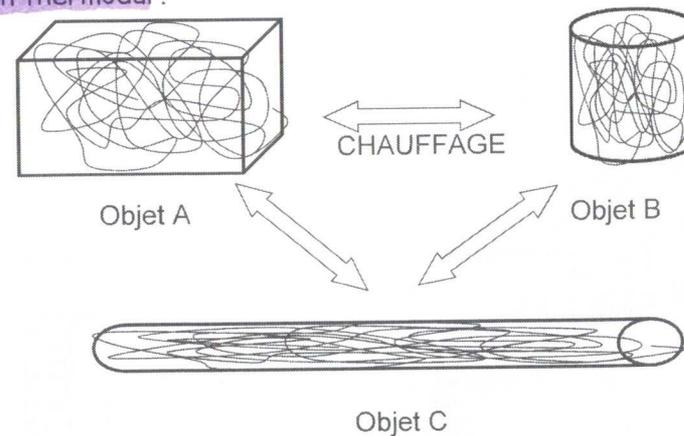
séparat° par distilat° par les hydrocarbure léger  
ms pas possible de séparer les poly de cette façon

⇒ OLIGOMERE

Polymère constitué d'un faible nombre d'unités de répétition (3 à 50 unités environ)

### THERMOPLASTIQUE

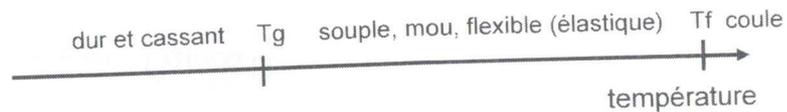
Un thermoplastique est constitué de macromolécules **linéaires** (ou **faiblement ramifiées**) enchevêtrées, Sa principale caractéristique est qu'il se **ramollit puis s'écoule lorsqu'on le chauffe puis durcit lors du refroidissement** : le thermoplastique peut être facilement **moulé et recyclé pour former un nouvel objet**. Un thermoplastique est également **SOLUBLE** dans beaucoup de solvants organiques, à l'inverse d'un thermoset.



(souvent par = granulé)  
potentiellement tous les objets en thermoplastique  
sont **recyclables** → ex: Polyester

## TRANSITION VITREUSE D'UN MATERIAU EN POLYMERE

C'est la température en deçà de laquelle le polymère est dur et cassant, et au delà de laquelle il devient souple et déformable



Exemples :

Polymère	Tg °C
PS	100
PMMA	95
PE	-125
PP	-20

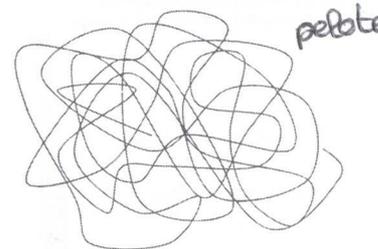
⇒ Le choix de la matière plastique pour fabriquer un objet dépendra de son utilisation  
⇒

Exemples : la température d'un tableau de bord d'une voiture exposée au soleil peut atteindre  $> 100^{\circ}\text{C}$  ! => choisir un matériau de Tg élevé

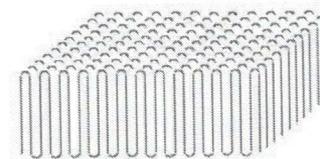
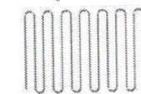
Un pneu de voiture doit conserver son élasticité, même à  $-40^{\circ}\text{C}$  ! => le caoutchouc doit présenter un Tg bas

## ETATS CRISTALLIN/AMORPHE

Structure **AMORPHE** : les macromolécules se déploient et s'enchevêtrent au hasard dans l'espace : « plat de spaghetti »



La plupart des polymères ne s'allongent pas complètement comme ceci. Ils se replient sur eux-même après s'être allongés sur une courte distance, comme ceci.



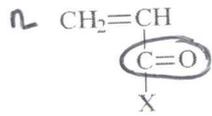
Les chaînes peuvent se replier et elles peuvent s'empiler. Une pile de chaînes repliées sur elles-mêmes s'appelle une lamelle.

Structure **CRISTALLINE** : la macromolécule est repliée sur elle-même en formant des plis réguliers et en optimisant le remplissage de l'espace

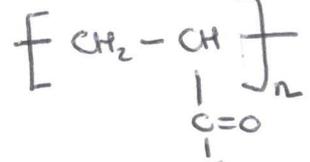
conformation = organisation

LES (METH)ACRYLIQUES

a) les acryliques

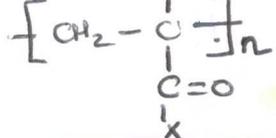
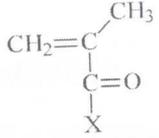


polyacrylique



b) les méthacryliques

plexiglass

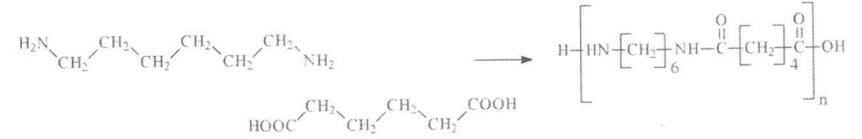
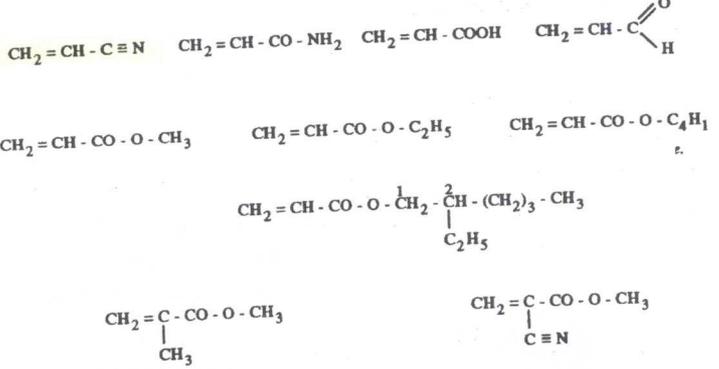


PMMA  
poly méthacrylate  
de méthyle

$$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\substack{| \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_3}}{\text{C}}} \right]_n$$

CAS PARTICULIER => SI FONCTION ESTER : ACRYLATE OU METHACRYLATE

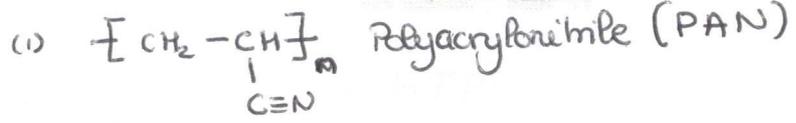
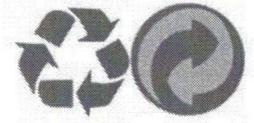
acrylonitrile (1)



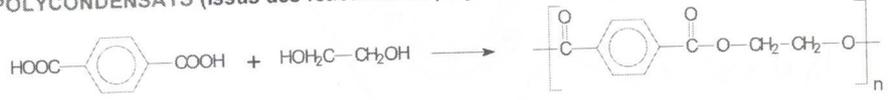
SYMBOLES EMPLOYES SUR LES MATIERES PLASTIQUES COURANTES :



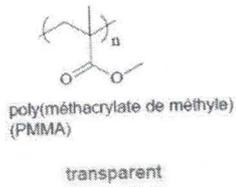
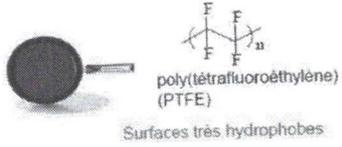
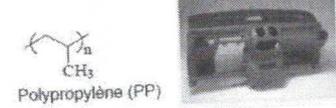
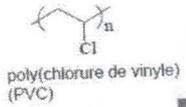
Pictogrammes pour le recyclage



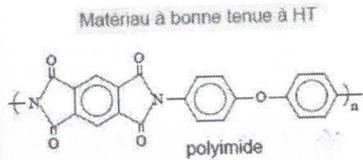
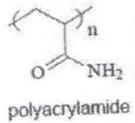
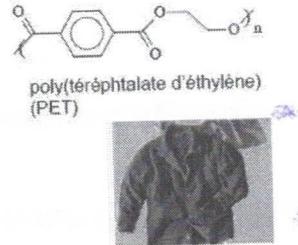
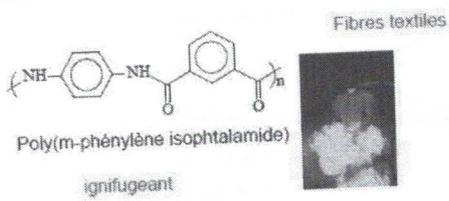
POLYCONDENSATS (issus des réactions de polycondensation)



Polymères synthétiques : issus d'une réaction de polymérisation

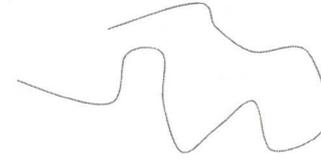


Polymères synthétiques: issus d'une réaction de polymérisation

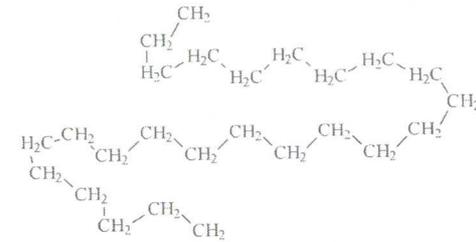


STRUCTURE DES MACROMOLECULES

Chaînes linéaires (= thermoplastiques) : déploiement unidirectionnel de la chaîne



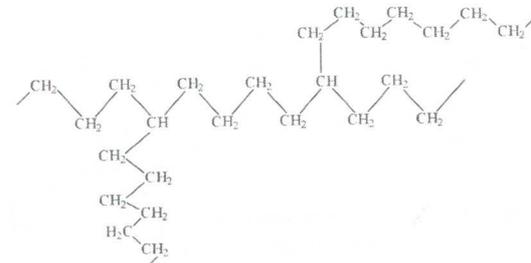
Ex : le PE HD =



Chaînes ramifiées : aussi appelés « polymères branchés »



Ex : le PE BD =



les polymères branchés et linéaires sont à classer dans les thermoplastiques exp : PE, PS, PP, PMMA, PVC

## La problématique

On considère un mélange de chaînes de longueurs différentes,  $X_1 = 10$ ;  $X_2 = 20$   
On suppose une unité de répétition de masse  $m_0 = 100$  g/mol



$$X_1 = 10, M_1 = 1000$$



$$X_2 = 20, M_2 = 2000$$

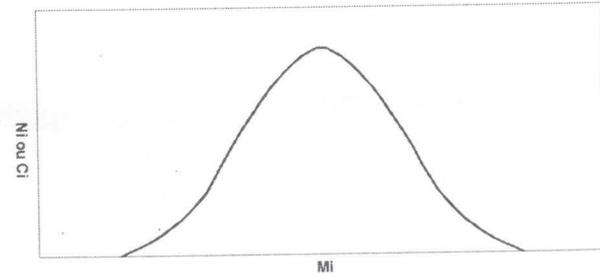
Soit un mélange de une mole de chaque polymère

Quelles seront les valeurs moyennes mesurées si l'on considère  
- la proportion en nombre de chaînes dans l'échantillon ?  
- la proportion en masse des chaînes dans l'échantillon ?

2

L'espèce 1 représente 50% en nombre dans l'échantillon, mais seulement 1/3 de la masse totale de l'échantillon

⇒ Les deux approches seront utiles pour déterminer la valeur moyenne des masses molaires d'un échantillon polymère : notion de masse molaire moyenne *en nombre* et *en masse*

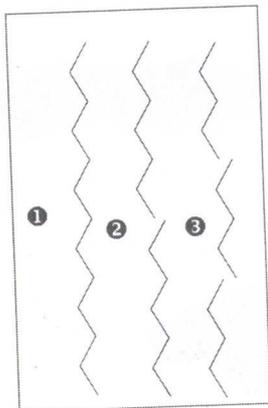


Graphe représentant la répartition des macromolécules selon leur masse molaire dans un échantillon polymoléculaire : répartition « gaussienne »

$N_i$  = nombre de macromolécules de l'espèce comportant  $i$  motifs de répétition

$C_i$  = concentration massique « « « « « (en mol/kg)

Soit un échantillon polymoléculaire, chaque espèce aura une représentation différente selon que l'on quantifie sa présence « en nombre » ou « en poids »

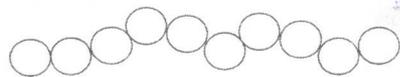


en poids : l'espèce ❶ représente  $\frac{1}{3}$  de la masse totale de l'échantillon

en nombre : l'espèce ❶ représente  $\frac{1}{6}$  du nombre total de macromolécules de l'échantillon

**LE DEGRE DE POLYMERISATION** : nombre d'unités de répétition

dans une chaîne



DP = 10

Dans la plupart des polymères toutes les macromolécules n'ont pas le même DP => notion de DP moyen

$\overline{DP}_n$  : Degré de polymérisation moyen en nombre

$$\overline{DP}_n = \frac{M_n}{m_0}$$

$m_0$  = masse molaire du motif de répétition

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_i i \cdot N_i}{\sum_i N_i}$$

$\overline{DP}_w$  : Degré de polymérisation moyen en poids

$$\overline{DP}_w = \frac{M_w}{m_0}$$

**I = Indice de polymolécularité :**

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \text{ avec } I \geq 1$$

si  $I=1$  on dit que l'on a un échantillon **ISOMOLECULAIRE** : les chaînes ont toutes la même longueur.

Les polymères sont majoritairement **POLYMOLECULAIRES**

La **polymolécularité** dépend du mode de synthèse : elle est élevée lors d'une polymérisation par voie radicalaire et très faible par voie ionique ( $I = 1$ ). **I varie de 1 à 2 par voie de polycondensation.**

Remarque : On a toujours  $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z$

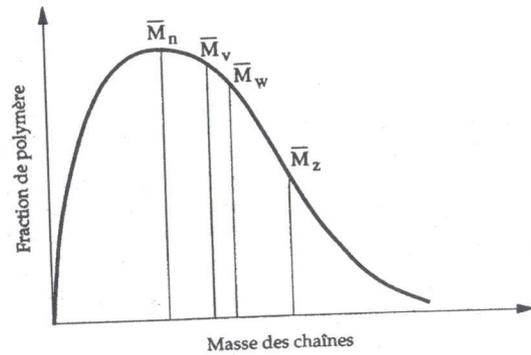


Figure 3-2 : Distribution des masses moléculaires avec les moyennes en nombre  $\overline{M}_n$ , en poids  $\overline{M}_w$ , d'ordre  $z$   $\overline{M}_z$ , et obtenue par viscosimétrie  $\overline{M}_v$ .

$\overline{M}_w$  est mesuré spécifiquement par Diffusion de la lumière (DDL),

$\overline{M}_n$  par mesure des pressions osmotiques (osmométrie) et par tension de vapeur (tonométrie) et

$\overline{M}_z$  par ultracentrifugation

$\overline{M}_v$  par viscosimétrie capillaire

$\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_v$ ,  $\overline{M}_w$  et  $\overline{M}_z$  par Chromatographie par exclusion de taille

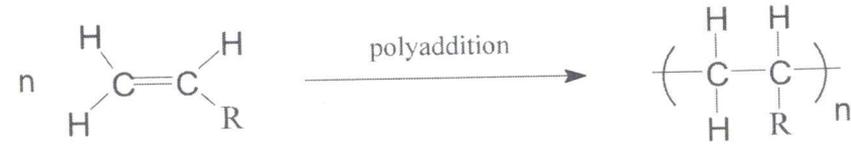
Poly molarité.  $\infty 2$ .

