

- Les matières plastiques dans la vie courante
- Historique
- Définitions
- Structure
- Nomenclature

Master 1 , Mention « Chimie »

BCC3/TC4 : chimie organique et macromoléculaire

Cours de chimie macromoléculaire

Première partie :

Introduction

Définitions

Nomenclature

Polymolécularité

Voies de synthèse par polyadditions

Mécanismes

Réactivité

B. Martel (Bâtiment C6, bureau 119)



Année universitaire 2020-2021

Illustrations suivantes d'après* :

*GFP groupe Français d'application et d'études des Polymères
(www.gfp.asso.fr)

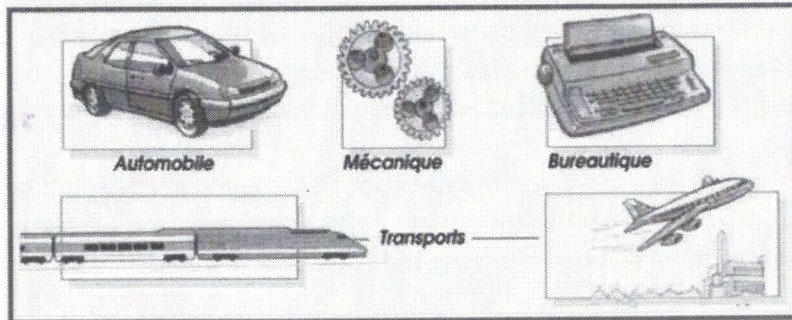
Voies de synthèse par polyadditions

Second : poly par polycond
Partie :

(20 H CM)
TD 10H)

→ Voir TD (demander à envoyer)

Matières plastiques / acier et alliages



Matières Plastiques

- gain de poids
- résistance à la corrosion
- isolation électrique
- tenue à l'usure

Matières plastiques + fibres de verre

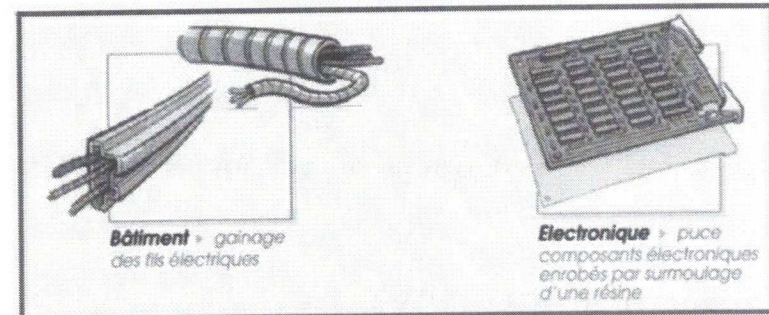


Matières plastiques + bois



Matériaux composites....

matériaux composites : matrice plastique
+ charge ou renfort en carbone
fibre de verre fibre de cellulose



Matières Plastiques : isolation électrique

1974 → 3% de
plastique ds voiture
auj → 20%

carrosserie 50%
habitacle 40%
Moteur 10%

PEEK → résiste à 250°C

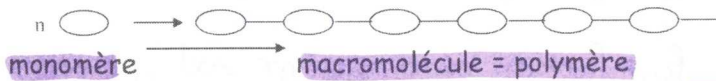
Avant 1^{re} guerre mondiale
isolant = textile

- exp. sport / protection

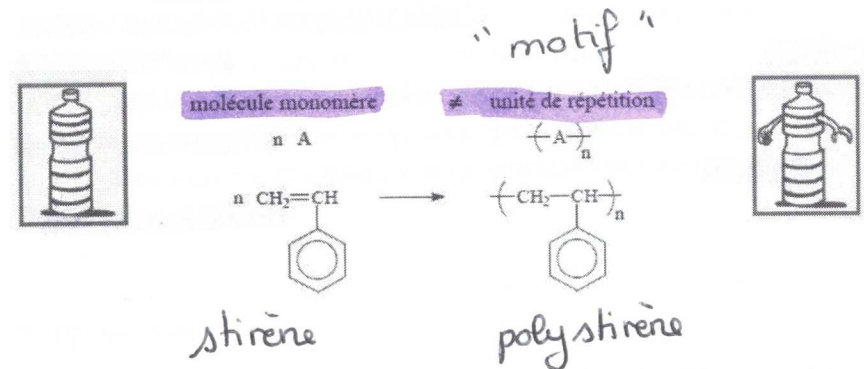
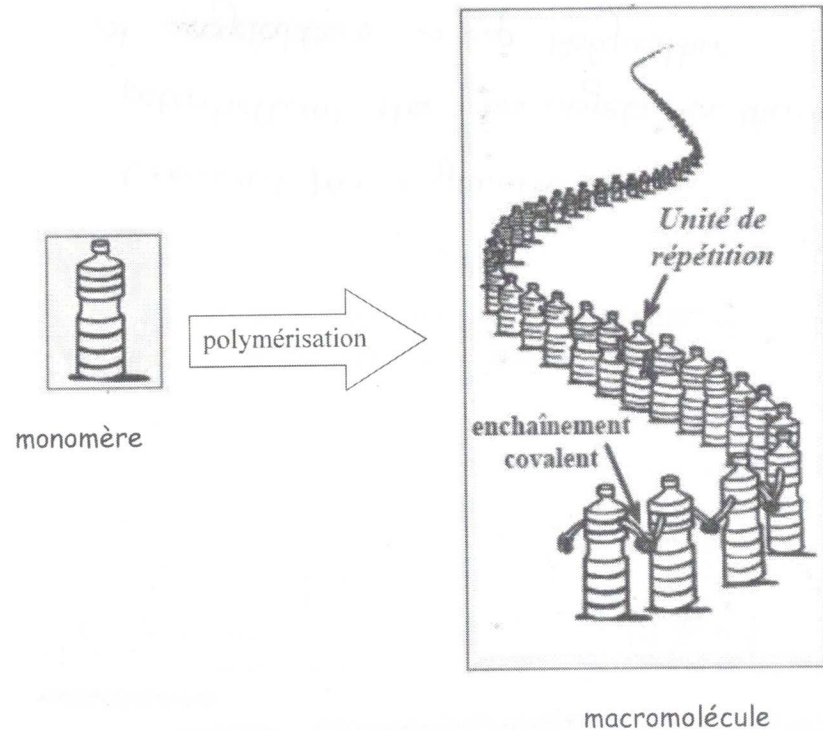
DEFINITIONS

Herman Staudinger (Nobel 1953) de l'école polytechnique de Zurich a découvert et mis en évidence que les **MACROMOLECULES** étaient un *assemblage de petites molécules (les monomères) reliées entre elles par des liaisons covalentes, en formant ainsi de longues chaînes*

POLYMERE

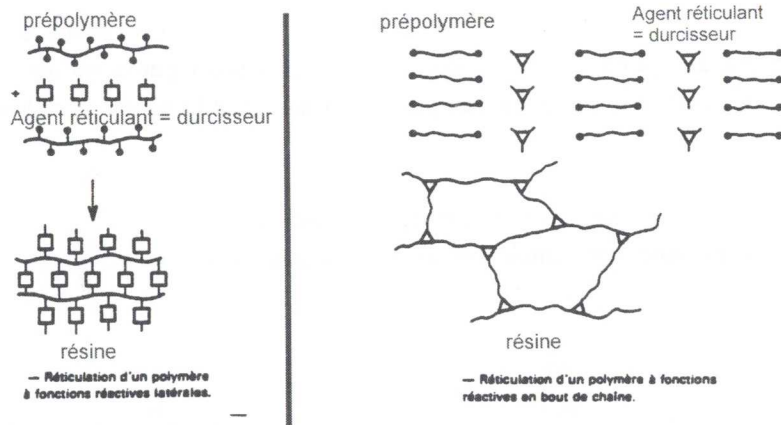


C'est une substance dont la masse est comprise entre **1000g/mol** et plusieurs **10^6 de g/mol** (soit $6.02 \cdot 10^{23}$ macromolécules !), soit un enchaînement de **100 à 10 000 molécules appelées monomères**.



THERMODURCISSABLE

Un thermodurcissable est obtenu à partir d'un mélange constitué de monomères ou d'un PREPOLYMER et d'un AGENT RETICULANT (durcisseur). Le réseau constitué par les macromolécules est dit RETICULE ou TRIDIMENSIONNEL et le matériau est souvent appelé « résine ». La réaction de RETICULATION provoque la formation de liaisons covalentes qui figent définitivement et irréversiblement la forme de l'objet. Ce type de matériau n'est pas recyclable. Un thermodurcissable est INSOLUBLE dans tous les solvants à cause de sa réticulation.



En fait d'où est le réticule : pas même structure 3D,

exp Bakélite

ELASTOMERE

Appelés communément caoutchoucs, ils ont une structure tridimensionnelle obtenue par pontage de macromolécules linéaires par une réaction chimique appelée VULCANISATION (le plus souvent introduction de soufre : 2 % pour un caoutchouc souple, 30% pour un caoutchouc dur). Il s'agit d'une réaction de réticulation, mais nettement moins poussée que dans le cas des thermodurcissables, afin de conserver une mobilité des chaînes qui permet la déformation de l'élastomère soumis à contrainte d'étirement ou de compression, déformation limitée par ces « ponts de réticulation » qui permettent au matériau de retrouver sa taille initiale lors de la suppression de la contrainte (élasticité). La déformabilité des élastomères peut atteindre 600 à 800 % soit 6 à 8 fois leur longueur initiale.

Réticulation du caoutchouc (élastomère) par le soufre :
LA VULCANISATION

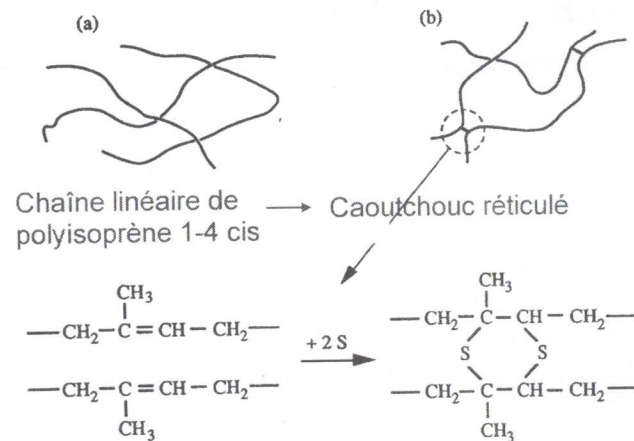
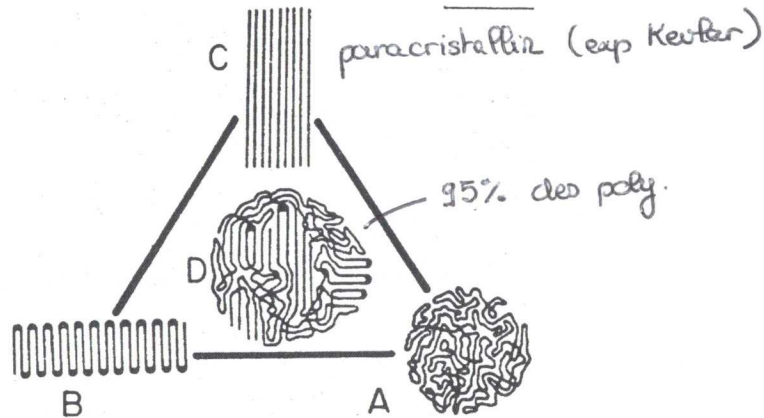


Figure 3-1 : Schéma simplifié de la vulcanisation d'un polyisoprène. Cette opération est obtenue par chauffage du polymère avec 6 à 8 % de soufre ; (a) avant le pontage ; (b) après le pontage.

seve crua → caoutchouc

STRUCTURE AMORPHE/SEMI-CRISTALLINE

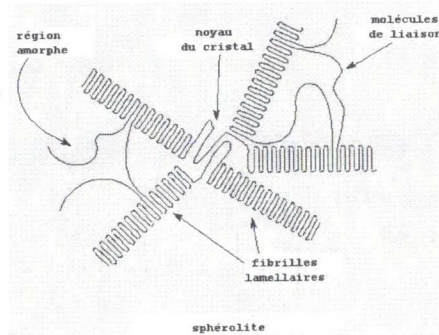


3 états des matériaux polymères

- (A) amorphe ; modèle de la pelote statistique
- (B) et (C) cristallin ; (B) : chaînes repliées ; (C) : chaînes en complète extension
- (D) semi cristallin.