$i$	$N_i$	$DP_i$	$M_i$
1	3	650	32500
2	5	1100	55000
3	2	1400	70000
		$N = 10$	

$$DP_n = \frac{\sum \frac{M_i^2}{H_i}}{\sum \frac{M_i}{H_i}} = \frac{\sum \frac{M_i^2}{H_i}}{\sum \frac{M_i}{H_i}}$$

$$= \frac{3 \cdot 650^2 + 5 \cdot 1100^2 + 2 \cdot 1400^2}{3 \cdot 650 + 5 \cdot 1100 + 2 \cdot 1400}$$

$$= 1025$$



monomère vinylique

Pas de produit secondaire formé.

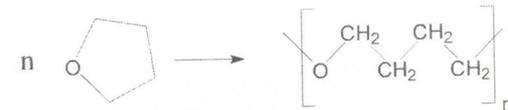
MECANISME :

- > RADICALAIRE
- > ANIONIQUE
- > CATIONIQUE

Par voie anionique :



Par voie cationique :



Cas général :  $n C_xH_yO_zN_w \rightarrow (C_xH_yO_zN_w)_n$

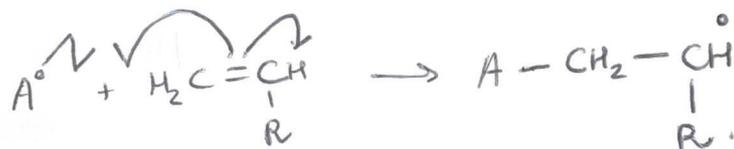
Tab. VIII.1 - Énergie de dissociation de liaisons C—H  
et énergie de stabilisation des radicaux carbonés correspondants.

Molécule R—H	Énergie de dissociation $E_{d(C-H)}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Énergie de stabilisation du radical R <sup>•</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
H—CH <sub>3</sub>	426	0
H—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	393	33
H—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	376	50
H—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	324	102
H—CH <sub>2</sub> — 	322	104

L'amorçage se fait en 2 étapes :

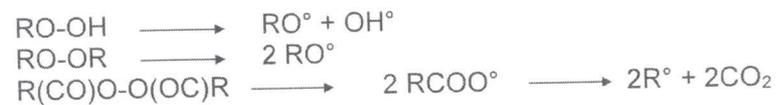
- $A_2 \xrightarrow{k_d}$  décomposition de l'amorceur
- $A^\bullet + M \xrightarrow{k_a}$  amorçage

Remarque : 2) est beaucoup plus rapide que 1) => la vitesse d'amorçage est imposée par  $V_d$



### AMORÇAGE CHIMIQUE

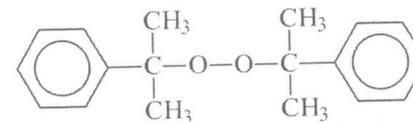
Les peroxydes et hydroperoxydes :



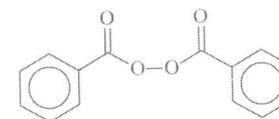
Exemples :



hydroperoxyde de cumène



peroxyde de dicumène



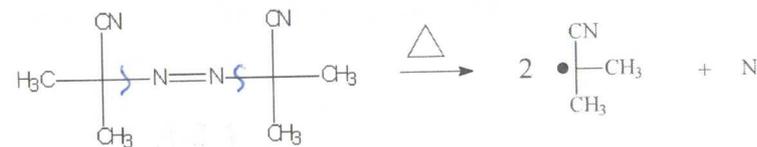
peroxyde de benzoyle.

Cahier ①

### Les azoïques :



Exemple : le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) = AIBN (②)

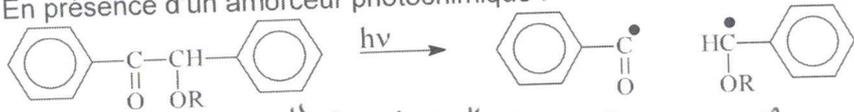


## Amorçage photochimique (lampe UV)

Directement sur le monomère :



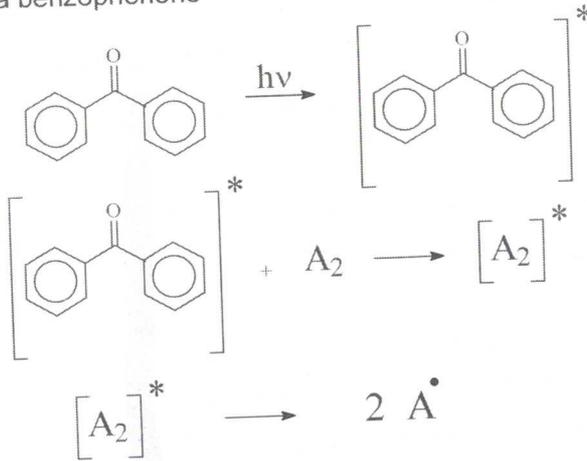
En présence d'un amorceur photochimique :



*Réaction de "Norrish"*

En présence d'un photosensibilisateur :

la benzophénone



*Pour qu'il y ai  
réaction en chaîne  
il faut très peu  
de radicaux formés*

## Amorçage par rayons ionisants

Rayonnement  $\beta$  ( $e^-$ ) (bombardement électronique)

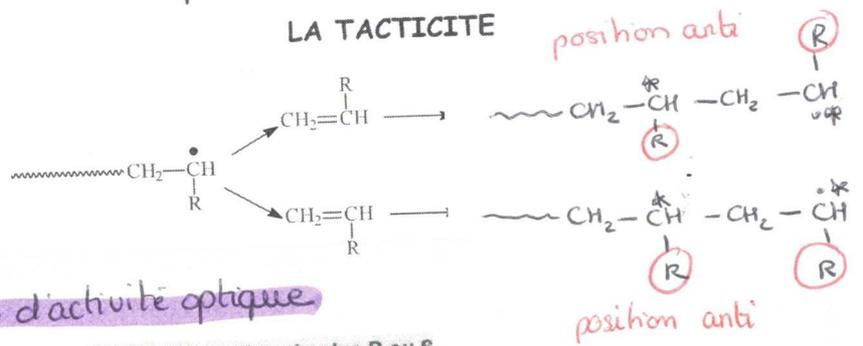
Rayons (source cobalt)

## Amorçage par plasma

Une décharge électrique crée un plasma : mélange d'ions, de radicaux libres, et production de photons. On peut ainsi polymériser des alcènes, des alcynes et même des alcanes. Pratique pour la fabrication de films minces de polymères, revêtements anti reflets ou membranes minces.

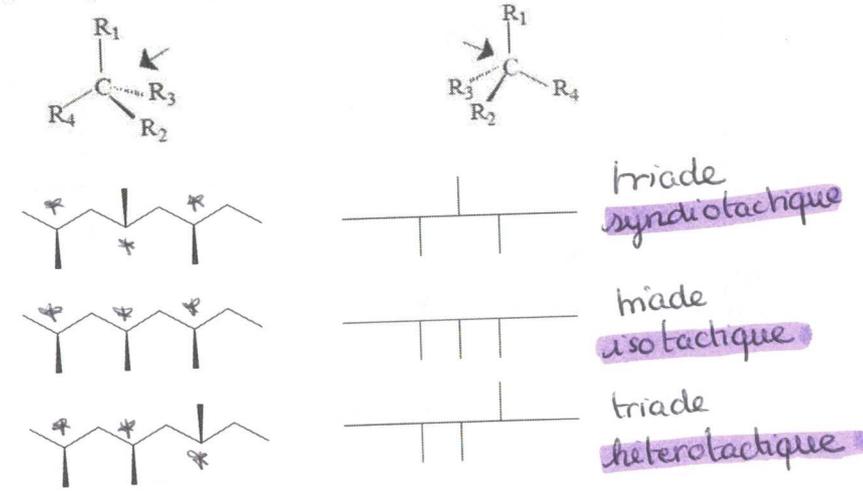
# Aspect Stéréochimique de la propagation

## LA TACTICITE

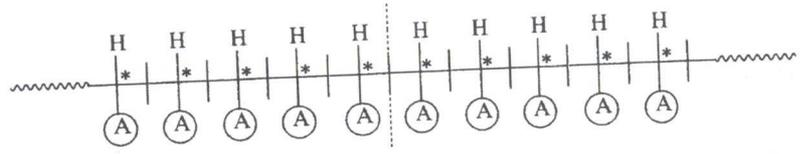


⚠ pas d'activité optique

C sp<sup>3</sup> configuration absolue R ou S



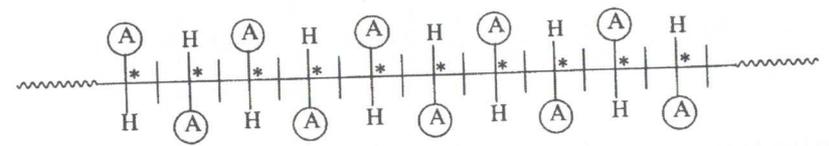
## Polymère isotactique



La perfection des enchaînements configurationnels n'existe pas, le **taux d'isotacticité** est défini comme la proportion de TRIADES formées d'unités de même configuration [R] ou [S]  $\Rightarrow$   $-\text{[R]-[R]-[R]-}$  ou  $-\text{[S]-[S]-[S]-}$

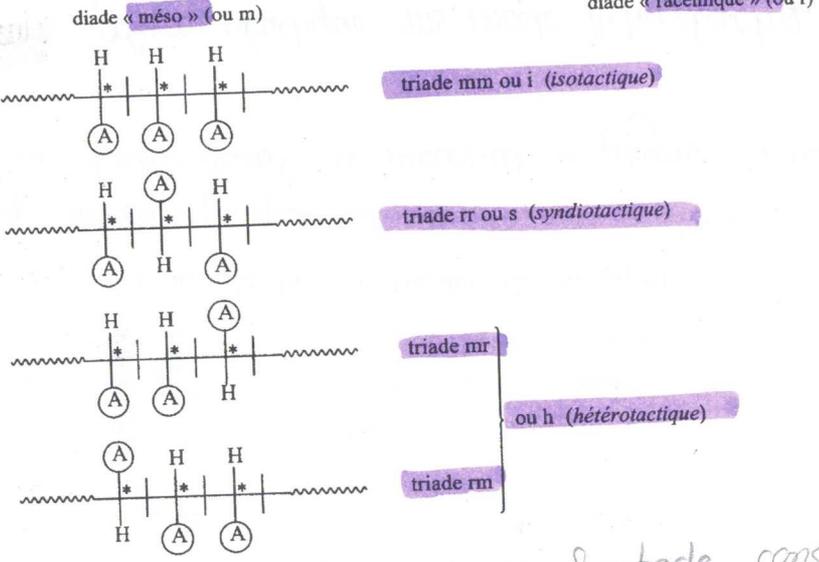
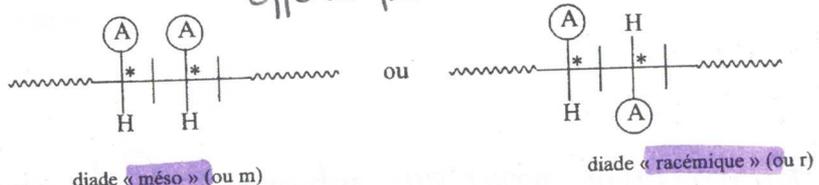
Par exemple le polypropylène isotactique commercial présente un taux d'isotacticité de 96%

## Polymère syndiotactique

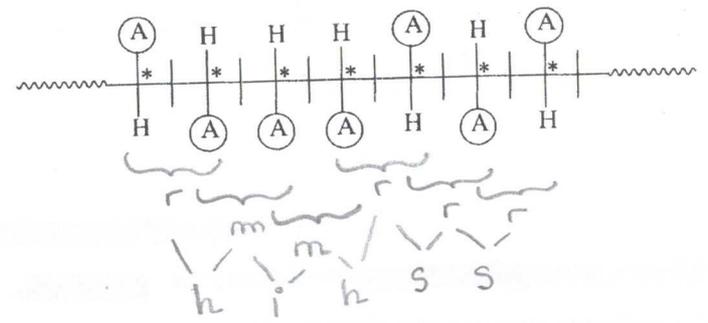


Le **taux de syndiotacticité** est défini comme la proportion de triades  $-\text{[R]-[S]-[R]-}$  ou  $-\text{[S]-[R]-[S]-}$

Notion de n-ades : Pour désigner des enchaînements de séquences plus longues que 2 triades, on considère les 2 possibilités configurationnelles offertes par une Diade



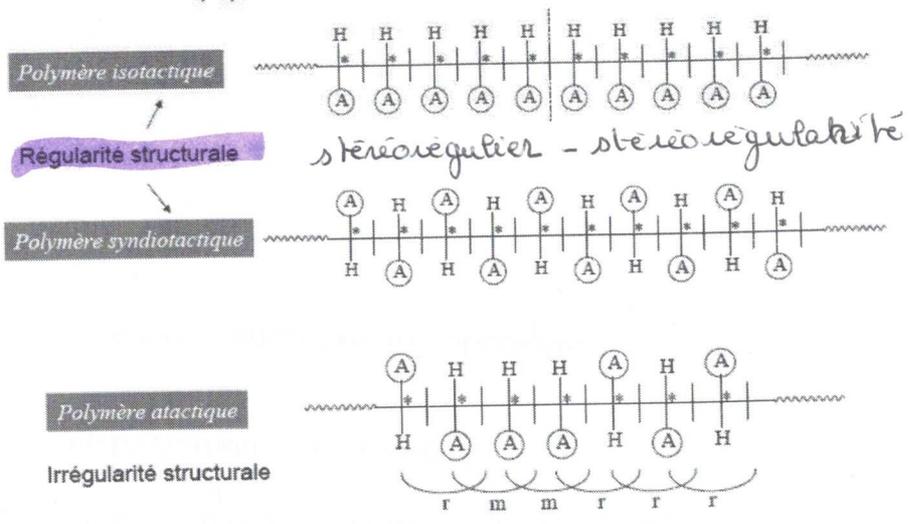
Application : Définir la séquence qui suit : heptade constituée de 6 diade



iso → 20%  
hétéro → 40%  
syndio → 40%

3

NOTION DE POLYMERE STEREOREGULIER



Stereorégularité du PMMA : conséquence sur les propriétés physiques :

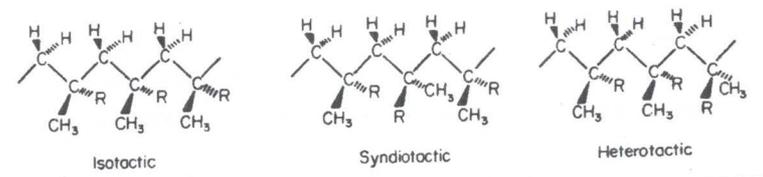
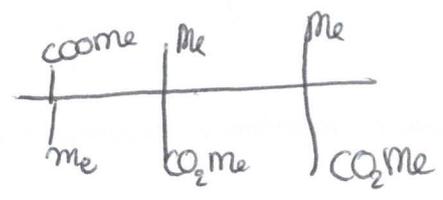


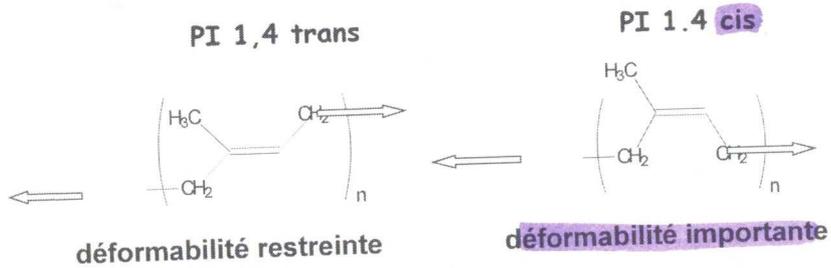
FIGURE 10.2. Stereoregular triads for poly(methyl methacrylate) where R = -COOCH<sub>3</sub>.

PMMA isotactique	=> Tg = 45 °C	} amorphe
syndiotactique	=> Tg = 115 °C	
atactique	=> Tg = 105 °C	



Caoutchouc naturel = PI 1,4 cis : extrait de la sève de l'hévéa

Le PI 1,4 trans est dur et cassant non élastomère. (= GUTTA PERCHA) = caoutchouc synthétique



Le poly isoprène 1,4 cis est obtenu par polymérisation anionique.

trans / cis => prop ≠

## LES PRINCIPAUX ELASTOMERES

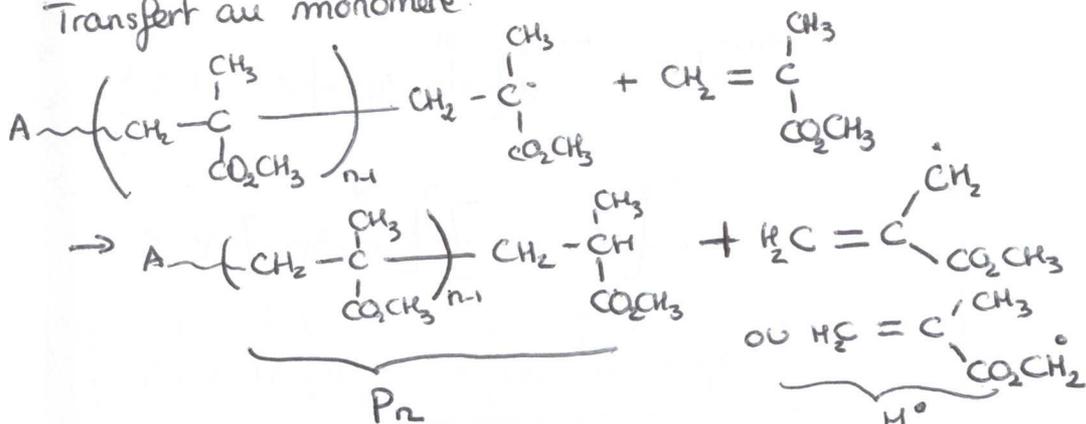
FORMULE	NOM	abréviation
	poly(isoprène)-1,4 cis = caoutchouc naturel	NR
	poly(isoprène)-1-4 trans = gutta percha - caoutchouc synthétique	IR
	poly(isobutylène)	
	copolymère butyl isoprène	④
	copolymère styrène-butadiène	SBR
	copolymère acrylonitrile butadiène	NBR
	poly(chloroprène) néoprène	
	copolymère éthylène propylène	EPR
	silicone  (plus tard dans le cours)	

Tab. VIII.10 - Valeurs de constantes de transfert au monomère  $C_{tm}$  relatives à la polymérisation de quelques monomères éthyléniques, à 60 °C.

Monomère	$10^4 C_{tm}$
styrène	0,6
acétate de vinyle	1,8
acrylate de méthyle	0,4
méthacrylate de méthyle	0,1
acrylamide	0,6
acrylonitrile	0,3
méthacrylonitrile	5,8
chlorure de vinyle	11
acétate d'allyle	1600 (80 °C)
chlorure d'allyle	700 (80 °C)

Exemple : transfert au monomère

Transfert au monomère.



• L'atome transféré peut être H, Cl, Br.

Transfert au solvant :

Cas général :



Exemples :

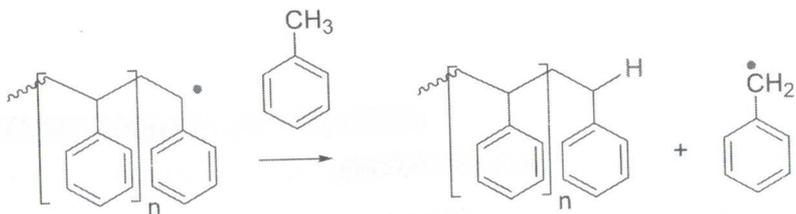


Transfert à l'amorceur



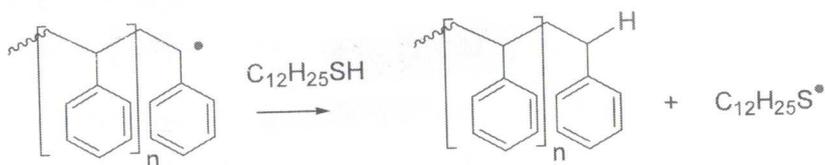
## Exemples

### Réaction de transfert au solvant (toluène)



### Réaction de transfert à un agent de transfert ajouté volontairement

dans le réacteur :



### Exemples de constantes de transfert $C_{tr}$

<b>MMA</b> + chloroforme : $10^{-4}$	<b>styrène</b> + chloroforme : $0,5 \cdot 10^{-4}$
+ toluène : $0,2 \cdot 10^{-4}$	+ toluène : $0,1 \cdot 10^{-4}$
+ $CCl_4$ : $5 \cdot 10^{-4}$	+ $CCl_4$ : $90 \cdot 10^{-4}$
	+ $C_{12}H_{25}SH$ : 15

Tableau VIII.11 - Quelques valeurs de constantes de transfert  $C_{trY}$ , relatives à la polymérisation du styrène, à 60 °C

Agent de transfert	$10^4 C_{trY}$
heptane	0,4
benzène	0,03
toluène	0,15
acétate d'éthyle	6
acétone	0,32
tétrachlorométhane	110
tétrabromométhane	2200
bromotrichlorométhane	650000
1-chlorobutane	0,04
triéthylamine	7
Peroxyde de benzoyle	0,08
Peroxyde de cumyle	0,01
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	0,1
n-butanethiol	210000

## Conclusions à propos de l'incidence des réactions de transfert sur la polymérisation radicalaire

Les réactions de transfert en polymérisation radicalaire sont à l'origine :

1) de ramifications des chaînes (par transfert au polymère intra ou intermoléculaire) :

2) d'une polymolécularité importante : augmente la polydispersité

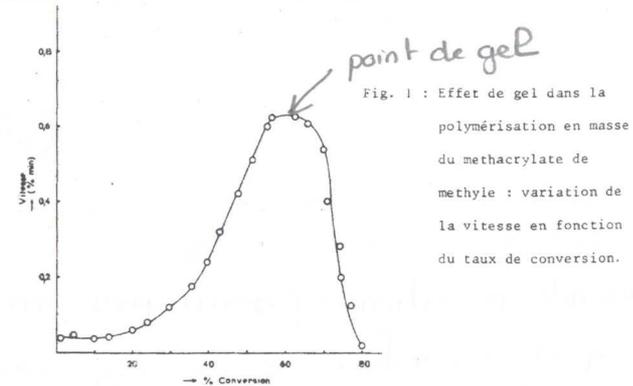
$Rn^\circ + T \rightarrow Pn + T^\circ$ , simultanément  $T^\circ$  amorce une nouvelle chaîne  $\Rightarrow$  à l'instant  $t$  on a des grandes chaînes et des petites chaînes

[ - par réactions de recombinaison et de dismutation :  $Rn^\circ + Rm^\circ \rightarrow Pn+m$  ou  $Pn + Pm$  ]  $\Rightarrow$  chaînes de tailles variables !

3) d'une limitation de  $\overline{DP_n}$  par rapport à une réaction où il n'y aurait pas de réaction de transfert (car  $Rn^\circ$  est perd son radical pour devenir  $Pn$ )  $\Rightarrow$  arrêt prématuré de la croissance des chaînes

## REACTION DE TERMINAISON PAR EFFET DE GEL

Lorsque la viscosité du milieu réactionnel augmente de manière importante, les radicaux des chaînes en croissance auront de plus en plus de difficultés à donner lieu à des réactions de terminaison bimoléculaire



## ACTION DES INHIBITEURS ET RETARDATEURS DE POLYMERISATION :

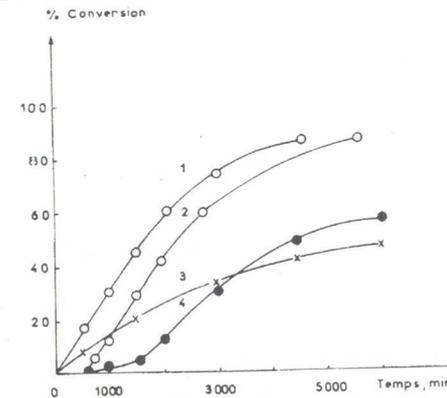


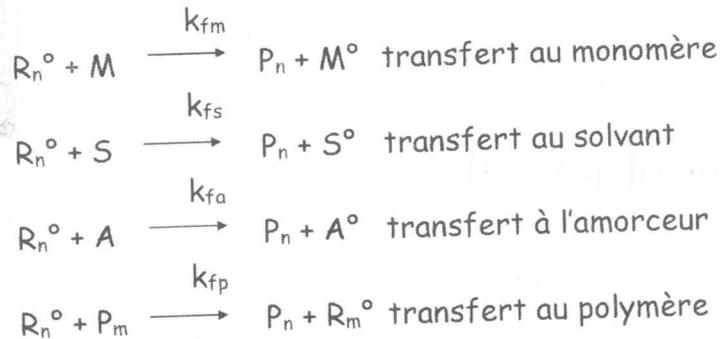
Figure 2 : Effet d'inhibition et de retardement dans la polymérisation thermique du styrène à 100°C  
 Courbe 1: Styrène seul, Courbe 2: en présence de 0,1% de benzoquinone  
 Courbe 3: en présence de 0,5% de nitrobenzène  
 Courbe 4: en présence de 0,2% de nitrosobenzène

Ex : si on a x% de recombinaison et (100-x)% de dismutation  $k_T = xk_t + (100-x)k_t'$

$$\frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = xk_t [R_n^\bullet]^2 + (100-x)k_t' [R_n^\bullet]^2 = (k_T) [R_n^\bullet]^2$$

-  $V_T$  est ici exprimée par rapport à la vitesse de disparition des macroradicaux via les réactions de recombinaison et de dismutation

### Transfert



$$V_p = k_{px} [R_n^\bullet] [X]$$

équation 4

### a) Hypothèses simplificatrices :

TC4 2020-21

1) la réactivité des radicaux est indépendante de la longueur de chaîne.

$\Rightarrow k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn} = k_p \Rightarrow$  une seule constante de propagation

2) On néglige la consommation du monomère par les réactions de transfert et d'amorçage (ce qui revient à dire que l'on considère que le monomère n'est consommé que par la réaction de propagation)

3) On applique l'<sup>v l'approx</sup>ÉTAT QUASI STATIONNAIRE de Bodenstein aux radicaux  $\Rightarrow d[R^\bullet]/dt = 0$

cad : consomme les  $R^\bullet$  au fur et à mesure de leur production. Ceci revient à dire que la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison.  $V_a = V_t$

donc : vitesse de polymérisation ( $V_p$ ) = vitesse de propagation = vitesse de consommation du monomère (RAPPEL)

### b) Détermination de $V_p$

$V_p$  est relative à la vitesse de disparition du monomère

$$V_p = -d[M]/dt = k_p[M][R^\bullet] + k_{fm}[R^\bullet][M] \quad (\text{hypothèse 2})$$

AEQS  $\Rightarrow$  Vitesse d'amorçage = vitesse de terminaison ( $V_a = V_t$ ), (hyp 3)

TC4 2020-21

$V_a = V_T$  donc (1) = (3)

2.  $f k_d [A] = k_T [R_n^o]^2$  donc

$$[R_n^o] = \left( \frac{2 f k_d [A]}{k_T} \right)^{1/2}$$

équation 5

D'où

$$V_p = k_p \left( \frac{2 f k_d}{k_T} \right)^{1/2} [M] [A]^{1/2}$$

équation 6

Donc  $V_p$  est proportionnel à  $[M]$  et  $[A]^{1/2}$

On peut écrire :

En négligeant la variation de  $[A]$  :

$$K = k_p \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [A]}{k_T}} = k_p [M^*] \quad (\text{« pseudo » ordre 1})$$

$$\frac{-d[M]}{[M]} = k_p [M^*] dt = K dt$$

$$V_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*] = k_p \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [A]}{k_T}} [M]$$

$[R_n^o]$   
 $\swarrow$   
 $k_T$

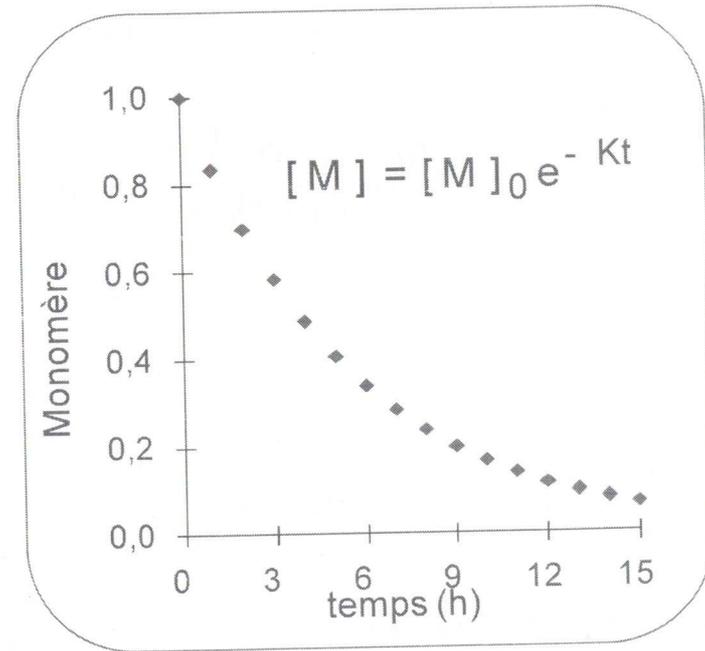


Tableau VIII.11 - Quelques valeurs de constantes de transfert  $C_{TrY}$ , relatives à la polymérisation du styrène, à 60 °C

Agent de transfert	$10^4 C_{TrY}$
heptane	0,4
benzène	0,03
toluène	0,15
acétate d'éthyle	6
acétone	0,32
tétrachlorométhane	110
tétrabromométhane	2200
bromotrichlorométhane	650000
1-chlorobutane	0,04
triéthylamine	7
Peroxyde de benzoyle	0,08
Peroxyde de cumyle	0,01
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	0,1
n-butanethiol	210000

### APPLICATION

polymérisation du styrène (ST) dans le butanethiol ( $C_4H_9-SH$  ou Bu-SH) comme solvant

1) Calculer le  $\overline{DP}_n$  obtenu, sachant que le monomère représente **10% molaire** par rapport au solvant (soit 10 mol de monomère pour 100 mol de Bu-SH)

En absence de transfert :  $\overline{DP}_0 = 10\ 000$

On ne considère ici que le transfert au solvant ( $C_{BuSH} = 21$  à 60°C) et au monomère ( $C_m = 10^{-4}$ )

2) On effectue la même réaction dans les mêmes conditions dans le benzène comme solvant ( $C_{bz} = 2 \cdot 10^{-6}$ )

Que devient  $\overline{DP}_n$  ?