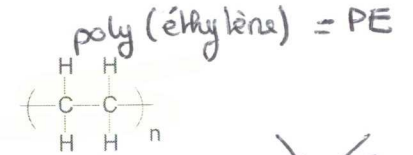
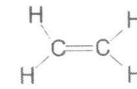
La plupart des matériaux polymères sont semi-cristallins

Les polymères à **tendance amorphe** sont transparents (PMMA, polycarbonates, PS), les plus cristallins sont **opaques** (PE, PVC, PTFE)



NOMENCLATURE

LES POLYOLEFINES (contiennent C, H uniquement)



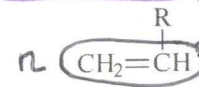
ETHYLENE
motif de répétition $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ et non $[\text{CH}_2]_n$

Autres polyoléfines :

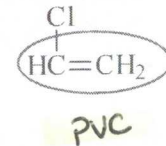
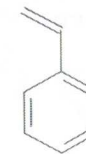
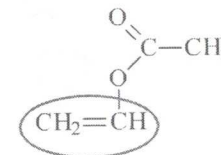
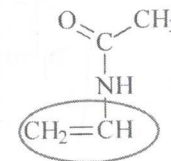
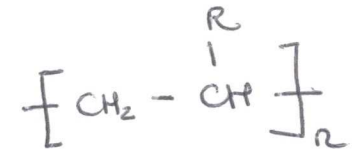


isobutène

LES POLYVINYLIQUES



= groupe vinylique



Recherche nom.

PRINCIPALES FAMILLES DE MATIERES PLASTIQUES

Familles	Principales matières	Abréviations
Polyoléfines	Polyéthylène basse densité Polyéthylène basse densité linéaire Polyéthylène haute densité Polypropylène	PEBD PEBDL PEHD PP
Vinylques	Polychlorure de vinyle Polyacétate de vinyle Copolymère éthylène/acétate de vinyle Polychlorure de vinylidène	PVC PVAC EVA PVDC
Styréniques	Polystyrène standard et choc Polystyrène expansible Copolymère styrène-acrylonitrile Terpolymère acrylonitrile - butadiène - styrène	PS PSE SAN ABS
Polyamides	Polyamides 6, 6-6, 6-10, 11, 12	PA
Polymères fluorés	Polytétrafluoréthylène Polyfluorure de vinylidène Polytrifluorochloréthylène	PTFE PVDF PTFCE
Acryliques	Polyméthacrylate de méthyle	PMMA
Polycarbonates		PC
Polyacétals	Polyoxyméthylène	POM
Polyesters saturés (ou linéaires)	Polyéthylène téréphtalate Polybutylène téréphtalate	PET PBT
Cellulosiques	Acétate de cellulose Acétobutyrate de cellulose	CA CAB
Polymères divers	Polyphénylène oxyde Polyphénylène sulfure Polysulfone Polyéthersulfone	PPO PPS PSU PESU
	* * *	
Phénoplastes Aminoplastes	Formophénoliques Urée-formaldéhyde Mélamine-Formaldéhyde	PF UF MF UP EP PUR PI SI
Polyesters insaturés Polyépoxydes Polyuréthannes * Polyimides Silicones		

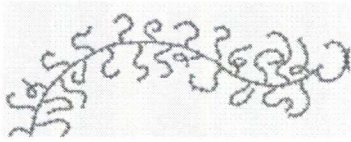
Tableau 1.2 - Désignations de quelques polymères de base.

Structure de l'unité monomère	Désignation IUPAC	Désignation courante	Sigle
	poly(méthylène)	polyéthylène	PE
	poly(1-méthyléthylène)	polypropène	PP
	poly(1-cyanoéthylène)	polyacrylonitrile	PAN
	poly(oxyéthylène oxytéréphtaloyle)	poly(téréphtalate d'éthylène)	PET
	poly(oxméthylène)	polyformaldéhyde	POM
	poly(1-acétoxyéthylène)	poly(acétate de vinyle)	PVAc
	poly(1-hydroxyéthylène)	poly(alcool vinylique)	PVAL
	poly(difluorométhylène)	polytétrafluoroéthylène	PTFE
	poly[imino(1,6-dioxohexaméthylène)imino]hexaméthylène	polyhexaméthylène adipamide	PA-6,6

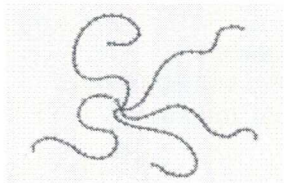
	poly(1-méthylbut-1-énylène)	1,4- cis-polyisoprène	NR
	poly(1,1-diméthyléthylène)	polyisobutène	PIB
	poly(1-vinyléthylène)	1,2-polybutadiène	BR
	poly(buténylène)	1,4-cis-polybutadiène	BR

exemples : PE, PS, PP, PMMA, PVC...

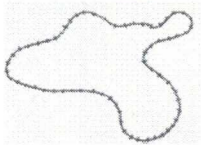
En peigne



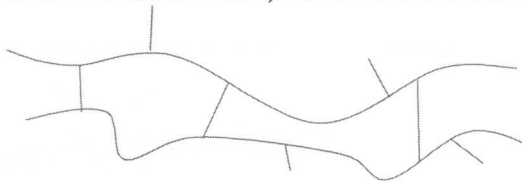
En étoile : Déploiement multidirectionnel à partir d'un « cœur »



Macrocycle



Réticulés (= THERMODURCISSABLES) = structure tridimensionnelle



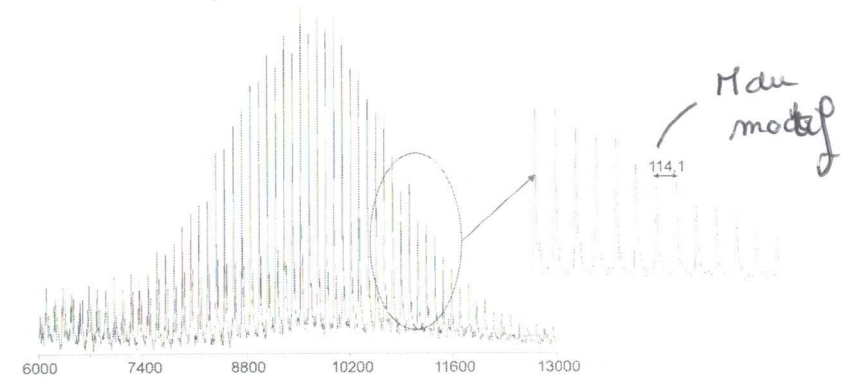
=> pontages par liaisons covalentes entre les chaînes : les bakélites, les résines urée-formol...

LA POLYMOLECULARITE

Distribution des masses molaires (DMM)

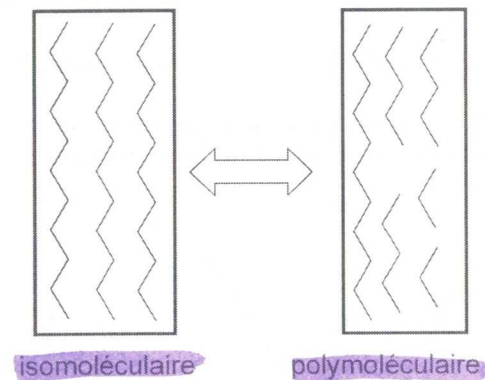
Un échantillon polymère = mélange de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur

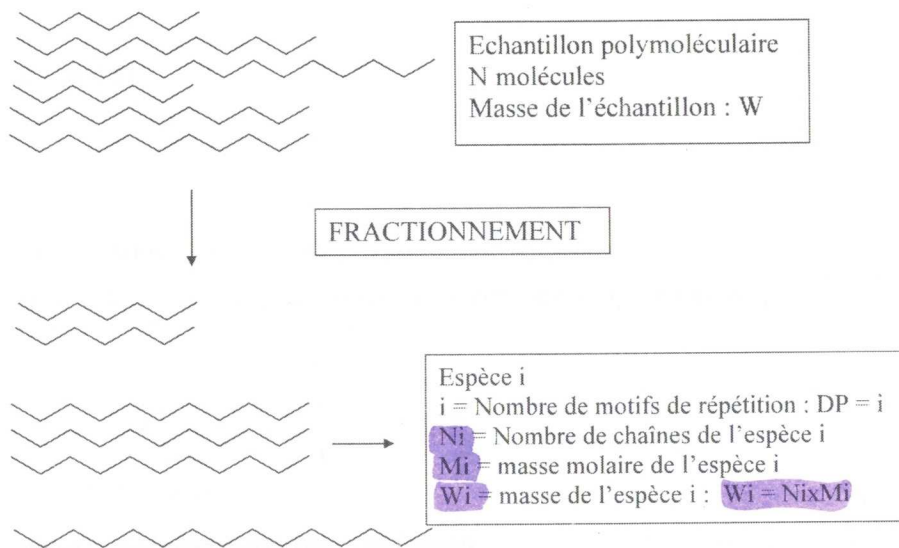
- distribution des longueurs de chaîne et des masses molaires
- masses molaires moyennes



1

Un échantillon de polymère est constitué de N macromolécules de tailles identiques ou variables





CALCUL DES MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE ET EN POIDS

x_i = la fraction en nombre de l'espèce i : $x_i = \frac{N_i}{N}$

W_i = la masse des chaînes de masse molaire M_i est : $W_i = N_i \cdot M_i$

W = la masse totale des chaînes constituant l'échantillon est :

$$W = \sum_i W_i = \sum_i N_i \cdot M_i$$

w_i = la fraction en masse des chaînes de masse molaire M_i est

$$w_i = \frac{W_i}{W} = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot M_i}$$

$\overline{M}_n$ = la moyenne en nombre s'écrit :

$$\overline{M}_n = \sum_i x_i \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$$

$\overline{M}_n$ est la masse de l'échantillon divisée par le nombre de chaînes, elle représente donc la masse moyenne *en nombre* d'une chaîne polymère,

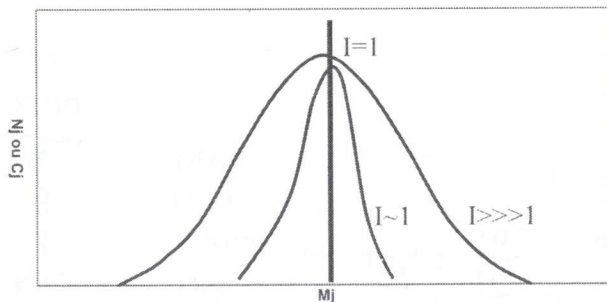
$$\overline{M}_n = \sum_i x_i \cdot M_i = \frac{W}{N} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W \sum_i w_i}{W \sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

$\overline{M}_w$ = la moyenne en poids s'écrit :

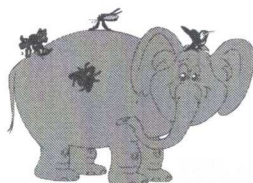
$$\overline{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i}$$

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \frac{N \sum_i x_i \cdot M_i^2}{N \sum_i x_i \cdot M_i} = \frac{\sum_i x_i \cdot M_i^2}{\sum_i x_i \cdot M_i}$$

La moyenne en poids est basée sur le fait qu'une molécule plus grosse représente une proportion supérieure de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une molécule plus petite.