3) Que se passe-t-il si l'on ajoute **10<sup>-3</sup> % molaire** de butanethiol par rapport au solvant ? (0.001 mol de BuSH pour 100 mol de benzène)

$$1) \frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

$$= \frac{1}{10000} + 10^{-4} + 21 \times \frac{100}{10}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = 10^{-4} + 10^{-4} + 21 \times 10 = 2 \times 10^{-4} + 210$$

$$2) \frac{1}{\overline{DP}_n} = 2 \times 10^{-4} + 2 \times 10^{-6} = 202 \times 10^{-6} \Rightarrow \overline{DP}_n = 4950$$

$$3) \frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C_{ST} + \frac{[Benz]}{[ST]} C_{ben} + \frac{[BuSH]}{[ST]} C_{BuSH}$$

$$= \frac{1}{10000} + 2 \times 10^{-4} + 2 \times 10^{-6} + 21 \times 10^{-5} + 43 \times 10^{-6}$$

$$\overline{DP}_n = 2325$$

⇒ Faible  $C_s$  ms conséquences très importante.

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p [M][R^\circ]}{(2k_t') [R^\circ]^2 + \sum k_{fx} [R^\circ][X]} = \lambda$$

si recombinaison :  $k_t' = 0$

$$\lambda = \frac{k_p [M][R^\circ]}{(2k_t) [R^\circ]^2 + \sum k_{fx} [R^\circ][X]}$$

et  $\overline{DP}_n = \frac{k_p [M][R^\circ]}{k_t [R^\circ]^2 + \sum k_{fx} [R^\circ][X]} \neq 2\lambda$

**=> Quand il y a réaction de transfert,  $\overline{DP}_n$  diminue.**

$\Rightarrow$  Distinguer  $\lambda$  instantané et  $\lambda$  moyen  
 $\lambda$  moyen correspond à la moyenne des  $\lambda$  des chaînes accumulées dans le milieu réactionnel depuis le début de la réaction

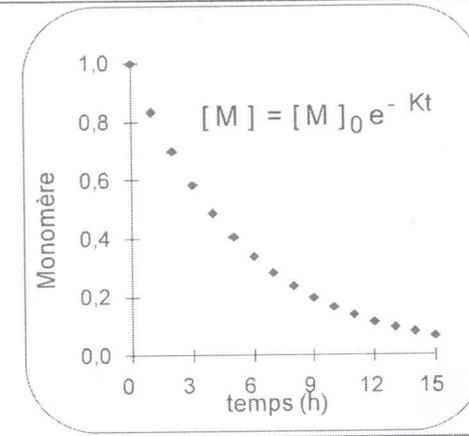
### cas d'un amorceur chimique

1 - cinétique de décomposition de l'amorceur

→ Formation continue de nouveaux radicaux, donc de nouvelles chaînes, pendant toute la durée de la réaction

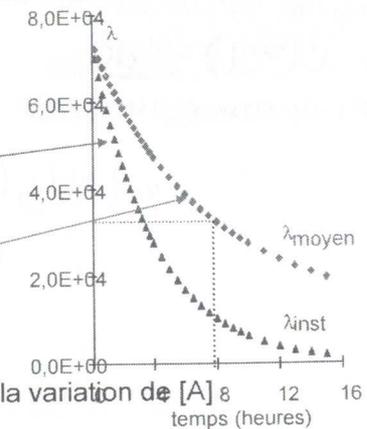
2 - Temps de vie des centres actifs très court

→ Accumulation de nouvelles chaînes "terminées" dans le milieu réactionnel



**Il faut faire la distinction entre**  
 - valeurs instantanées (à tout moment) :  $\lambda$

[M]  
 - valeurs moyennes (effectivement mesurées)



On suppose ici que l'on peut négliger la variation de [A]

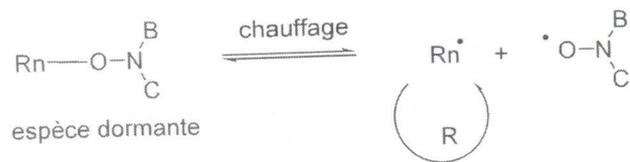
### Ordre de grandeur des paramètres cinétiques :

$V_a = 2k_d[A]$	$\sim 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_d$	$\sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
$[A]$	$\sim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
$V_p = k_p[M][R^\circ]$	$\sim 10^{-5} \text{ à } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_p$	$\sim 10^2 \text{ à } 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$[M]$	$\sim 10 \text{ mol L}^{-1}$
$[R^\circ]$	$\sim 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
$V_t = k_t [R^\circ]^2$	$\sim 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_t$	$\sim 10^6 \text{ à } 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$V_{fm} = k_{fm}[R^\circ][M]$	$\sim 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{fm}$	$\sim 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

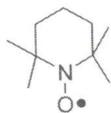
### Conclusions à propos de la polymérisation radicalaire « classique » :

- ✓ Chacune des étapes de la réaction commence et se termine n'importe quand, => grande dispersité dans la longueur des chaînes :  $I$  (indice de polymolécularité) varie de 2 à 20 à cause des réactions de transfert.  $I_p \gg \Delta$
- ✓ Les réactions de transfert peuvent gêner l'obtention de hauts  $\overline{DP}_n$
- ✓ L'ajout volontaire d'agent de transfert permet d'obtenir des polymères de faible  $\overline{DP}_n$
- ✓ Les réactions de transfert sont à l'origine de ramifications des chaînes
- $V_p \sim [M]$  et  $[A]^{1/2}$  et  $\overline{DP}_n \sim [M]$  et  $1/[A]^{1/2}$  donc Vitesse de réaction élevée et  $\overline{DP}_n$  élevé sont inconciliables

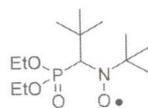
# La NMP (Nitroxyde Mediated Polymerization)



Le nitroxyde le plus connu est le **TEMPO**:



Le nitroxyde le plus efficace est **SG1**:



LES **NITROXYDES** sont

- Des **pièges à radicaux**
- **Incapables de s'additionner sur le monomère vinylique**

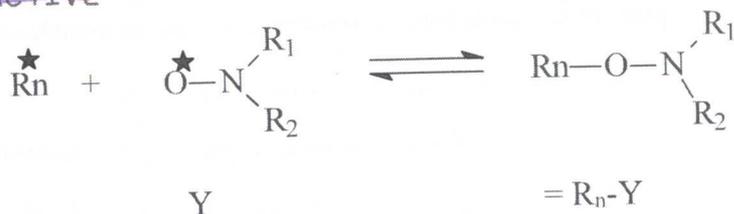
COMMENT ?

Les radicaux formés existent sous leur forme

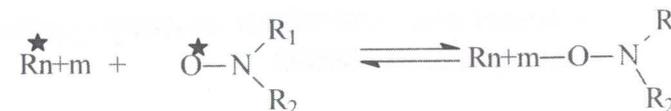
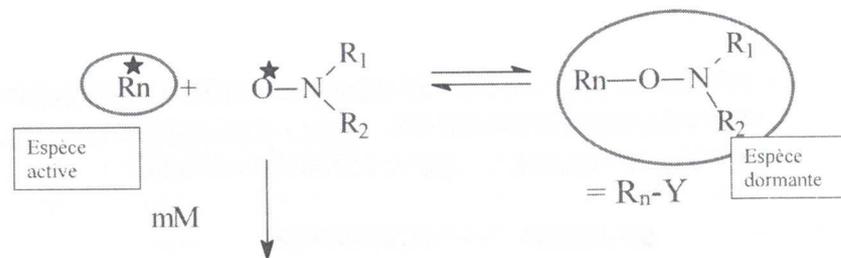
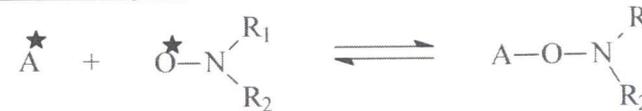
**ACTIVE**

et

**DORMANTE**



Par radicaux nitroxydes : Réaction de FISCHER (ST, acrylates)



xM

etc.

## Avantages et limites

Avantage: contrôle de la polymérisation d'un grand nombre de monomères (SG1)

Limites:

- une polymérisation contrôlée en émulsion n'a pas encore été obtenue
- polymérisation limitée aux dérivées du styrène (TEMPO)

La polymérisation peut se terminer lorsque le monomère M est épuisé,  
Le polymère obtenu est sous la forme  $R_n-Y$ .

Soit : MMMMMMMMMMM-Y

mais elle peut aussi reprendre si on ajoute ensuite un autre type de monomère N pour donner :

MMMMMMMMMMMMNNNNNNNNN-Y

On se sert souvent de ce procédé pour fabriquer des copolymères à blocs.

⇒ POLYMERISATION « VIVANTE »

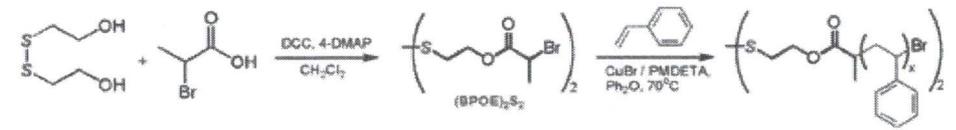
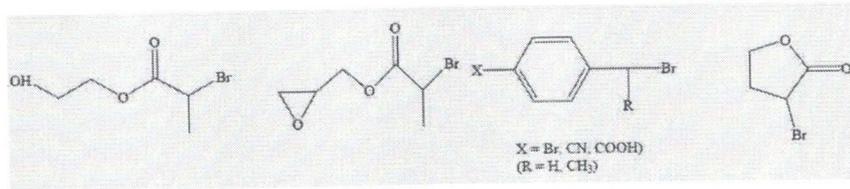
Bilan :

- toutes les chaînes on un ratio de durée active/dormante équivalent
- elles vont toutes s'allonger d'un même nombre de monomères
- la terminaison irréversible est négligeable

⇒ L'INDICE DE POLYMOLECULARITE SERA TRES PROCHE DE 1

Les monomères polymérisables par NMP sont les dérivés du styrène,  
et les acrylates

Exemples d'amorceurs ATRP :

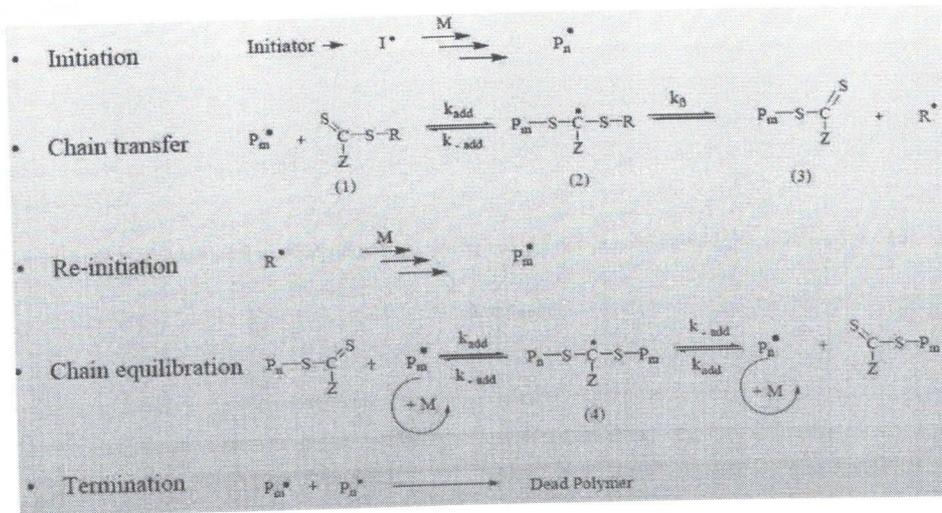


Obtention d'un copolymère « à blocs »

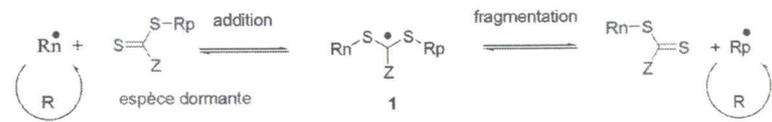
Compléter :



Apparent Chain Transfert  $C_{Tr} = k_{tr}/k_p > 2$



## Comment contrôler la polymérisation des radicaux stables?



Si  $R_n$  et  $R_p$  sont stables, **1** va fragmenter très vite  $\Rightarrow$  pas de contrôle

*Idee:* jouer sur la nature de Z pour stabiliser **1** et augmenter sa durée de vie

RAFT: Z = Ph

## Conclusion

Un nouveau type de polymérisation radicalaire a vu le jour ces 20 dernières années qui permet d'obtenir des polymères possédant des architectures variés, une masse déterminée et un faible indice de polydispersité. C'est la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC).

Le domaine est depuis en plein essor et différents types de PRC ont vu le jour. Les principaux sont l'ATRP, la NMP et le procédé RAFT/MADIX.

Cependant aucun de ces systèmes n'est parfait mais ils offrent une variété de propriétés suffisamment grande pour permettre de synthétiser quasiment n'importe quel matériau.

## Notion de polymérisation vivante

A la fin de la polymérisation contrôlée, les polymères se retrouvent sous leur forme dormante  $R_n-Y$ .

Donc si on ajoute un monomère  $M$  dans le milieu et que l'on parvient à réactiver l'espèce dormante, le polymère va reprendre sa croissance et on aura formé au final un *polymère bloc*:  $R_n-M_p-Y$ . On dira dans ce cas que la polymérisation est vivante, en plus d'être contrôlée.

**APPLICATION : synthèse de copolymères à blocs :**

$MMMMMM-Y$

$MMMMMMMMMM M'M'M'M'M'M'M'-Y =$  copolymère dibloc

$MMMMMMMMM'M'M'MM'M'M'M'MMMMMMMMMM-Y =$  copolymère tribloc

Les solvants : hydrocarbures aliphatiques (heptane) ou aromatiques (toluène) ou des éthers (THF) = > TOUS APROTIQUES

Par exemple avec l'eau :



en général :  $\text{Mn}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus} \rightarrow \text{MnH}$

Les amorceurs doivent être

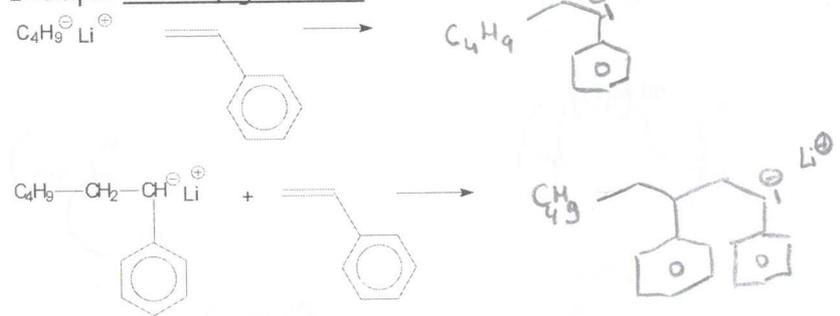
- a) bases de Bronsted ( $\text{OH}^-$ ), de Lewis des organométalliques (BuLi) ou des amidures alcalins ( $\text{NH}_2\text{Na}$ ).

- b) des métaux alcalins ou alcalino terreux associés par exemple au naphthalène.

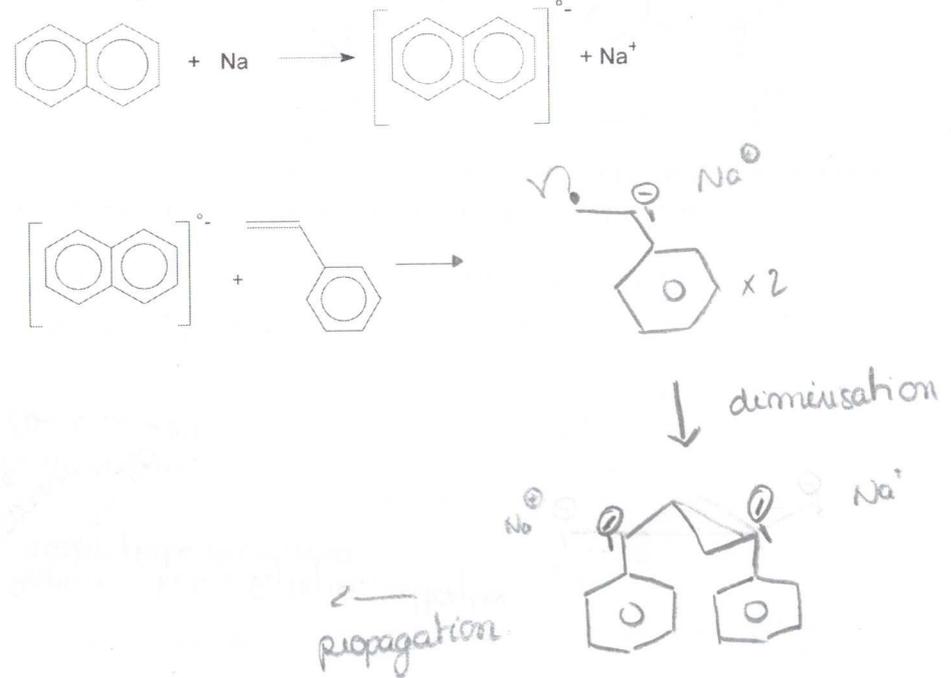
Relation entre l'effet attracteur du substituant et le pKa de l'amorceur : au + R sera électroattracteur au moins l'amorceur devra avoir un caractère basique prononcé.

Réactions d'amorçage :

Exemple d'amorçage direct :



Avec un système métal alcalin/naphthalène (transfert d'é) :



## Conséquences sur le Degré de polymérisation

En absence de réactions de transfert, chaque molécule d'amorceur sera à l'origine d'une seule chaîne propageante.

En absence de réaction de terminaison, toutes les chaînes auront un nombre d'unités monomères constitutives sensiblement identiques.

Conséquences :

Dans le cas de l'amorçage direct :

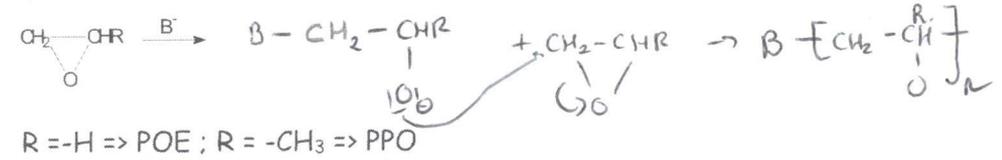
$$DP_n = [M]_0 / [A]_0$$

Dans le cas de l'amorçage par transfert d'e<sup>-</sup> :

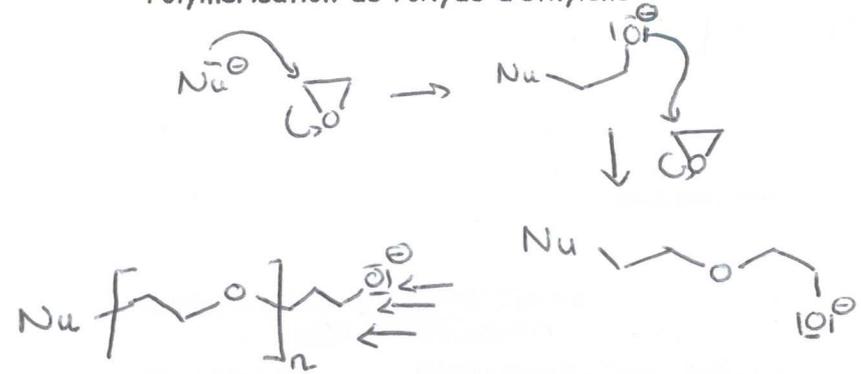
$$DP_n = [M]_0 / \{ [A]_0 / 2 \} = 2[M]_0 / [A]_0$$

CONSEQUENCE : on contrôlera très facilement le DP<sub>n</sub> par l'ajustement du rapport [M]/[A].

## Exemple de polymérisation des oxiranes = polyéther



## Polymérisation de l'oxyde d'éthylène



PEO  
|  
anglais

POE  
|  
français.

6

# LA POLYMERISATION CATIONIQUE

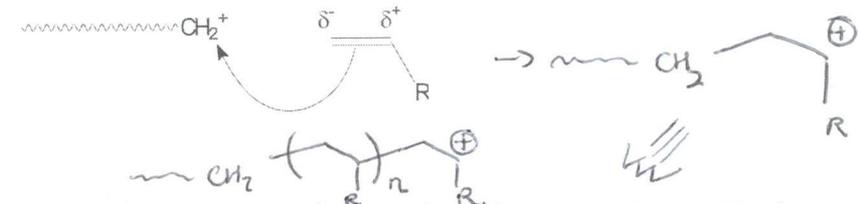
## Les amorceurs :

- ▣ avec des **acides de Lewis** ( $\text{BF}_3, \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  = catalyseurs type *Friedel Crafts*)
- ▣ des **carbocations tertiaires**
- ▣ **oxoniums stables** ( $(\text{Et})_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ )
- ▣ ou **acides de Bronsted**  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H-SO}_3\text{-CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HI}$  : ce sont des acides qui se dissocient bien en milieu organique (pas forcément lié au pKa dans l'eau)
- ▣ **L'Iode**

## Les monomères :

Les monomères avec substituants R **électrodonneurs** : groupes alkyles, éthers ou aromatiques.

Caractère nucléophile de la double liaison/ qui attaque le carbénium.



## Monomères concernés par la polymérisation cationique

- ▲ **Vinylques**  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  ( $\text{CH}_3^-$ ); **éthers** -OR, **aromatiques** **ACTIVES** par des groupes électrodonneurs; sulfures (-SR); diènes aliphatiques : isoprène ou butadiène
- ▲ **les hétérocycles** (cycles jusque 11 atomes) **époxydes** ou **épisulfures**

## LES SOLVANTS :

- aprotiques
- faible polarité  $\text{CCl}_4$ , hexane ou heptane,
- polarité moyenne  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ou de
- polarité élevée (nitroalcanes  $\epsilon = 25$ )

En général, la vitesse augmente avec la polarité du solvant : favorise l'insertion du monomère car le contre-ion est moins lié au bout de chaîne en croissance

## MECANISME GENERAL

### Amorçage :

1- Amorçage par les acides de Brønsted :

Acides forts solubles en milieu organique :

acide sulfurique



acide perchlorique



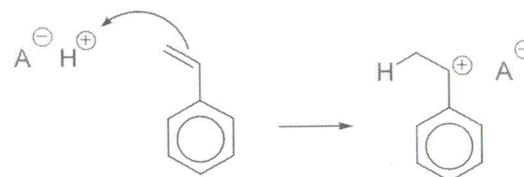
acide trifluorométhanesulfonique



acide trifluoroacétique



L'amorçage se fait par protonation du monomère

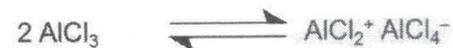


2- Amorçage par les acides de Lewis :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$

comportent une lacune électronique sur le métal (accepteur de doublet électronique).

#### Amorçage direct

Equilibre d'auto-ionisation de l'acide de Lewis et amorçage par la forme cationique  $\text{AlCl}_2^+$

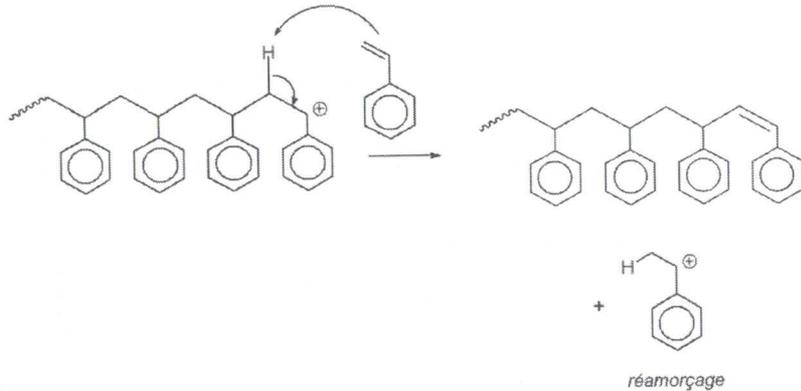


Amorçage par un cocatalyseur générateur de protons, puis amorçage par protonation du monomère

## Terminaison :

La **recombinaison est impossible !** (répulsion entre les extrémités carbènes de même charge)

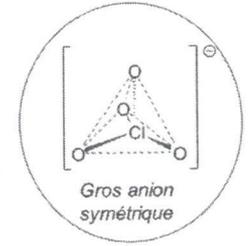
Terminaison de chaîne par réaction de transfert :



## Terminaison : couplage cation - anion



Nécessité d'utiliser un contre ion non nucléophile ( $\text{ClO}_4^- \dots$ )



## Terminaison : décomposition de l'anion

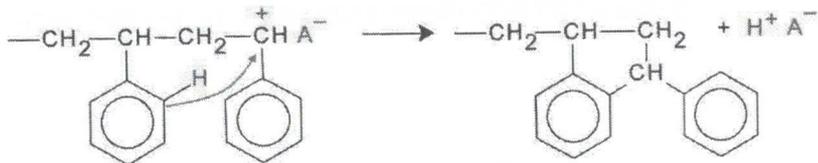


## Terminaison par alkylation de Friedel-Crafts de noyaux aromatiques appartenant au polymère

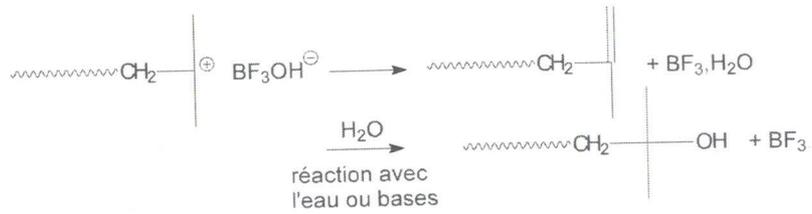
(réaction intra ou intermoléculaire).

Favorisée à "haute température".

Une double liaison terminale peut être reprotonée pour donner ensuite cette réaction de transfert. A long terme, les chaînes se terminent ainsi

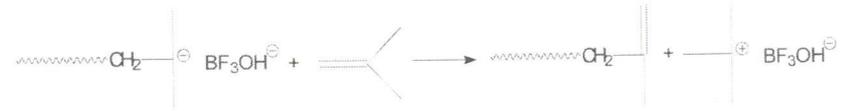


### terminaison

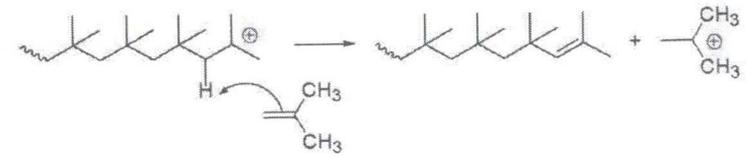


=> La polymérisation cationique doit se faire en absence d'eau

### transfert au monomère



### Transfert au monomère



### transfert au solvant (R-Cl)



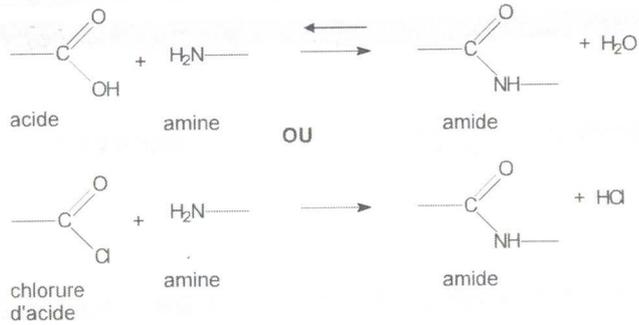
### Rôle de la température :

Application industrielle de la polymérisation cationique:

- permet d'obtenir des caoutchoucs du type copo isobutène-isoprène
- Obtention des polyTHF utilisés dans la fabrication de polyuréthanes.

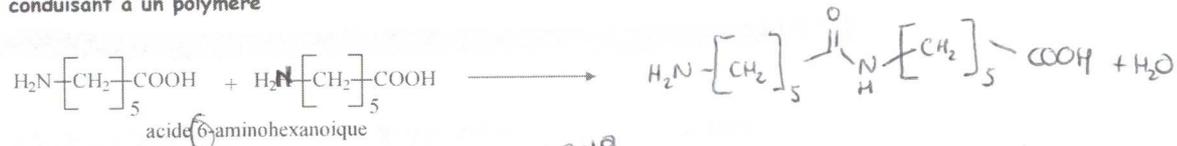
## REACTIONS DE POLYCONDENSATION

### Obtention des polyamides

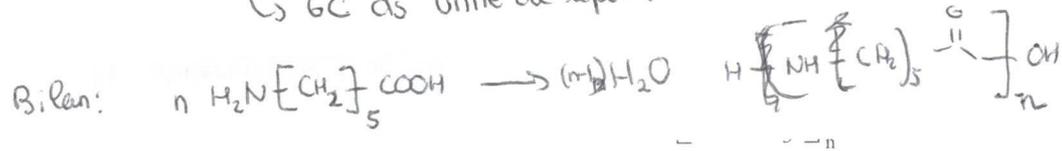


Les fonctions X sont des acides carboxyliques ou des chlorures d'acides, les fonctions Y sont des amines primaires qui réagissent ensemble pour former la fonction amide

Ecrire la première étape de la réaction de ce système AB puis les suivantes conduisant à un polymère

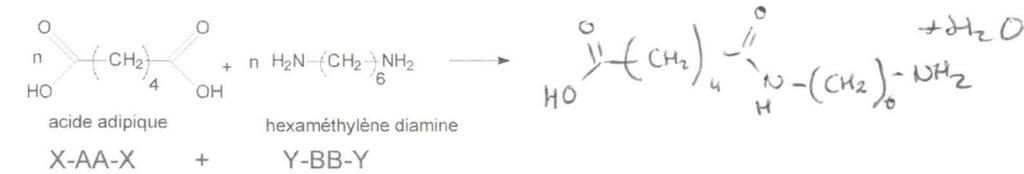


↳ GC ds unité de répétition



Ecrire la première étape de la réaction de ce système AA + BB puis les suivantes conduisant à un polymère

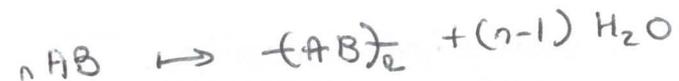
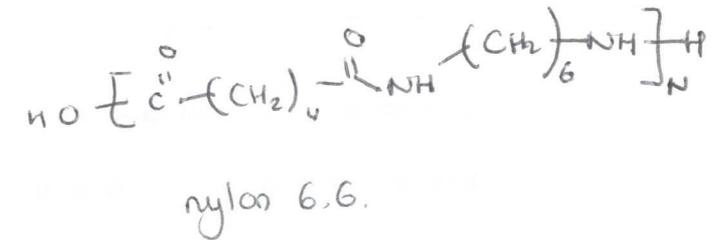
Molécules de type X-AA-X et Y-BB-Y



Bilan  $\downarrow$

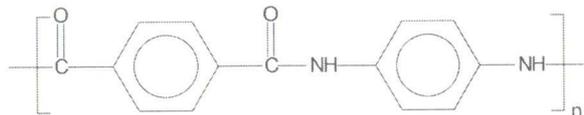


+



# les aramides = polyamides aromatiques

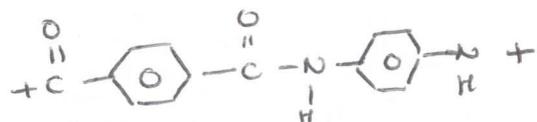
Exemple du kevlar :



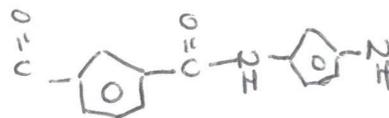
**Kevlar® : substitution en para, Nomex® : en méta**

Le Kevlar® = gilets pare-balle , pneus de vélos résistants à la perforation, vêtements de protection

Les mélanges de Nomex® et de Kevlar® sont utilisés pour fabriquer des vêtements anti-feu.