Valeurs moyennes



On considère un éléphant d'Afrique de masse 5 tonnes accompagné de 99 moustiques, de masse 1 mg.
Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse
Votre voiture rentre en collision avec cet ensemble. Quelle sera la moyenne à considérer pour estimer les dommages ?

7

AUTRES GRANDEURS MOYENNES :

$\overline{M}_v$: la Masse Moléculaire Moyenne en Viscosité : Il existe une relation entre la viscosité et la taille de la macromolécule : la viscosimétrie permet donc de mesurer la masse molaire d'un polymère

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_j N_j M_j^{(1+a)}}{\sum_j N_j M_j} \right)^{1/a}$$

a (ou $\overline{\alpha}$) : coefficient de l'équation de Mark-Houwink : $[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a$



η élevée



η faible

viscosité capillaire

↓
regardez ce que c'est

$\overline{M}_z$: masse moléculaire moyenne d'ordre 3

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_j N_j \cdot M_j^3}{\sum_j N_j \cdot M_j^2}$$

MECANISME DES POLYMERISATIONS RADICALES :

REACTIONS EN CHAÎNE

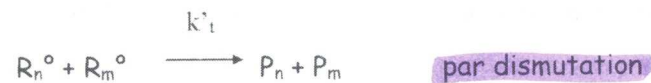
Amorçage :



Propagation :



Terminaison



Transfert (parasite)



Où X = monomère, solvant, amorceur et polymère

LA POLYMERISATION RADICALE

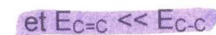
Réaction dite « en chaîne » : AMORÇAGE PROPAGATION TERMINAISON

MONOMERES : vinyliques, acryliques, diènes et molécules cycliques.

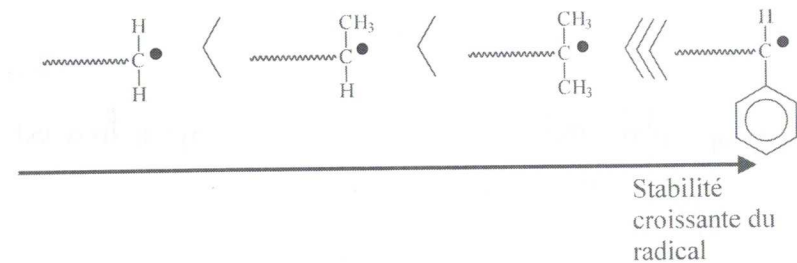
Création des CENTRES ACTIFS par RUPTURE HOMOLYTIQUE qui se fait sur les liaisons covalentes les moins énergétiques



- Electronégativité des éléments de la liaison :



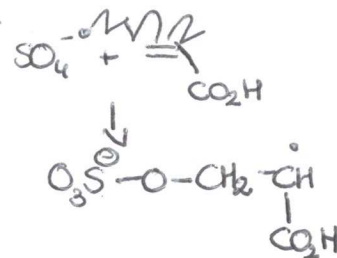
- Stabilisation élevée du radical résultant par effet inductif donneur, ou par effet mésomère +I et +M



Systèmes REDOX : amorçage de polymérisations en milieux aqueux

Type	T°	solvant
Redox	ambiante	eau
Azoïque/péroxyde	50-60°C	organique

pour les monomères solubles dans l'eau.

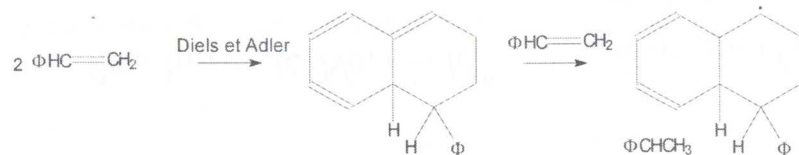


sur le méthacrylate de méthyle : (juste en chauffant)

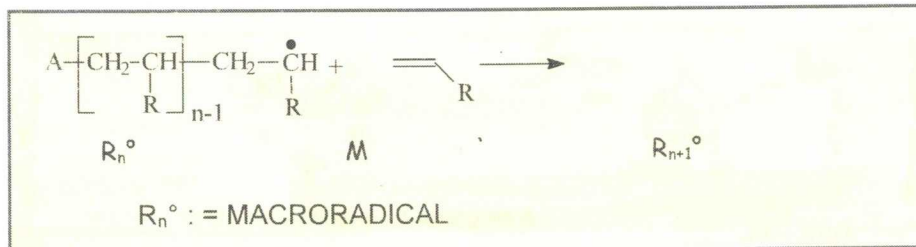
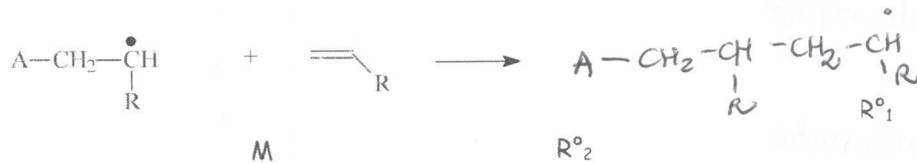
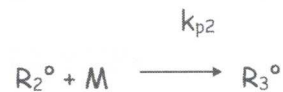
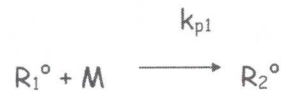
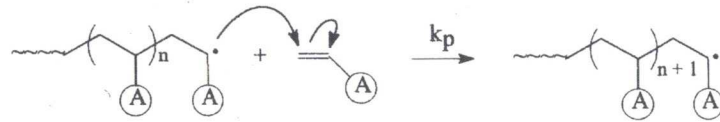
$$2x \quad \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \xrightarrow{\Delta} \cdot\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$$
 L'poly pas énorme ms suffisante

Amorçage thermique

réaction de cyclo-addition à partir du styrène



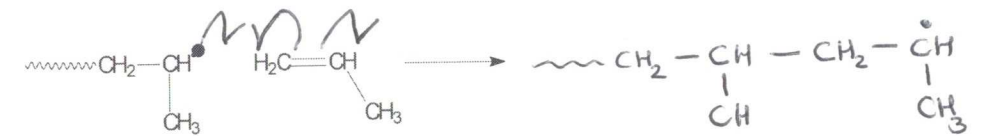
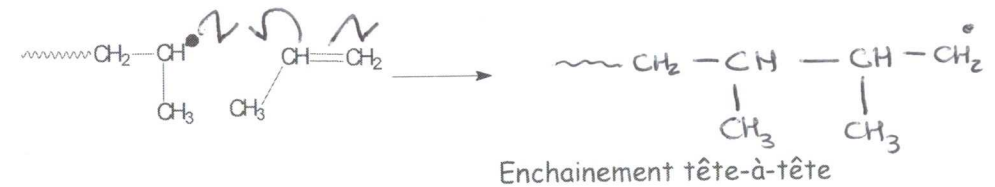
3.2 LA PROPAGATION



*Modèle d'écriture universel à respecter !

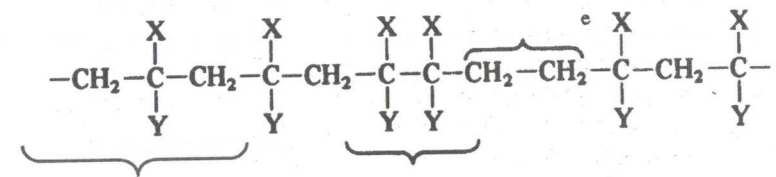
REGIOSELECTIVITE DE LA PROPAGATION : Enchaînement tête-à-tête et tête-à-queue :

Ex : propagation du propylène :



Enchaînement tête-à-queue
+ *majo car @ substitué => @ stable*

Cas d'une polymérisation non régiosélective : + encombrement stérique

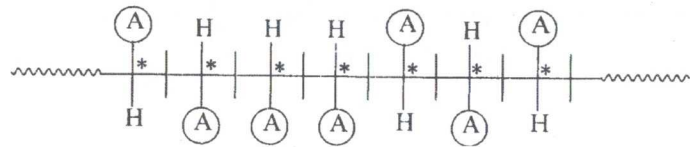


=> Par défaut : on représentera l'enchaînement Tête-à-queue

Cas particuliers PVC. -> mélange.

Polymère atactique :

Lorsque la polymérisation n'est pas stéréospécifique, le polymère est dit **atactique** : succession au hasard de triades iso-syndio-hétérotactiques



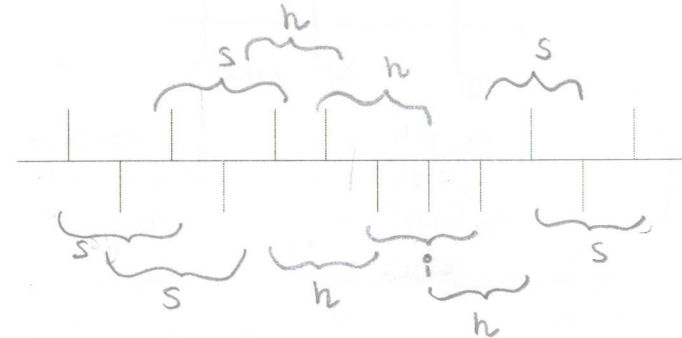
Dans le désordre configurationnel total (hasard),

- 25% des triades sont isotactiques
- 25% des triades sont syndiotactiques
- 50% des triades sont hétérotactiques

De il suffit que le tx des triades iso ou syndio st $\neq$ de 25% pr que cela denote une tendance à la stéréorégulation du processus de polymérisation

Rem: polym : atactique ms triade hétérotactiq

Définir les *taux de tacticité* de la séquence suivante :

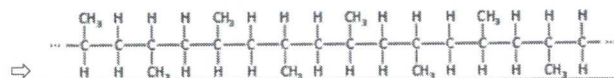


10	Triades sont présentes sur ce fragment de chaîne	
5	syndiotactiques	50%
4	hétérotactiques	40%
1	isotactique	10%

Ce polymère est donc majoritairement : **syndio**tactique

Tendance syndiotactique $\Rightarrow$ la réaction est partiellement stéréorégulée.

raison : encombrement stérique

[illegible]

Three chemical structures of 1,1,1-trimethyl-4,4,4-triphenylbutane are shown, illustrating different conformations of the phenyl rings. Each structure consists of a central butane chain with three methyl groups on one end and three phenyl rings on the other. The phenyl rings are shown in various orientations, some with wedged bonds and some with dashed bonds, indicating their spatial arrangement.

ataktisch

isotaktisch

syndiotaktisch

⇒ IMPACT DE LA STEREOREGULARITE SUR LES PROPRIETES DU MATERIAU !