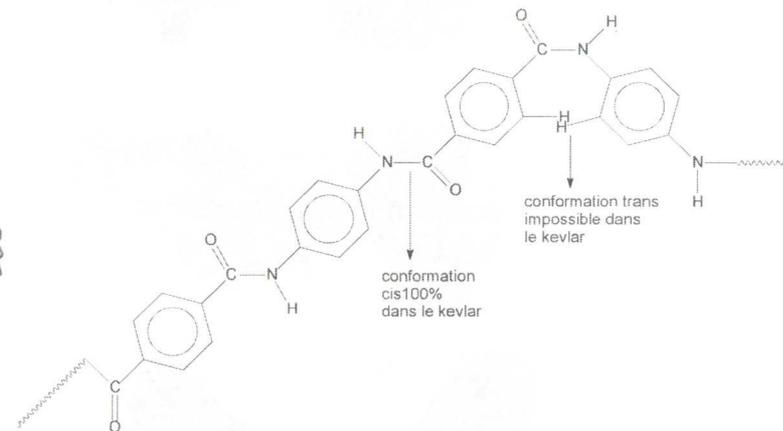
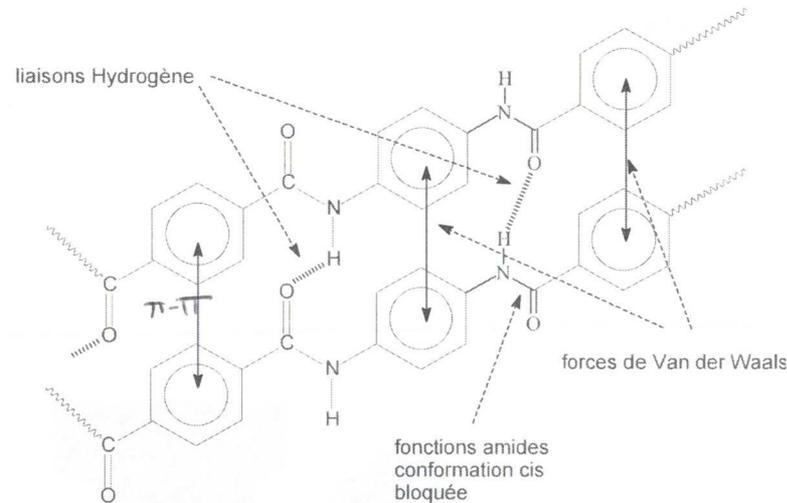
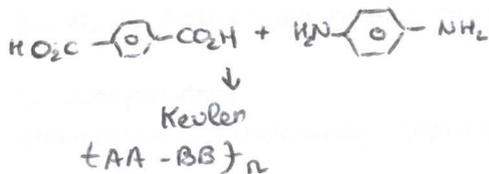


Kevlar



Nomex

Quels st les monomères utilisés ds la fabrication de Kevlar & Nomex ?

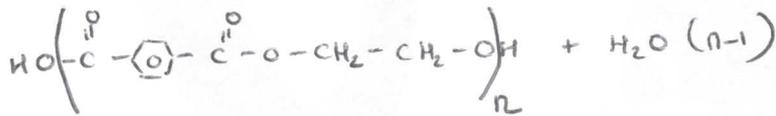
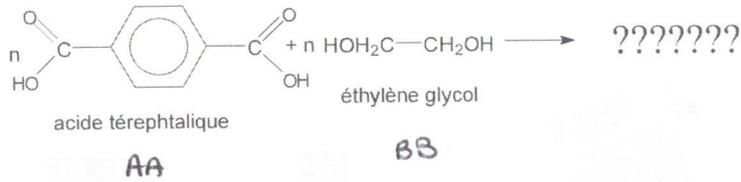


Exemples d'objets en Kevlar® ou Nomex®

☹ bon en cisaillement

Cas du système AA+ BB

Ecrire la première étape de la réaction de ce système AA + BB puis les suivantes conduisant à un polyester



PET  
(polyéthylène téréphthalate)

thermoplastique  
(chaîne linéaire)

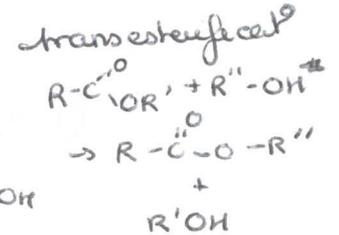
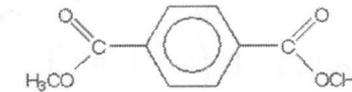
Le PET est fabriqué par polymérisation « en masse » à l'état fondu

L'acide téréphthalique  $T_f^\circ = 427^\circ\text{C}$

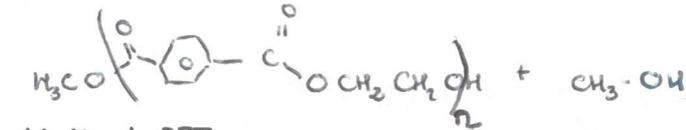
⇒ Problèmes de stabilité + énergie !

Solution :

Téréphthalate de diméthyle : ( $T_f^\circ\text{C} = 141^\circ\text{C}$ )



Ecrire réaction TDM + EG : +  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

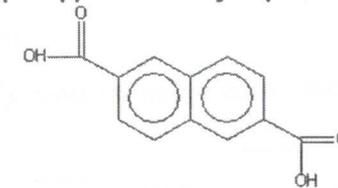


Limite du PET :

$T_g$  du PET =  $70^\circ\text{C} \Rightarrow$  ne supporte pas les  $T^\circ > 60^\circ\text{C}$

- ⇒ voir programme « synthétiques » du lave linge
- ⇒ impossible de conditionner des aliments à chaud

Solution : polyéthylène naphthalate  
utilisation du PEN qui apporte un  $T_g$  supérieur au PET



acide naphthalène dicarboxylique

Le PEN est plus imperméable vis à vis de gaz diffusants ( $\text{O}_2$ )

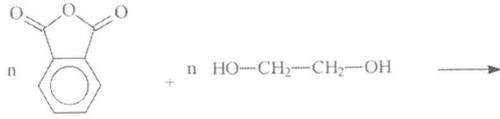
13

(emballage alimentaire)  
↳ boisson gazeuse

TC4 M1 chimie\_2020-2021

(-chère de 2 couches  
PEN PET)

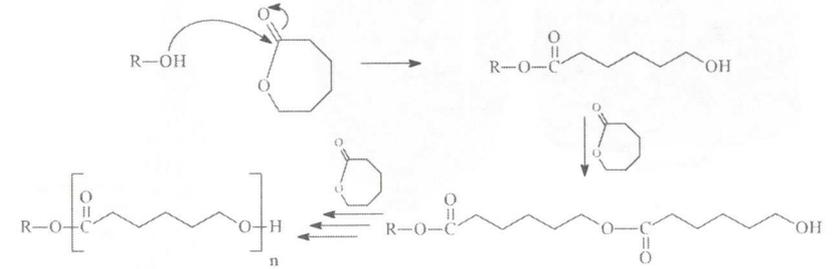
**Polyester à partir d'un anhydride :**



## LA POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE

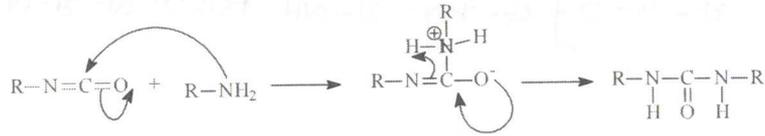
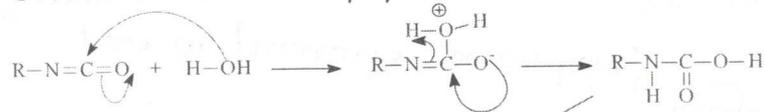
Obtention de polyhydroxyalcanoates :

Trans-estérification entre R-OH et la (capro)lactone

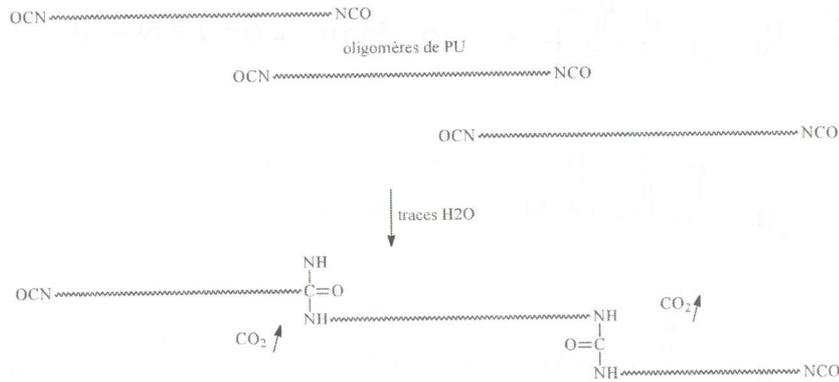


POLYCAPROLACTONE (abréviation : PCL)

## Obtention de mousses de polyuréthanes.



L'humidité ambiante provoque : 1) l'amorçage de la polymérisation ;  
2) la formation de la mousse

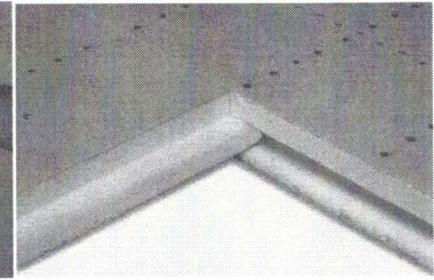
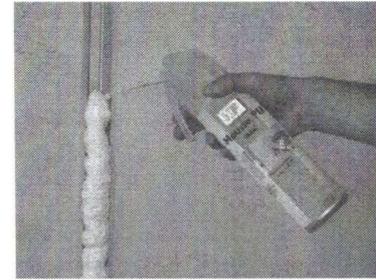


Applications : **élastomères, peintures, fibres, colles.**

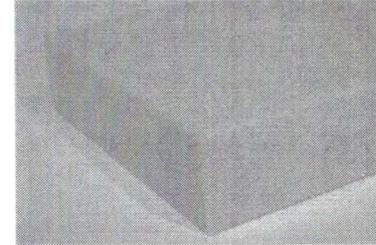
Vue au microscope d'une mousse de PU :



(b)



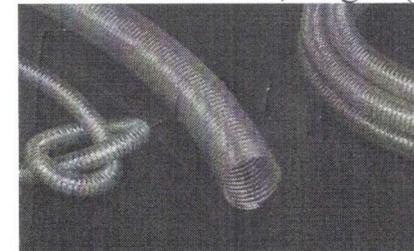
mousse + plaque isolante (bâtiment)



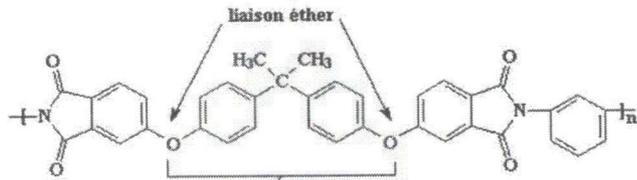
; matelas (literie)



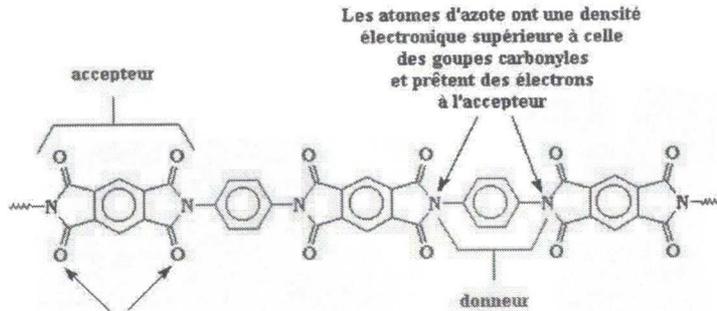
tableaux de bord ; sièges (Automobile)



Tuyauterie

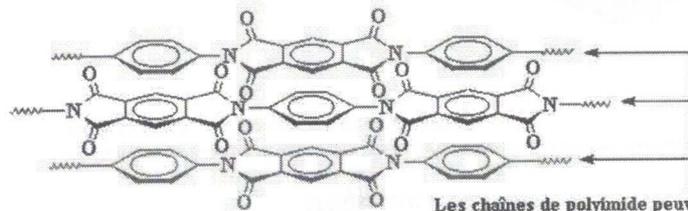


Cette liaison bisphénol-A et ces deux liaisons éther donnent de la flexibilité au polyimide



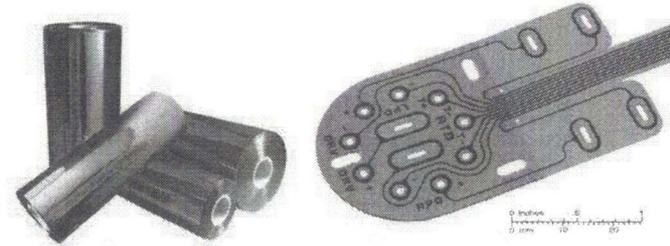
Les atomes d'azote ont une densité électronique supérieure à celle des groupes carbonyles et prêtent des électrons à l'accepteur

les groupes carbonyles aspirent les électrons de l'unité "accepteur"

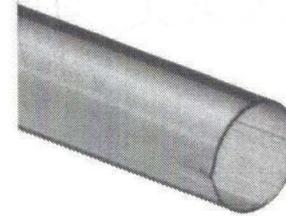


Les chaînes de polyimide peuvent s'empiler comme ceci, permettant aux carbonyles de l'accepteur d'une chaîne d'interagir avec les atomes d'azote du donneur des chaînes adjacentes