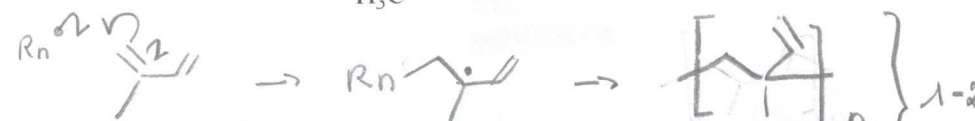
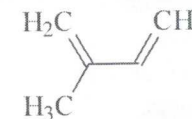
La régiosélectivité : addition 1-4 ou 1-2

mécanisme
concerté

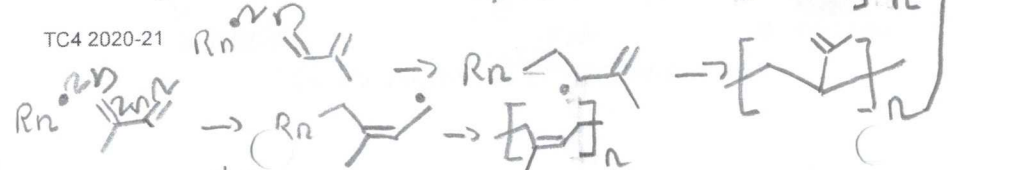
Stéréoisomérisation : Z et E

$$\text{Rn} \cdot + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{Rn}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$$

Application : représentez les différents motifs de répétition que l'on pourrait rencontrer dans le cas d'une polymérisation non régiosélective de l'isoprène :

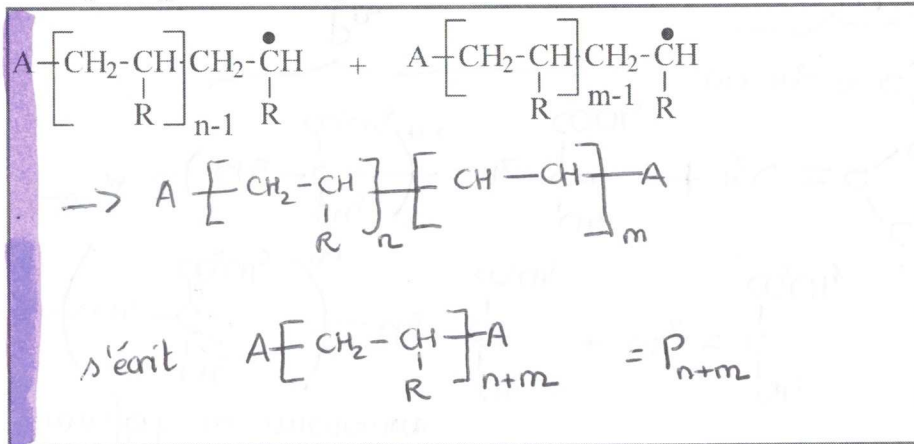
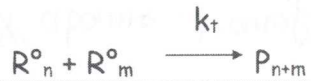


TC4 2020-21

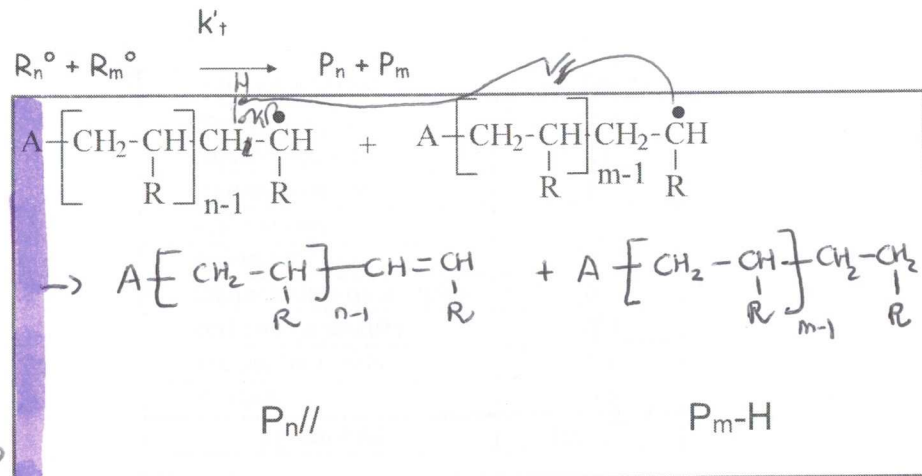


LA TERMINAISON

Par recombinaison



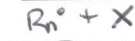
par dismutation



Pas facile

LE TRANSFERT

Définition : transfert des radicaux libres portés par les macroradicaux vers les autres espèces en présence dans le milieu réactionnel : monomère, solvant, amorceur et polymère



k_{fm}



k_{fs}



k_{fa}



k_{fp}



Le centre actif est transféré sur une autre espèce : il n'est pas détruit

Arrêt de la chaîne en croissance : diminution des masses molaires moyennes

- transfert voulu par addition d'un agent de transfert pour baisser les MM

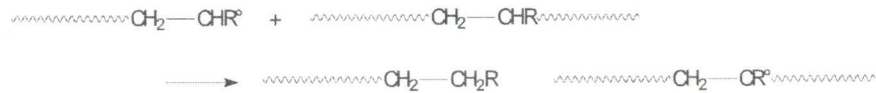
* thiols : dodécylthiol $C_{12}H_{25}SH$, acide thioglycolique $HSCH_2COOH$...

* dérivés halogénés : $CHCl_3$, dérivé bromé ...

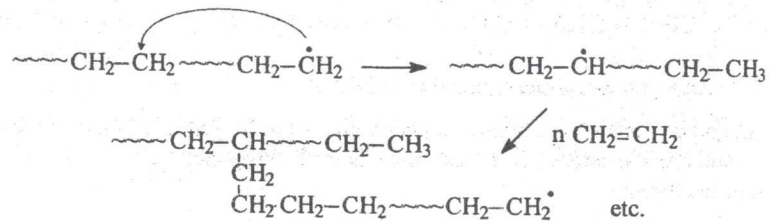
- transfert subi si agent de transfert = composante du système : solvant, monomère, et polymère $\rightarrow$ alors polymère ramifié et MM $\downarrow$: PEbd, PVAc...

Transfert au polymère

Intermoléculaire :



Intramoléculaire :



→ conduit à des ramifications des chaînes.

Transfert aux agents de transfert (thiols)

Composés ajoutés « volontairement » dans le réacteur qui servent à réduire la propagation $\Rightarrow \overline{DP_n}$ diminue

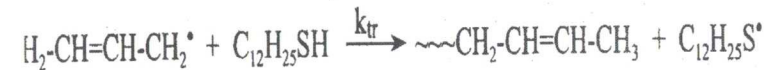


$\text{RS}^\bullet$ est stable et ne réagit pas avec M

Ils sont parfois appelés « régulateurs » de polymérisation.

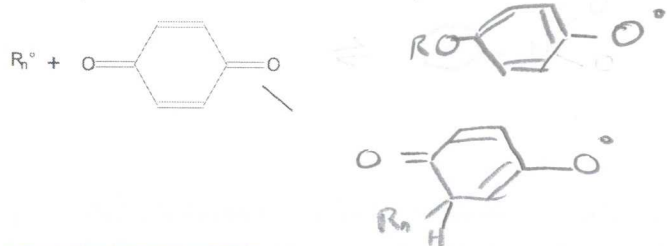
Les + courants sont les mercaptans. On utilise aussi les sulfures, disulfures et halogénures d'alkyles

La limitation du $\overline{DP_n}$ des poly diènes synthétiques est obtenue au moyen de thiols (mercaptans par exemple)



Les inhibiteurs sont utilisés afin d'empêcher la polymérisation : Ils sont ajoutés aux monomères commerciaux en très faible quantités (0.1%). En pratique, si on utilise la solution commerciale telle quelle, il se passe un laps de temps (tps de latence) pendant lequel l'inhibiteur est entièrement consommé, puis la réaction se déroule normalement. On peut aussi purifier le monomère par distillation immédiatement avant son emploi.

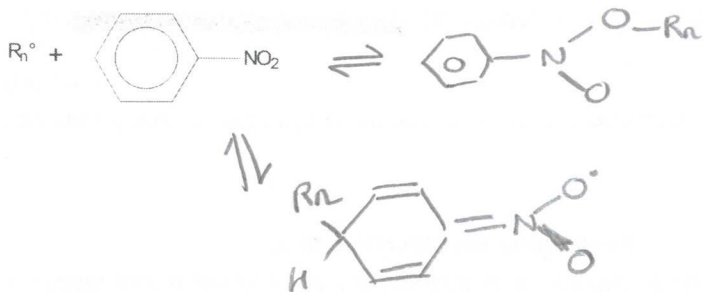
Exemple d'inhibiteur : la Benzoquinone



Les retardateurs ne font que réduire la vitesse de polymérisation en ne consommant qu'une partie des radicaux formés, laissant les autres amorcer la propagation des chaînes. Les retardateurs agissent autant sur les radicaux amorceurs que sur les chaînes polymères en développement.

Les retardateurs sont destinés à ralentir la réaction pour mieux la contrôler.

Exemple de retardateur : le nitrobenzène



Rôle de l'oxygène :

1) Rôle d'inhibiteur de polymérisation

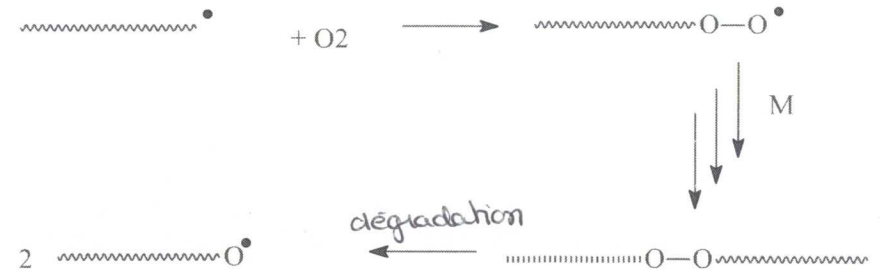
2)



Le radical peroxyde est moins réactif que $R^\bullet$

Dans le cas des (meth)acryliques $\Rightarrow$ pas de réamorçage de la polymérisation $\Rightarrow$ RÔLE D'INHIBITEUR de polymérisation

3) Obtention de peroxydes



conséquence dégradat° du polym (et perte des prop
méca du matériau) + risque d'explosion : react° exo-therm

$\Rightarrow$ LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES SONT MENEES EN ATMOSPHERE INERTE : souvent sous atmosphère d'azote, (N_2)

5

APPROCHE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION RADICALEIRE

Amorçage :

$$V_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] = \frac{1}{2} \frac{d[R^\circ]}{dt} \quad \text{étape lente}$$



$$V_a = \frac{d[RM^\circ]}{dt} = k_a[R^\circ][M]$$

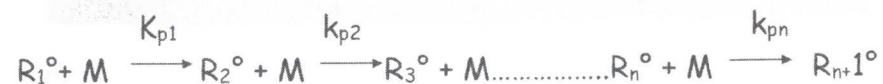
facteur d'efficacité de l'amorceur $0 < f < 1$

$$V_a = \frac{d[RM^\circ]}{dt} = f \cdot V_d = 2f k_d [A] \quad \text{équation 1}$$

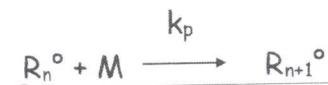
Le facteur 2 est dû au fait que 2 radicaux se forment lors de la décomposition d'une seule molécule d'amorceur A