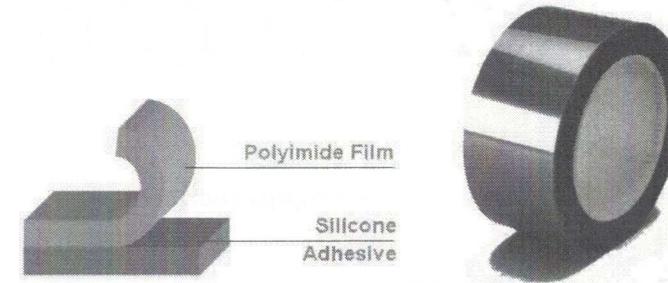
## Applications des polyimides



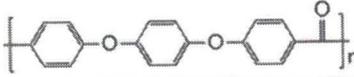
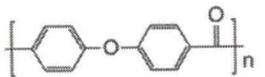
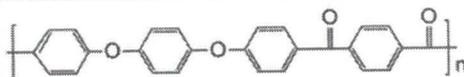
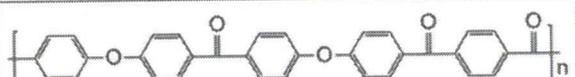
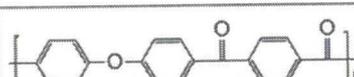
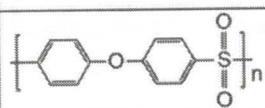
films pour l'isolation thermique ; supports de cartes électroniques



tuyauterie

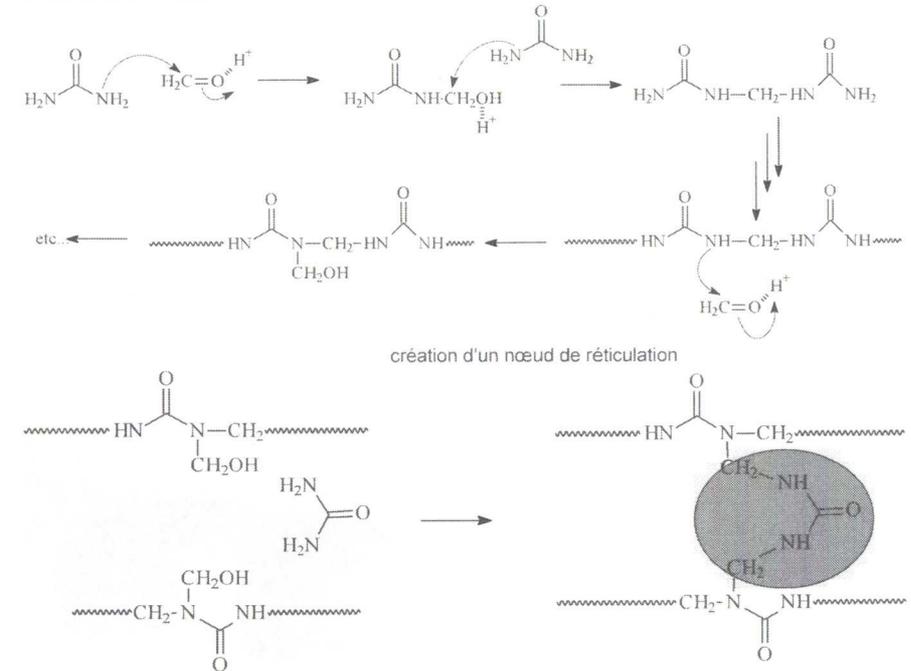


Rouleaux adhésifs

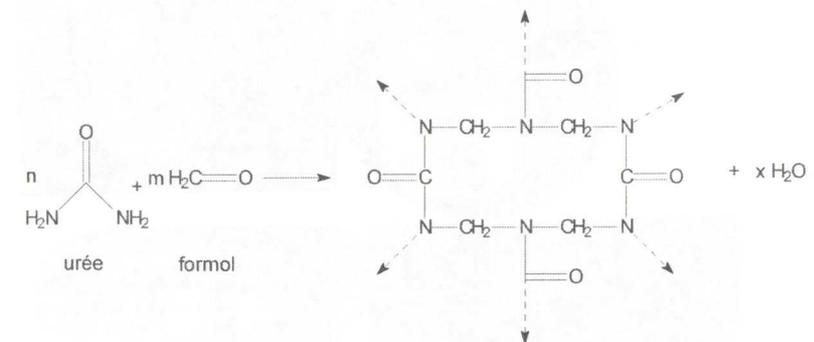
Polymer	Structure	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>m</sub> /°C
PEEK		143	334
PEK		154	367
PEEKK		158	363
PEKEKK		161	377
PEKK		165	386
PES		224	-

## Les aminoplastes

mécanisme de base

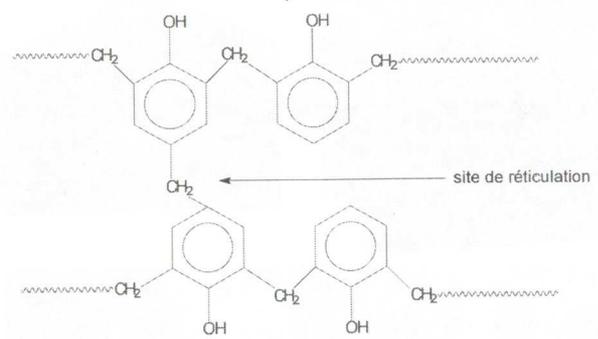
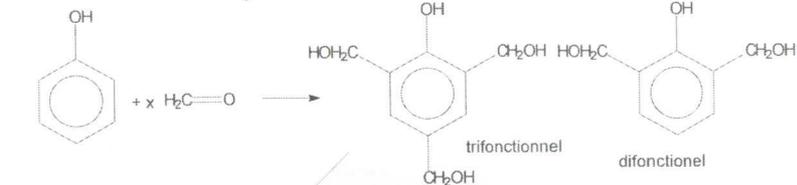


Réaction entre l'urée et le formol => réseau tridimensionnel

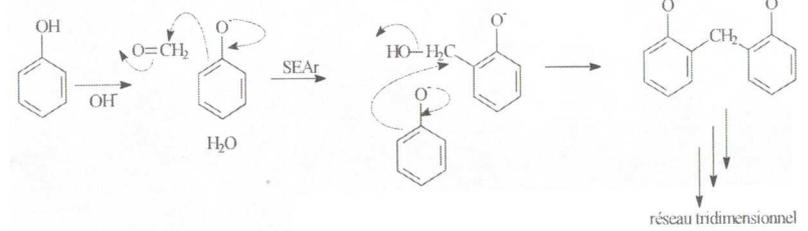


Réaction entre la mélamine et le formol :

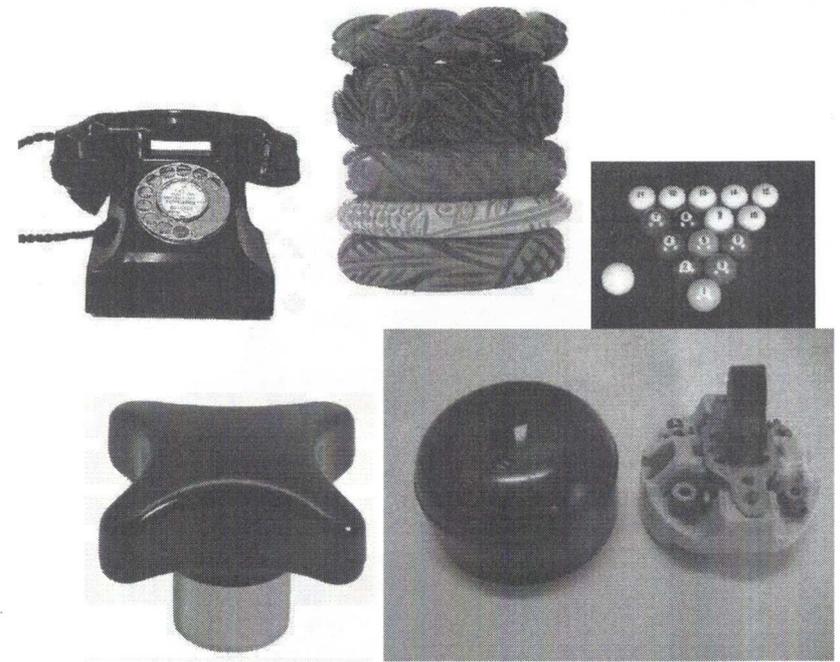
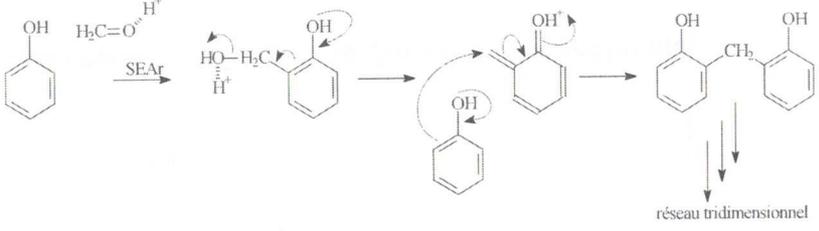
### Résines phénol-formol : Les BAKELITES



mécanisme basique :

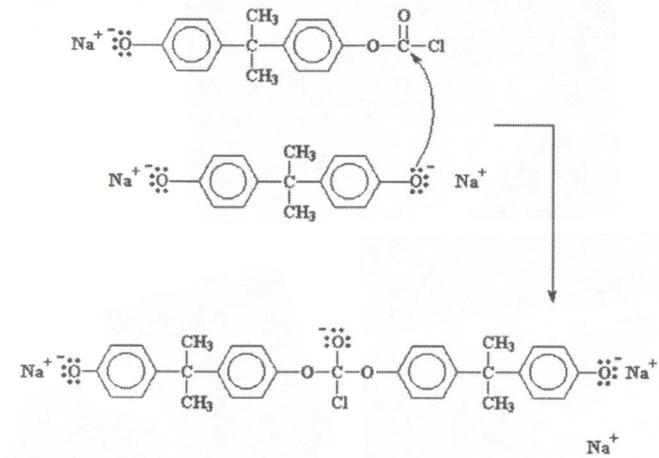
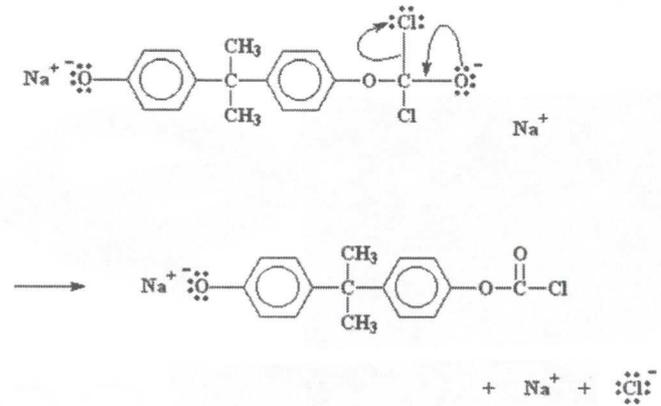
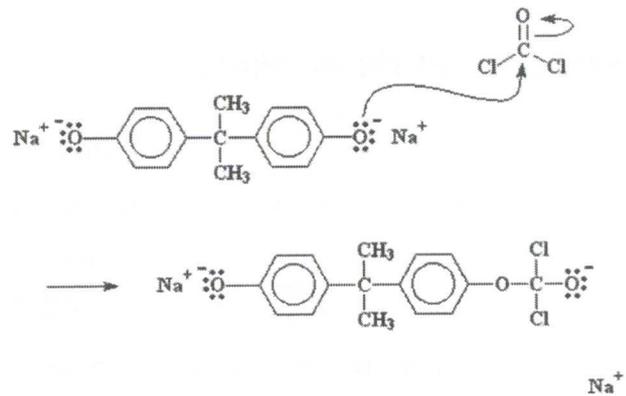
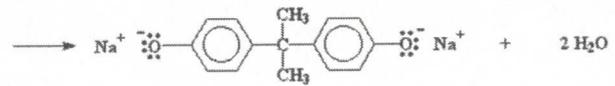
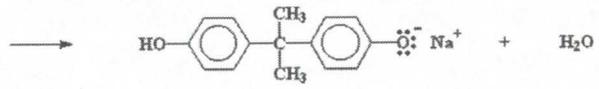
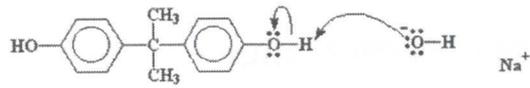
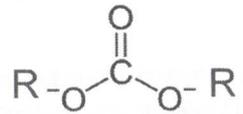


mécanisme acide :

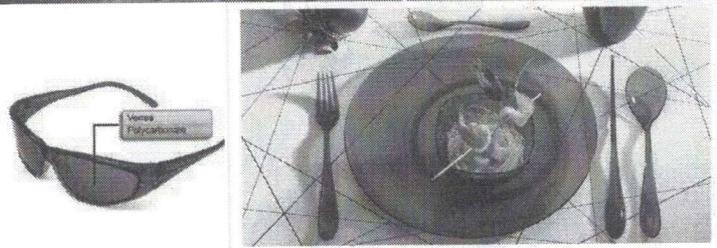
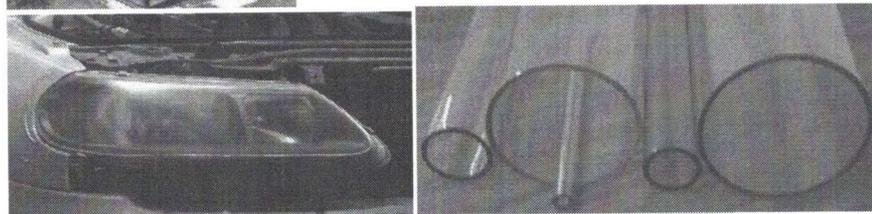


# Les polycarbonates

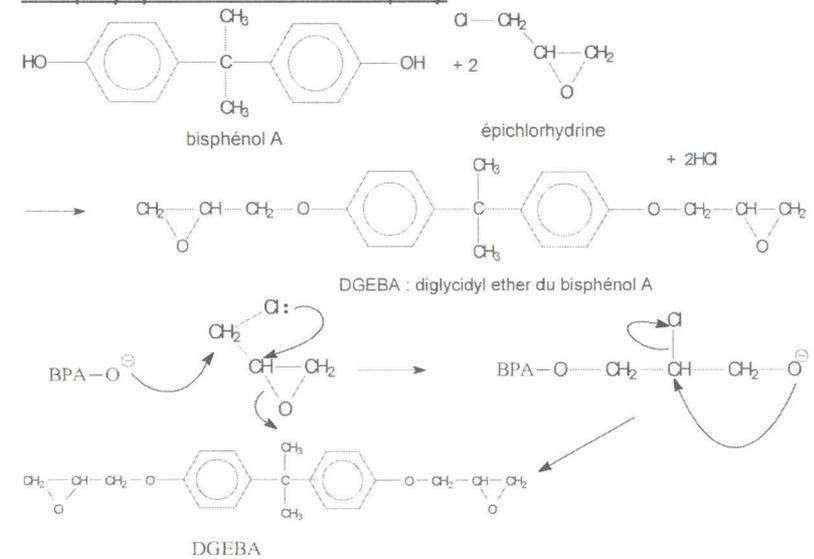
Fonction carbonate :



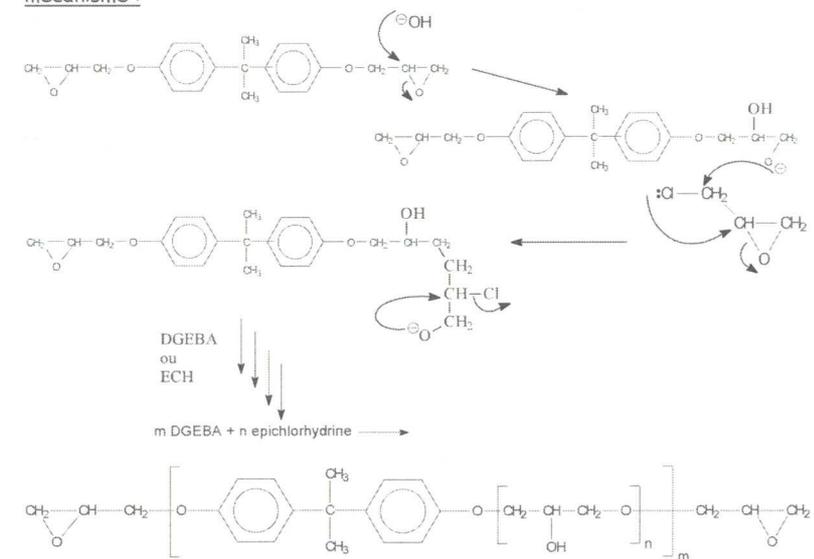
Le polycarbonate est utilisé pour fabriquer des **vitres incassables**, **des verres de lunettes**, **des isques compacts (CD, DVD)**, **des optiques d'automobiles etc.** Vendu sous le nom de **Lexan®**

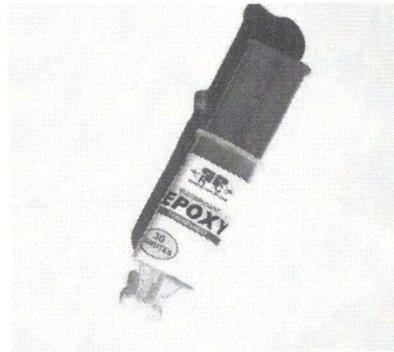


### Les polyépoxydes = résines époxy



### mécanisme :





Relation entre  $\overline{M}_n$  et  $\overline{DP}_n$  EN POLYCONDENSATION :

Cas de  $n$  (X-AB-Y)  $\rightarrow$   $-(AB)_n-$

Croissance de la chaîne :



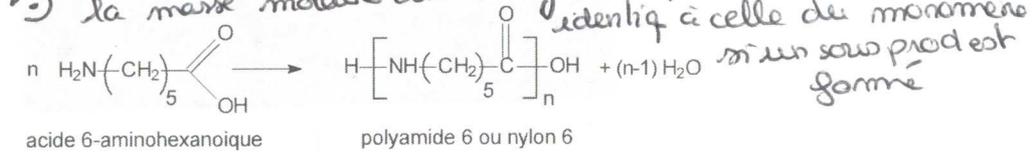
gain d'une unité de répétition  $\Rightarrow$  1 monomère incorporé.