Propagation :

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

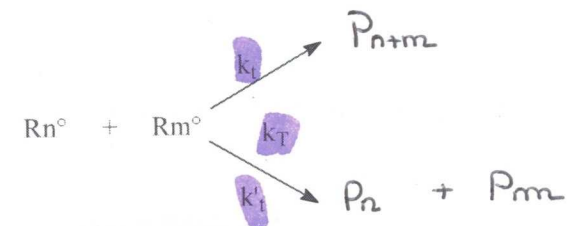


$\Rightarrow k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn} = k_p$ une seule vitesse de propagation



$$V_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M][R_n^\circ]$$

équation 2

Terminaison

La terminaison s'accomplit par la neutralisation de paires de macroradicaux.

$$\frac{d[R_n^\circ]}{dt} = k_t [R_n^\circ]^2 + k_t' [R_n^\circ]^2 = (k_t + k_t') [R_n^\circ]^2$$

$\Rightarrow$ La vitesse de terminaison bimoléculaire s'écrit :

$$V_t = \frac{-d[R_n^\circ]}{dt} = k_T [R_n^\circ]^2 \quad \text{équation 3}$$

- k_T est la moyenne pondérée de k_t et k_t' si les deux modes de terminaison coexistent

c) Calcul de $\overline{DP_n}$

EN ABSENCE DE REACTION DE TRANSFERT :

$$\overline{DP_n} = \frac{-\frac{d[M]}{dt}}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{V_p}{V_T}$$

Terminaison par recombinaison :



La vitesse de terminaison exprimée en fonction de la formation du polymère s'écrit :

$$V_T = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2} k_t [R_n^\circ]^2$$

est non pas en fait de la disparition des radicaux R_n° exprimée ds l'éq 3, équation 7

La différence entre les équations 7 et 3 est que dans 3, V_T

est exprimée en fonction de la consommation de R_n°

$$V_T = \frac{d[M]}{dt}, \text{ alors que 7, exprime } V_T \text{ en fonction de la}$$

$$\text{formation du polymère } V_T = \frac{d[P]}{dt}$$

$$\overline{DP_n} \text{ devient : } \overline{DP_n} = \frac{2k_p[M][R_n^\circ]}{(k_t)[R_n^\circ]^2} \text{ (eq2/eq7)}$$

$$\text{or, } [R_n^\circ] = \left(\frac{2f \cdot k_d \cdot [A]}{k_T} \right)^{1/2} \text{ (eq5), avec } k_T = k_t$$

$$\overline{DP_n} = \frac{2k_p \cdot k_t^{1/2} [M]}{2k_t \cdot (2f \cdot k_d)^{1/2} [A]^{1/2}}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{2k_p[M]}{(2fk_d k_t)^{1/2} [A]^{1/2}}$$

équation 8

Terminaison par dismutation



$$V_T' = \frac{d[P]}{dt} = k'_t [R_n^\circ]^2$$

équation 9

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p[M][R_n^\circ]}{k_t'[R_n^\circ]^2}$$

$$[R_n^\circ] = \left(\frac{2f.k_d.[A]}{k_t'} \right)^{1/2} \quad (5) \text{ avec } k_t = k_t'$$

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p.k_t'^{1/2}[M]}{k_t'.(2f.k_d)^{1/2}[A]^{1/2}}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p[M]}{(2f.k_d.k_t')^{1/2}[A]^{1/2}}$$

équation 10

EN CAS DE TRANSFERT :

$$\overline{DP}_n = \frac{V_p}{V_t + \sum V_f} \Rightarrow \frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{V_t}{V_p} + \frac{\sum V_f}{V_p}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + \frac{k_{fm}[R^\circ][M]}{k_p[R^\circ][M]} + \frac{k_{fs}[S][R^\circ]}{k_p[R^\circ][M]} + \frac{k_{fa}[A][R^\circ]}{k_p[R^\circ][M]} + \frac{k_{fp}[P][R^\circ]}{k_p[R^\circ][M]}$$

équation 11

$\overline{DP}_0$ est $\overline{DP}_n$ en absence de transfert

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_a \frac{[A]}{[M]} + C_p \frac{[P]}{[M]}$$

équation 12

$$\text{avec } C_x = \frac{k_{fx}}{k_p}$$

où $C_x = C_m, C_s$ et C_a sont les **constantes de transfert**

$C_m \sim 10^{-4}$, $C_a \sim 10^{-2}$ et C_s peut varier de 10^{-6} à 21 (cf application ci dessous)

la réaction de transfert au solvant aura la plus grande influence car $[S]/[M] \gg [A]/[M]$

Ceci signifie que les réactions de transfert induisent une diminution de $\overline{DP}_n$

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

Monomère	$10^4 C_{trm}$
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)

d) Longueur moyenne de chaîne cinétique λ

Définition : C'est le nombre d'unités monomères consommées par unité de monomère activée par amorçage

Ou aussi : nombre moyen d'unités monomères présentes dans un macroradical (ne pas confondre avec DP_n !)



$$\lambda = \frac{\text{vitesse} \sim \text{de} \sim \text{consommation} \sim \text{du} \sim \text{monomère}}{\text{vitesse} \sim \text{d' amorçage}}$$

$$\lambda = \frac{\text{vitesse} \sim \text{de} \sim \text{polymerisation}}{\text{vitesse} \sim \text{d' amorçage}} = \frac{V_p}{V_a} = \frac{V_p}{V_i} \quad (\text{EQS})$$

SANS TRANSFERT :

$$\lambda = \frac{V_p}{V_a} = \frac{k_p [M] [R^\circ]}{2f \cdot k_d [A]} = \frac{V_p}{V_i} \quad (V_a = V_i \text{ (EQS)})$$

$$V_t = \frac{d[P]}{dt} = 2k_t [R_n^\circ]^2 \quad (\text{eq3}) \quad \text{et} \quad [R_n^\circ] = \left(\frac{2f \cdot k_d [A]}{k_t} \right)^{1/2}$$

(eq5)

$$\lambda = \frac{k_p [M]}{(2f \cdot k_d \cdot k_t)^{1/2} [A]^{1/2}}$$

équation 13

Où $k_t = x \cdot k_i + (100-x) \cdot k'_i$

Où x = pourcentage de chaînes qui subissent une terminaison par recombinaison

- si recombinaison, $k'_i = 0$ (pas de dismutation)



$$\overline{DP_n} = 2\lambda$$

$$\overline{DP_n} = \frac{2k_p [M]}{(2f \cdot k_d \cdot k_t)^{1/2} [A]^{1/2}}$$

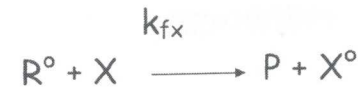
- si dismutation, $k_i = 0$ (pas de recombinaison)



$$\overline{DP_n} = \lambda$$

$$\overline{DP_n} = \frac{k_p [M]}{(2f \cdot k_d \cdot k'_t)^{1/2} [A]^{1/2}}$$

SI TRANSFERT :



Si recombinaison a dismutation

$$\overline{DP_n} = (1-x)\lambda$$

ou x = fraction de chaînes polym. obtenues par recombinaison

$$\lambda = \frac{V_p}{V_a} = \frac{k_p [M] [R^\circ]}{2f \cdot k_d [A] + \sum k_{fx} [R^\circ] [X]} \quad \text{or}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{-d[M]}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{k_p [M] [R^\circ]}{(k_t + 2k'_t) [R^\circ]^2 + \sum k_{fx} [R^\circ] [X]}$$

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

si dismutation : $k_i = 0$

LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE (PRC)

Polymérisation radicalaire « classique »

- étapes d'amorçage, propagation, terminaison simultanées
- la réaction s'arrête par épuisement de M ou A dans le milieu.
- Les conditions sont telles que $V_p > V_t$

$$V_p = k_p[M][R_n^\bullet] > V_t = k_t[R_n^\bullet]^2$$

En PRC :

- réduire la durée de l'amorçage afin que tout l'amorceur réagisse instantanément,
- les chaînes commencent leur croissance dans un court laps de temps.

CEPENDANT : on risque de créer beaucoup de $R_n^\bullet$ dans le milieu

$$\Rightarrow V_p > V_t$$

$\Rightarrow$ chaînes très courtes

$\Rightarrow$ arrêt prématuré de la polymérisation (par recombinaisons + dismutation)

En PRC, on va faire en sorte que :

- La durée d'amorçage soit courte par rapport à la propagation
- Que les réactions de terminaison soient minimisées

$\Rightarrow$ On va générer des chaînes 10^{-2} - 10^{-3} M dans un court laps de temps, et en même temps on va maintenir $[R_n^\bullet]$ à 10^{-8} M

Comment limiter les réactions de terminaison?

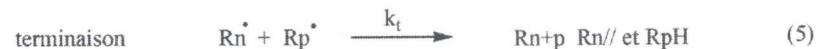
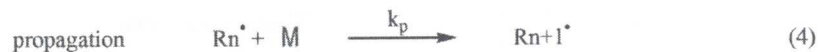
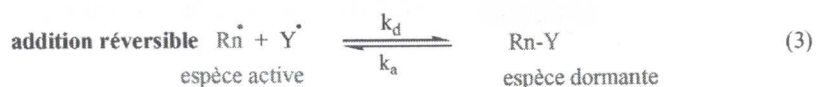
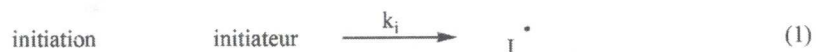


La propagation est un processus n'impliquant qu'un seul radical ($v_p \sim [R_n^\bullet]$)

Les terminaisons sont des processus impliquant 2 radicaux ($v_t \sim [R_n^\bullet]^2$)

Il doit donc être possible de limiter les réactions de terminaison en travaillant avec des concentrations faibles en radicaux.

Polymérisation radicalaire contrôlée



Condition pour que le système soit contrôlé: $k_i \sim k_p, k_d \gg k_a$

Que dire de $Y^\bullet$

- il doit s'additionner sur les radicaux actifs $R_n^\bullet$
- il ne doit pas disparaître dans des réactions parasites telles que addition sur le monomère ou dimérisation : il doit être inactif face aux espèces non radicalaires et à lui-même

$Y^\bullet$ est un radical persistant.

L'effet radical persistant



A $t=0$, présence des radicaux $R^\bullet$ et de $Y^\bullet$ dans les mêmes proportions $\Rightarrow$ formation des composés $R-Y$ et $R-R$.

A $t+dt$, il y a plus de radicaux $Y^\bullet$ que de radicaux $R^\bullet$ (car des radicaux $R^\bullet$ supplémentaires ont été consommés pour former $R-R$) $\Rightarrow$ l'excès de radicaux $Y^\bullet$ tire l'équilibre (1) vers la formation de l'espèce $R-Y$. Tous les radicaux $R^\bullet$ sont consommés par ce biais comme si la réaction (2) n'existait pas.

- Pour qu'il y ait polymérisation, $[R_n^\bullet] < 10^{-8}M \Rightarrow$ il faut choisir une température à laquelle les alkoxyamines passent sous la forme « dormante » ($C < 10^{-3}M$) à la forme « active » $10^{-8}M$

- Les chaînes participent toutes à la polymérisation et elles ont toutes le même rapport de temps d'existence
« active » / « dormante ».

- Pour que les chaînes aient le temps de croître dans un cycle, il faut que la vitesse de décomposition des espèces dormantes soit courte par rapport à la vitesse de croissance des chaînes.

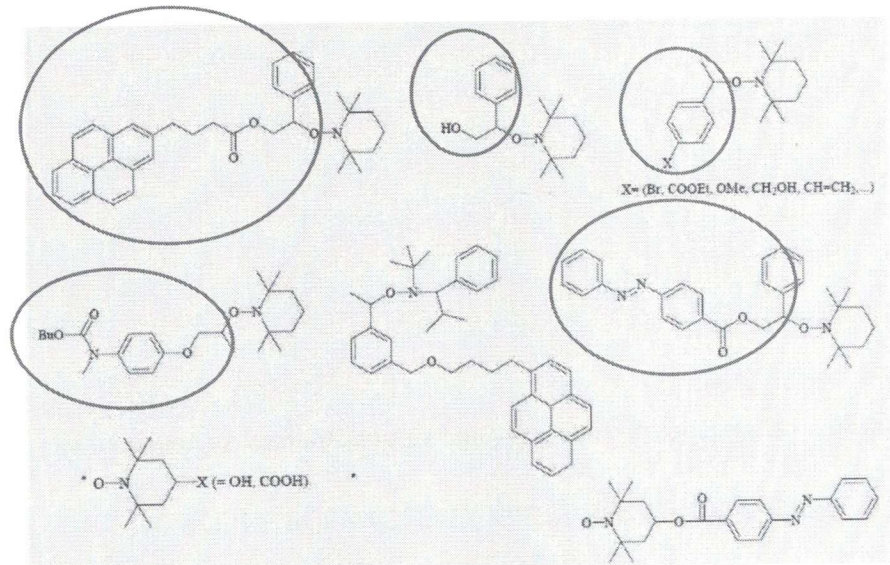
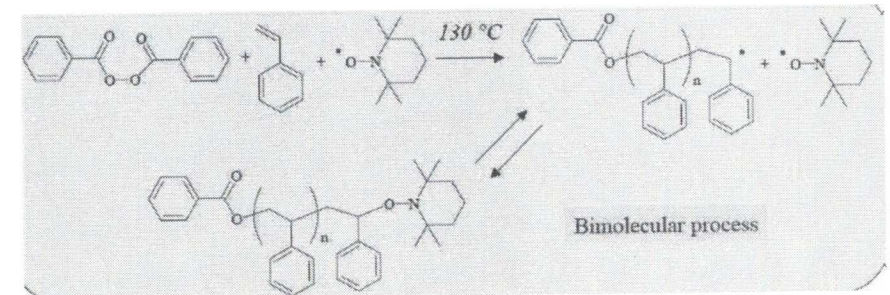
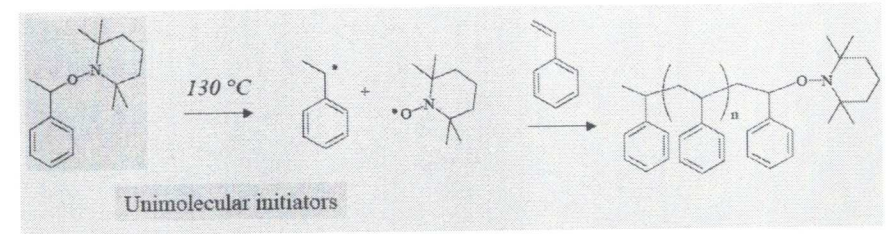
Il faut aussi que la vitesse de capture des radicaux nitroxides par les $R_n^\bullet$ soit supérieure à la recombinaison $\Rightarrow$ pour cela il faut que

Ainsi la $\begin{array}{c} \star \\ \text{O}-\text{N} \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$ >>>>>> $R_n^\bullet$ probabilité de rencontre pour $R_n^\bullet$ vis-à-vis de
 $\begin{array}{c} \star \\ \text{O}-\text{N} \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$ >>>>>>>> à celle vis-à-vis de $R_m^\bullet$
LA POLYMERISATION SE FAIT PAR CYCLES
propagation/désactivation/activation REPETES

Les concentrations typiques sont les suivantes :

Amorceur	$\begin{array}{c} \star \\ \text{O}-\text{N} \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$	monomère
$10^{-2}M$	$10^{-2}M$	8M

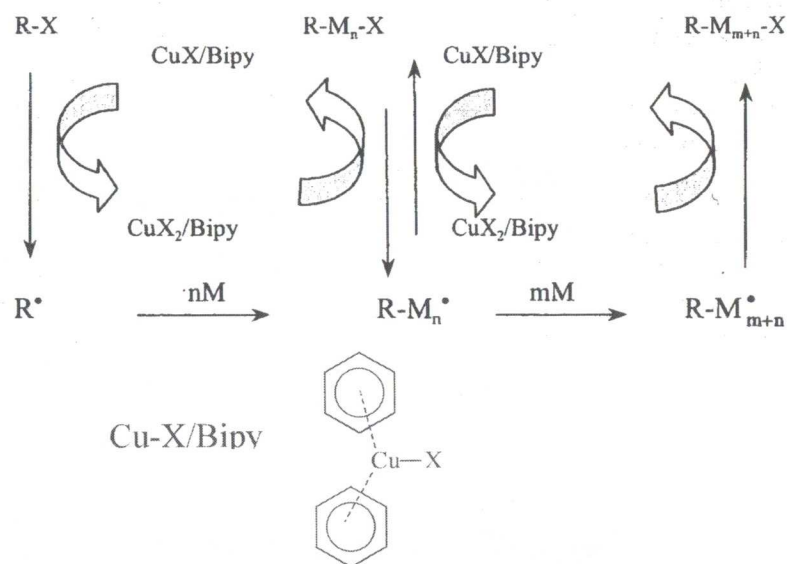
Systèmes mono ou bi moléculaires



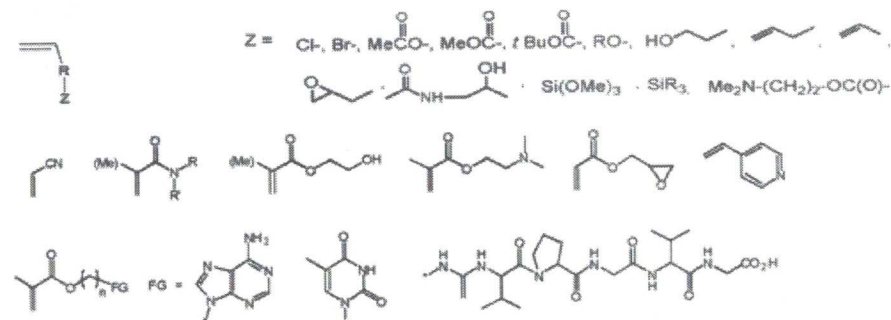
L'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)



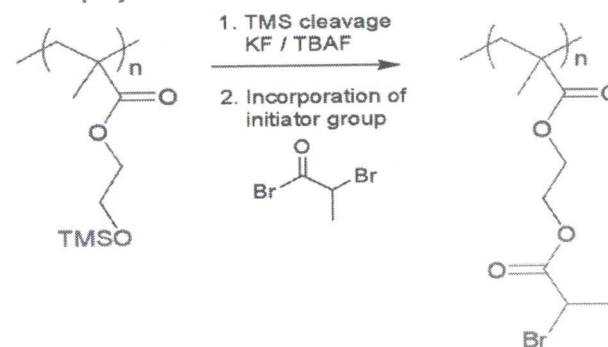
Généralement Mt = Cu
Lx: bipyridine



Direct polymerization of functional monomers



Post-polymerization modification of monomer units



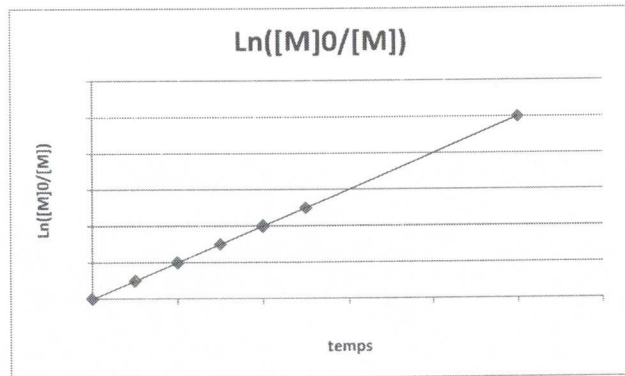
Avantages et limites

Avantages:

- polymère extrêmement fonctionnalisable
- De nombreuses architectures de polymères sont possibles (polymères hyperbranchés)

Limites:

- la polymérisation des monomères non conjugués n'est pas possible car la liaison C-X est trop forte
- la polymérisation des monomères porteurs d'atomes chélatants est mal contrôlée
- la présence de résidus métalliques dans le polymère limite ses applications



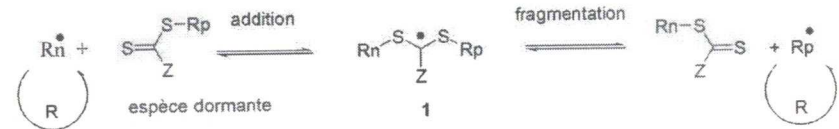
$\ln([M]_0/[M])$ augmente linéairement avec le temps : permet le contrôle de la réaction

Polymérisation radicalaire par addition fragmentation

2 procédés développés indépendamment l'un de l'autre mais basés sur le même mécanisme:

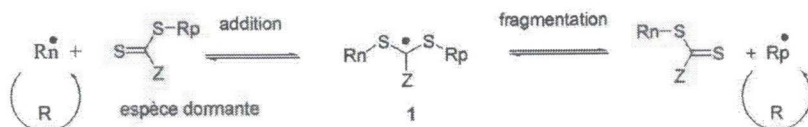
- procédé RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)
- Procédé MADIX (Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)

Mécanisme



RAFT: Z= quelconque
MADIX: Z= OZ'

Comment contrôler la polymérisation des radicaux instables?