Cas général :  $X-(AB)_n-Y \rightarrow$  (n unités de répétition)

$$\overline{DP}_n = n$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_0} \quad \text{ou encore : } \overline{M}_n = m_0 \times \overline{DP}_n$$

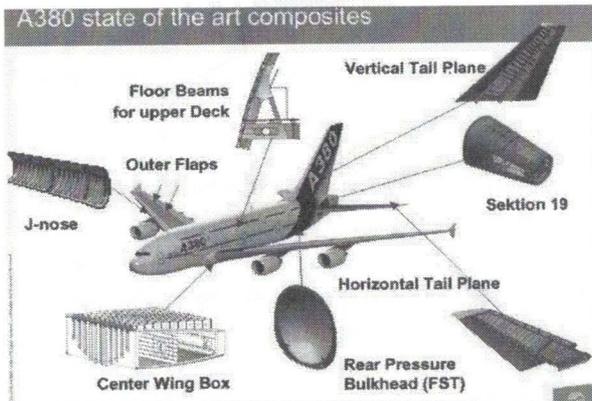
la masse molaire du motif de répétition (ou  $m_0$ ) n'est pas identique à celle du monomère unité de rép a non monomère un seul produit est formé



$$m = 131 \text{ g/mol}$$

$$m_0 = 131 - 18 = 113 \text{ g/mol}$$

1 molécule d'eau formée



Soit le cas général où

- la fonctionnalité  $\bar{f} >$  ou = à 2 et
- $N_0$  le nombre de molécules initiales (monomère) et
- $N$  le nombre de molécules à l'instant  $t$ .

- le nombre de fonctions chimiques à l'instant  $t_0$  est  $N_0 \bar{f}$ ,
- Le nombre de fonctions chimiques ayant disparu à l'instant  $t$  est  $2[N_0 - N]$

$$p = \frac{2[N_0 - N]}{N_0 \bar{f}}$$

relation 1

Relation entre  $p$  et  $\overline{DP}_n$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

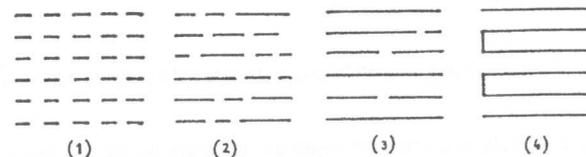
l'équation 1 devient :  $p = \frac{2}{\bar{f}} \left[ 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right]$

relation 2

$$\text{si } \bar{f} = 2 \Rightarrow p = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n}$$

Remarques à propos de la relation 2

Déroulement d'une réaction de polycondensation :



Représentation schématique de l'évolution d'une réaction de polycondensation  
 (1) Avant la polycondensation (mélange de petites molécules bifonctionnelles).  
 (2) et (3) deux stades différents de polycondensation (mélanges de molécules croissantes de tailles diverses).  
 (4) fin de polycondensation (macromolécule unique théoriquement).

$p = 0$	$p = 0,36$	$p = 0,7$	$p = 1$
$\overline{DP}_n = 1$	$\overline{DP}_n = 1,58$	$\overline{DP}_n = 3,33$	$\overline{DP}_n = 30$

Avant la ~~2~~<sup>1</sup>ème étape  
 dernière

$$p = \frac{2[N_0 - N]}{N_0 \bar{f}} = 0,78$$

$$\text{et } \overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = 2,5$$

Dernière étape  $p = 0,89$   $\overline{DP}_n = 9$

En pratique  $N_0$  est très gd  $\Rightarrow p_{\text{max}}$  tend vers 1  
 car  $N_0 \gg N$  et dc  $N_0/N = \overline{DP}_n \rightarrow \infty$ .

cas où  $\bar{f} > 2$ , (toujours fonctions en quantités stœchiométriques)

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot \bar{f}} \quad (\text{relation 1}) \quad \text{et} \quad \overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

EQUATION DE CAROTHERS :

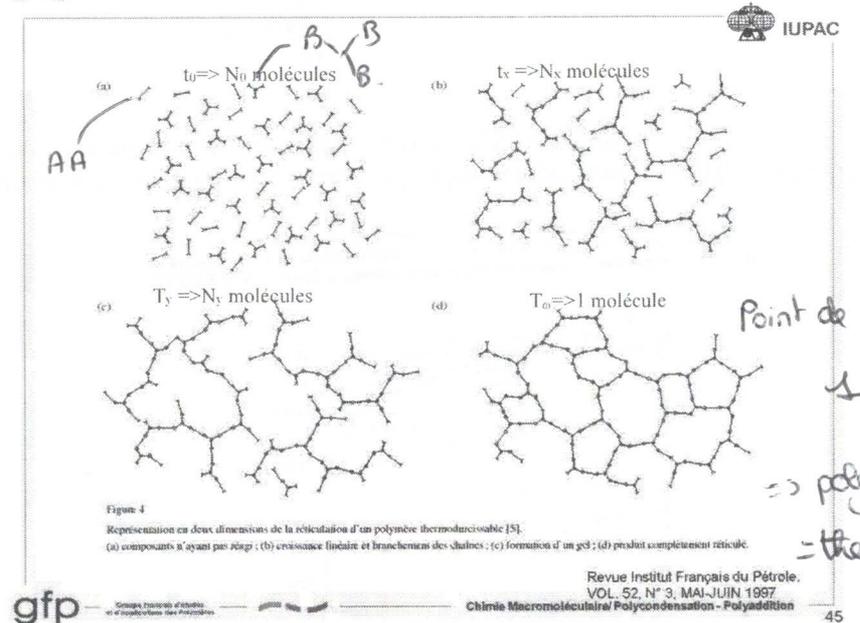
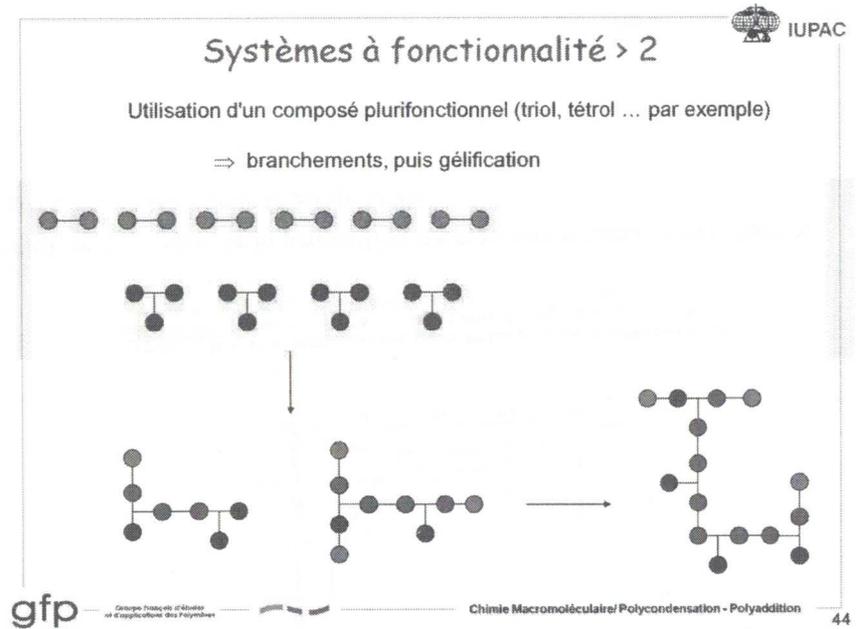
$$\overline{DP}_n = \frac{2}{2 - f p} \quad \text{relation 5}$$

Si on applique la relation 2, aux **mélanges de fonctionnalité**

$$\bar{f} > 2 : \text{lorsque } \overline{DP}_n \rightarrow \infty, \text{ alors } p \rightarrow \frac{2}{\bar{f}} = p_c$$

où  $p_c$  est le degré d'avancement « critique » aussi appelé « **point de gel** » pour lequel on obtient une seule macromolécule réticulée, soit  $\overline{DP}_n \rightarrow \text{infini}$

Le point de gel s'accompagne d'une augmentation critique de la viscosité du mélange, et à sa solidification rapide

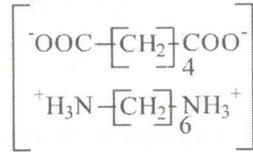


$p_c = 0,83$

=> le système n AB permet de contrôler plus facilement la réaction

Exemple courant: Le nylon 6-6.

On synthétise le sel double à partir du mélange stœchiométrique d'acide adipique et d'HMTA



Le sel est purifié par recristallisation : ainsi la stœchiométrie est strictement respectée

Mise en évidence du non respect de la stœchiométrie :

Application : si on a un excès de monomère B de 1% ; 1% ; 3% et 5%

par rapport à un monomère A, quel est le  $\overline{DP}_n$  limite dans chaque cas ?

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ A} \Leftrightarrow 1001 \text{ B} \\ 1009 \Leftrightarrow 101 \text{ B} \\ 1009 \Leftrightarrow 103 \text{ B} \end{array}$$

$$a) r = \frac{1000}{1001} \Rightarrow \overline{DP}_n = \frac{1+0,999}{1-0,999} = 2001$$

$$b) r = \frac{100}{101} \Rightarrow \overline{DP}_n = 201$$

$$c) r = \frac{100}{103} \Rightarrow \overline{DP}_n = 68$$

$$d) r = \frac{100}{105} \Rightarrow \overline{DP}_n = 41$$

56

=> faible excès de l'un des 2 types de fct fait diminuer sensiblement  $\overline{DP}_n$

TC4 M1 chimie\_2020-2021

## EXERCICE

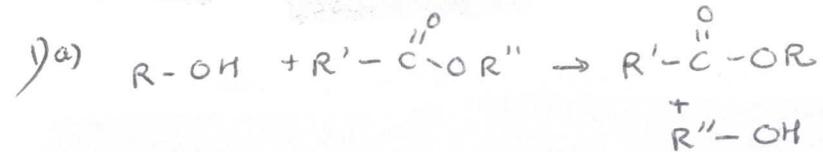
1) Soit le mélange stœchiométrique composé d'éthylène glycol (EG) et de téréphtalate de diméthyle (TDM)

a) écrire la réaction et la formule du polymère obtenu 

b) Calculer  $\overline{DP}_n$  pour les degrés d'avancement  $p = 0.95 ; 0.98 ; 0.99$  et 1



2) Mêmes questions dans le cas où EG est en excès de 1% par rapport à TDM dans le mélange



$$n \text{ AA} + n \text{ BB} \Rightarrow \bar{f} = 2$$

1 mol      1 mol  
2 mol      2 mol  
=> Caractères possible

$$\overline{DP}_n = \frac{2}{2-fp}$$

$$b) \bar{f} = 2 \Rightarrow \overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

p	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_n$
0,95	20	1920
0,98	50	4800
0,99	100	9600
1	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

$$\overline{M}_n = \overline{DP}_n \times \overline{m}_0$$

"96"

2) Excès de R-OH le polymère se termine par 2 fct alcool

$$r = \frac{n_{\text{AA}}}{n_{\text{BB}}} = \frac{100}{101} = 0,99 \Rightarrow \overline{DP}_n = \frac{1+r}{r+1-2pr}$$

p	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_n$
0,95	18	1728
0,98		
0,99		
1		

TC4 M1 chimie\_2020-2021

$$\overline{DP}_n = k't[A]_0 + 1$$

### c) réaction auto-catalysée

Catalyse par les fonctions acides portées par les monomères eux mêmes.

$-d[A]/dt = k[A][A][B] = k[A]^3$  : réaction du troisième ordre (toujours dans le cas de la stœchiométrie)

en intégrant :  $\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$

$$\frac{1}{[A]_0^2(1-p)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$$

$$\text{or } \overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\frac{\overline{DP}_n^2}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$$

$$\overline{DP}_n^2 = 2kt[A]_0^2 + 1$$

ou aussi :  $\overline{DP}_n^2 - 1 = 2kt[A]_0^2$

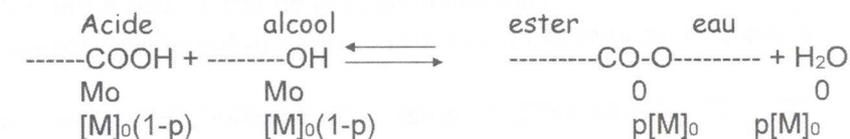
$\Rightarrow \overline{DP}_n^2 = f(t)$  est une droite

$$\overline{DP}_n^2 = Kt + 1 \text{ avec } K = 2k[A_0]^2$$

### Influence de la constante d'équilibre réactionnel

Les réactions de polyamidification ou de polyesterification sont des équilibres.

Soit la réaction :



$[M]_0$  = concentration en COOH et OH initiaux (stœchiométrie)

$p$  = avancement de la réaction à l'équilibre.

En système fermé : (équilibre)

$$K = \frac{[\text{COOR}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{ROH}]} = \frac{(p[M]_0)^2}{M_0^2(1-p)^2} \text{ car } [\text{H}_2\text{O}] = [\text{COOR}]$$

$$K = \frac{p^2}{(1-p)^2}$$

$$p = \frac{(K)^{1/2}}{1+(K)^{1/2}}$$

$$\text{or } \overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\Rightarrow \overline{DP}_n = (K)^{1/2} + 1$$

Le tableau suivant présente les valeurs de  $p$  et  $\overline{DP}_n$  pour différentes valeurs de  $K$

Influence de la concentration en eau sur  $\overline{DP}_n$  dans un système ouvert où l'équilibre est déplacé ( $[M]_0 = 5M$ , en absence de solvant)

K	$\overline{DP}_n = 50$ [H <sub>2</sub> O] mol/L	$\overline{DP}_n = 500$ [H <sub>2</sub> O] mol/L
0.1	$2.04 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
1	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
16	$3.27 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
81	0.166	$1.6 \cdot 10^{-3}$
361	0.735	$7.25 \cdot 10^{-3}$

K = 1 à 10 en PES esterification

K = 100 à 1000 en polyamidification

⇒ la polyamidification est plus facile à réaliser que la polyesterification car elle exige une réduction de [H<sub>2</sub>O] moins poussée.

⇒ Par exemple, pour atteindre un  $\overline{DP}_n$  équivalent, si  $K_{\text{polyamid}}$  est 100 fois plus élevée que  $K_{\text{polyester}}$ , on peut se permettre d'avoir 100 fois plus d'eau dans le milieu, ce qui est beaucoup moins contraignant !