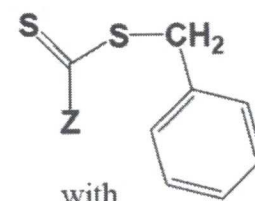


Si R_n et R_p sont instables, **1** ne se fragmentera pas car les radicaux $R_n^\bullet$ et $R_p^\bullet$ sont trop haut en énergie $\Rightarrow$ pas de polymérisation

Idée: jouer sur la nature de Z pour déstabiliser 1

Groupe Z donneur d'électrons, $Z = OR, NR_2$

Impact of Z substituents on reactivity



Styrene monomer

Raft agent	C_{tr} at 80 C
$Z = Ph$	26
$Z = CH_3$	10
$Z = OC_6F_6$	2.3
$Z = OPh$	0.72
$Z = NEt_2$	0.01

Avantages et limites

Avantages:

- contrôle d'un grand nombre de monomères
- polymérisations en solution et en émulsion

Limites:

- la dégradation de la fonction Xa à l'extrémité du polymère finale peut provoquer le dégagement d'une odeur désagréable $\Rightarrow$ on est obligé d'ajouter une étape pour ôter la fonction Xa du polymère
- ce procédé ne permet pas de contrôler la polymérisation des monomères de la famille des méthacrylates

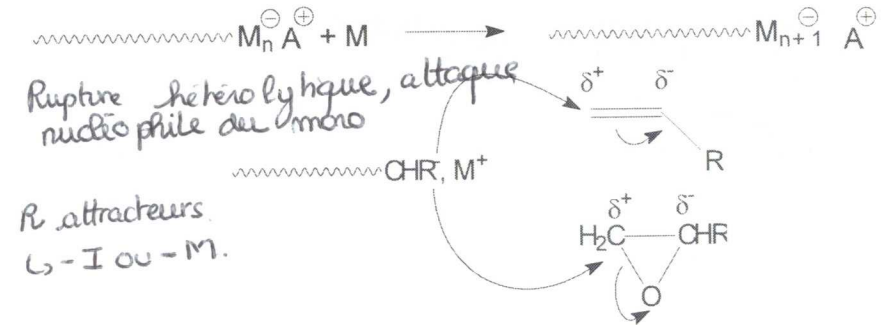
Toutes les chaînes ont un ratio de durée
ACTIVE/DORMANTE équivalent

- la terminaison irréversible est négligeable
- Les réactions de transfert (au polymère, au monomère, à l'amorceur) sont minimisées

=> elles vont toutes s'allonger d'un même nombre de monomères => L'INDICE DE POLYMOLECULARITE SERA TRES PROCHE DE 1

On pourra donc contrôler la composition des copolymères

La polymérisation anionique



La réactivité décroît dans l'ordre suivant pour les monomères vinyliques : $-\text{NO}_2 > -\text{C}=\text{O} > -\text{SO}_2 > -\text{COOR} = -\text{CN} > -\text{C}_6\text{H}_5 = -\text{CH}=\text{CH}_2 \gg \text{CH}_3 > -\text{O}-\text{R}$

CH₃ > -O-R
La réactivité des monomères est donc déterminée par les effets
Autres types de monomères : plans et de résonances.

des époxydes :



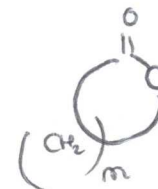
les episulfures :



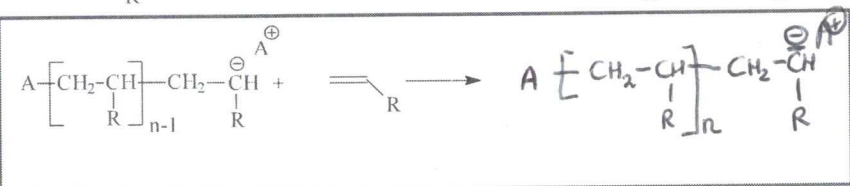
lactames :



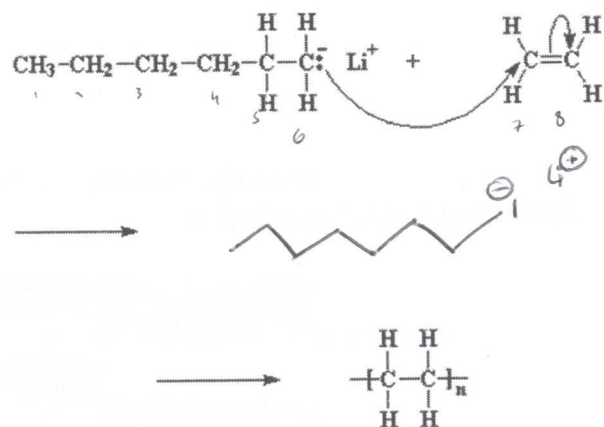
lactones :



Réaction de propagation



ex : polymérisation anionique de l'éthylène par le butanelithium



Réaction de terminaison

En polymérisation ionique, il n'y a pas de réaction de transfert ni de recombinaison ou de terminaison.

=> ttes les chaînes en cours de propagation auront un degré de polymérisation identique, donc un I_p proche de 1.

=> La polymérisation s'arrête lorsque tout le monomère a été consommé. Elle peut redémarrer si on en rajoute, car l'extrémité anionique est toujours présente. On emploie le terme de **POLYMERISATION « VIVANTE »**

Si on ajoute de l'eau ou du méthanol, on « tue » la polymérisation.

Cas de l'eau :



Cas du méthanol :



$\Rightarrow$ d'où les solvants aprotique.

Conditions expérimentales spécifiques relatives à la polymérisation

anionique :

- purifier les réactifs,
- éviter toute trace d'eau
- travailler sous atmosphère inerte

Délicat à mettre en œuvre en industrie : technique mise en œuvre uniquement pour l'obtention de polymères de haute valeur ajoutée.

Résumé des caractéristiques de la polymérisation anionique

C'est une polymérisation dite « vivante »

La Polymolécularité est proche de 1

⇔ La longueur des chaînes est uniforme (car pas de réactions de transfert)

On obtient des homo- ou des co-polymères à structure bien définie : en peigne, en étoile, bouts de chaînes fonctionnalisés. (voir suite du cours)

L'excellente maîtrise de DP_n par cette voie a permis de faire des études des relations structure-propriétés.

Au niveau industriel :

Industriellement, on produit du

- polybutadiène,
- copolymères SIS SBS, ABS
- polyoxirannes
- polylactames (polyamides) polycaprolactame

Réactivité comparée de monomères en mécanisme anionique et cationique :

	Cationique amorceur = I ₂ t=30°C ; svt = dichlorométhane	Anionique amorceur = Napht/Na 25°C svt = THF
	k _p = 350	k _p = 52
	k _p = 5.7	k _p = 210
	k _p = 0.22	k _p = 950

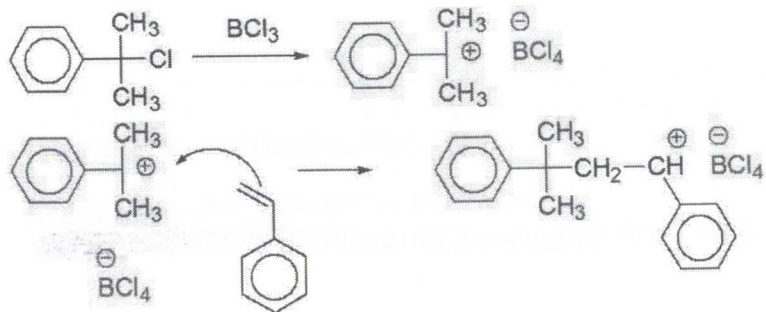
TABLEAU IX

Types de polymérisations subies par différents monomères pouvant donner des polymères.

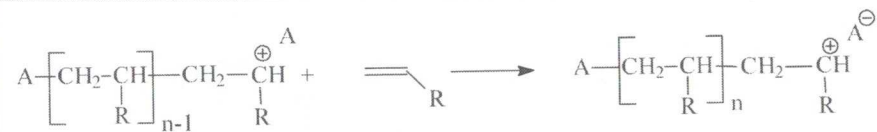
Monomère	Type de polymérisation		
	Radicalaire	Anionique	Cationique
Ethylène	+	+	+
Alkyl-1-oléfines (α-oléfines)	-	-	-
Dialkyl-1,1-oléfines	-	-	+
Diènes-1,3	+	+	+
Styrène, α-méthylstyrène	+	+	+
Oléfines halogénées	+	-	-
Esters vinyliques (CH ₂ =CHOCOR)	+	-	-
Acrylates, méthacrylates	+	+	-
Acrylonitrile, méthacrylonitrile	+	+	-
Acrylamide, méthacrylamide	+	+	-
Ethers vinyliques	-	-	+
N-Vinylcarbazole	+	-	+
N-Vinylpyrrolidone	+	-	+
Aldéhydes	-	+	+



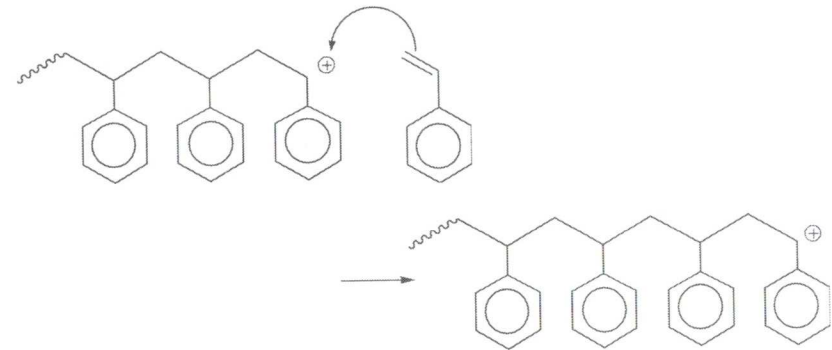
Amorçage par un cocatalyseur générateur de carbocations



Propagation



Exemple du styrène



En raison des réactions de terminaison et de transfert, on ne peut pas dire, à la différence de la polymérisation anionique, que la polymérisation cationique soit « vivante ».

Une autre conséquence est que la polymolécularité sera plus importante.

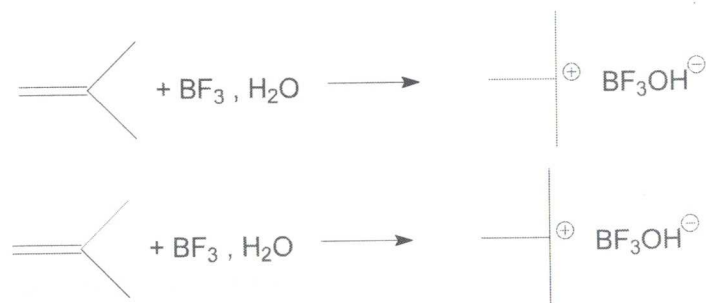
La différence par rapport à la polymérisation radicalaire est qu'il n'y a pas de terminaison par recombinaison.

Exemple : écrire la réaction de polymérisation de l'isobutène amorcée par BF₃OH

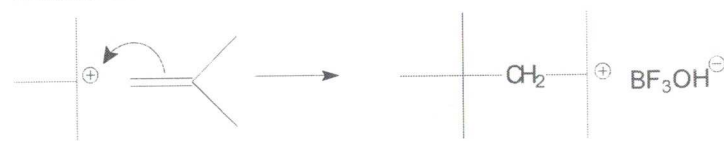
Ecrire les réactions d'amorçage et de propagation

Réponse :

Amorçage

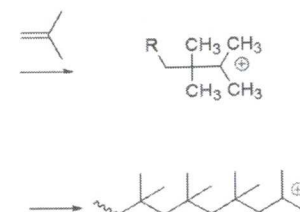


propagation

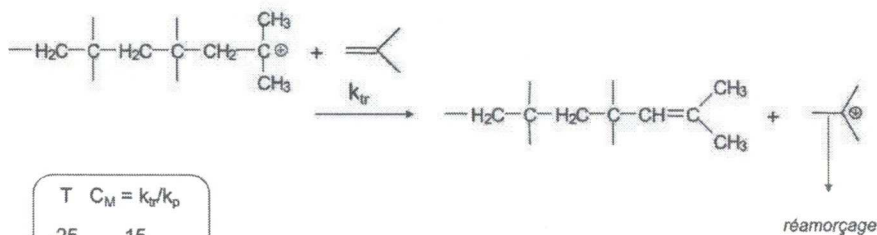


Continuer...

Propagation



Pas de terminaison par recombinaison (couplage) => POLYMERISATION VIVANTE
-> la polymérisation cesse par épuisement du monomère ou par ajout d'un second monomère (obtention de copolymère à blocs)



$$T \quad C_M = k_{tr}/k_p$$

-25	15
-50	3,9

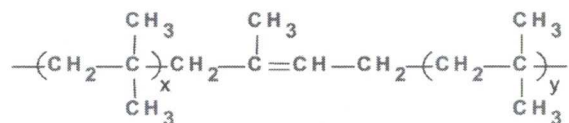
Les réactions de transfert et de terminaison ont des énergies d'activation plus importantes que les réactions de propagation : coefficient de température négatif

=> T diminue, les masses molaires moyennes augmentent

⇒ pour éviter le transfert au monomère qui inhibe la croissance de la chaîne, on est obligé de travailler à très basse température !

Application industrielle : le caoutchouc butyle

Copolymère d'isobutène et d'isoprène



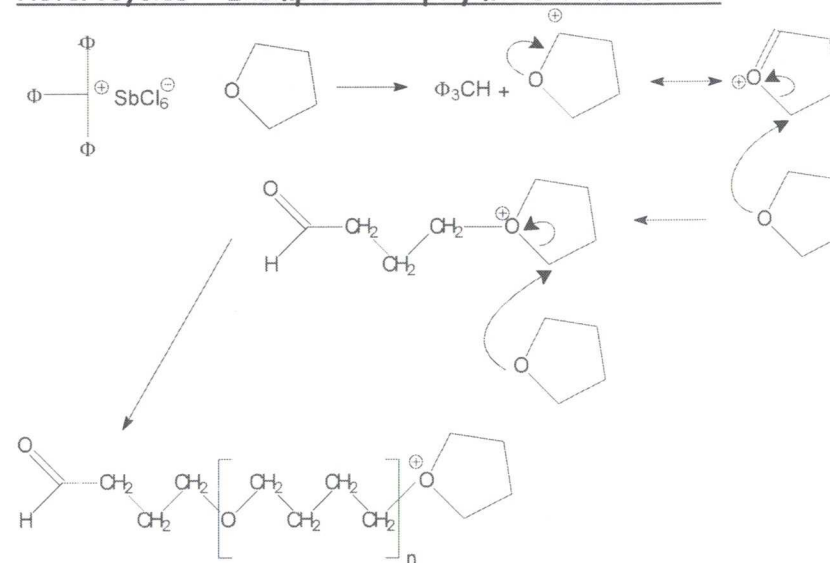
T < -90 °C; solvant halogéné
AlCl₃ (+ traces d'eau)
Polymérisation quasi instantanée
Précipitation du polymère vitreux

Unités isolées d'isoprène
Addition 1,4 (60 % trans ; 40 % cis)

* Doubles liaisons : vulcanisation, halogénéation

* Applications industrielles : élastomère imperméable aux gaz
Chambres à air, Revêtement intérieur des pneus sans chambre

Hétérocycles : Exemple de la polymérisation du THF



« polyTHF » = polyoxytétraméthylène

(exception :) Dans ce cas, il n'y a pas de réaction de transfert ni de terminaison. On a donc un polymère « vivant » .

En dehors du cas précédent, Les meilleurs amorceurs pour la polymérisation des hétérocycles sont les sels d'oxonium ou les sels d'acylium.

LA POLYCONDENSATION

GENERALITES

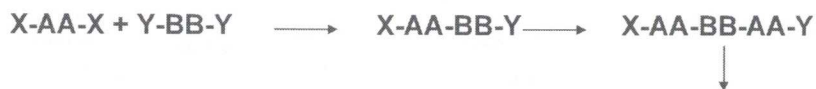
La polycondensation se fait à partir de **monomères difonctionnels de type X-AB-Y** ou avec un mélange de (au moins 2) **monomères difonctionnels différents de type X-AA-X + Y-BB-Y** où X et Y sont des fonctions chimiques réagissant l'une avec l'autre

1) Molécules de type AB



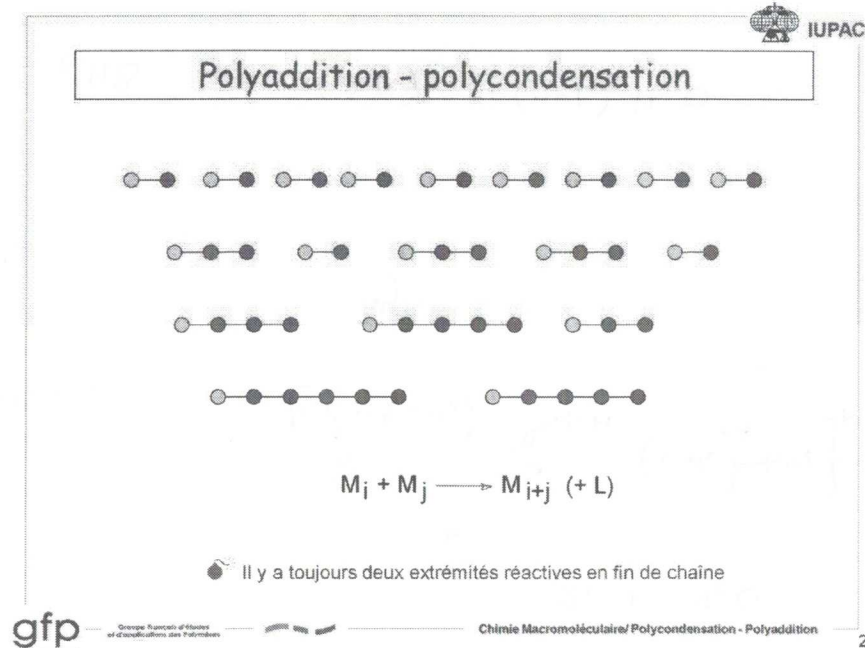
Le motif de répétition est $(AB)_n$ et les extrémités de chaînes sont des fonctions terminales X et Y qui n'ont pas réagi

2) Molécules de type AA et BB



Le motif de répétition est $(AA-BB)_n$ et les extrémités de chaînes sont des fonctions terminales X et Y qui n'ont pas réagi

Exemple du système AB (fonction X et Y représentées par boules bleues clair et foncé)

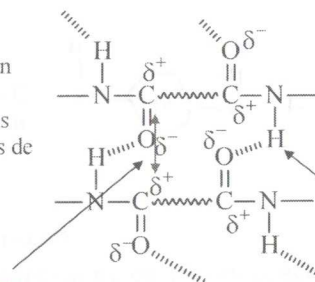


Applications des polyamides : fabrication de fibres textiles + thermoplastiques

Brevet du nylon-6,6 par *américain* Dupont-de-Nemours en 1940
Fabrication des bas nylon + poils de brosse à dents

Les fonctions amides sont très polaires $\Rightarrow$ interactions de Van Der Waals + liaisons H $\Rightarrow$ les nylons sont fortement cristallins et présentent de bonnes propriétés mécaniques

interactions inter-chaînes au sein d'un matériau en polyamide : liaisons hydrogène et forces de Van Der Waals



Forces de keesom

Liaison hydrogène

ARTICLES EN POLYAMIDE

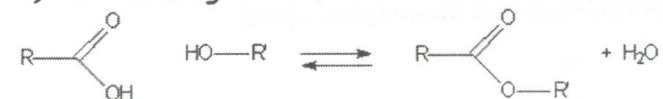


thermoplastique



Obtention des polyesters

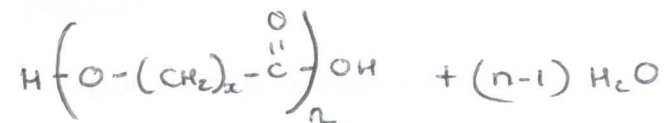
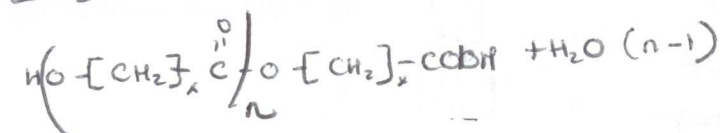
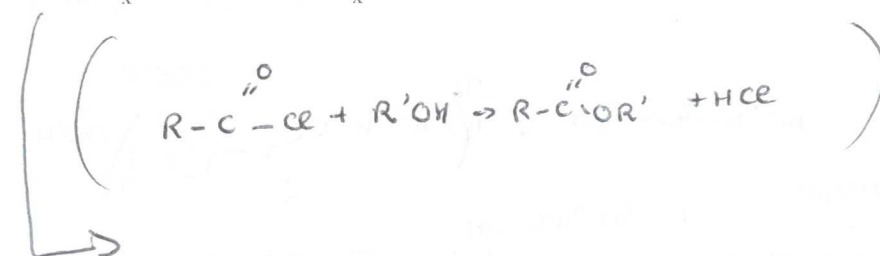
1) Mécanisme général :



Les fonctions X et Y sont un acide et un alcool qui réagissent pour former un ester

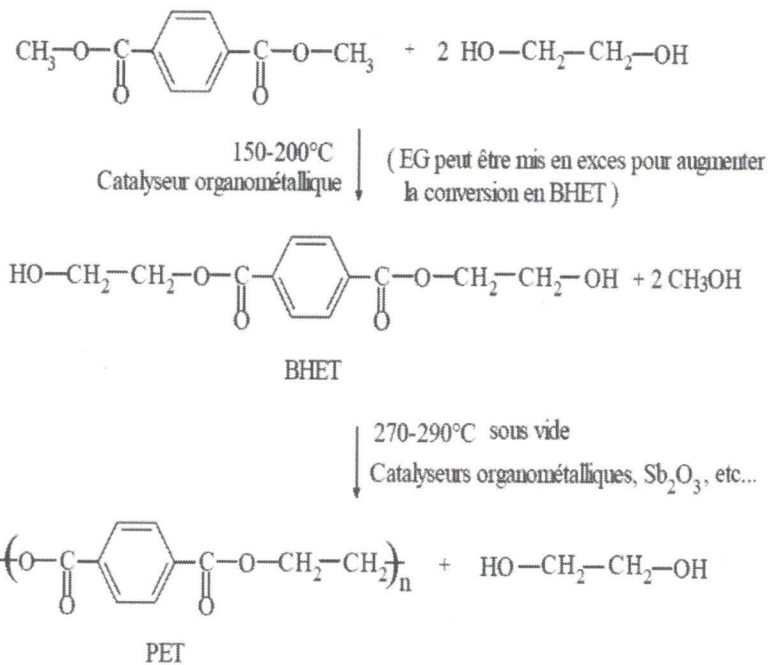
exemple : $n \text{ X-AB-Y}$: (hydroxy-acide)

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



Synthèse industrielle du PET

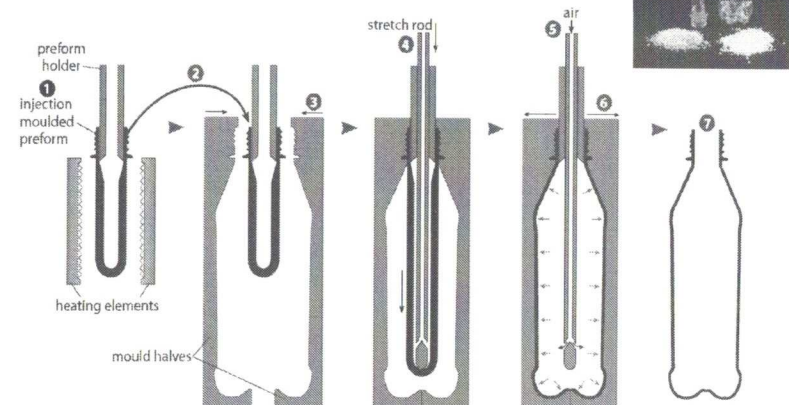
A partir du diméthyl téréphtalate et de l'éthylène glycol



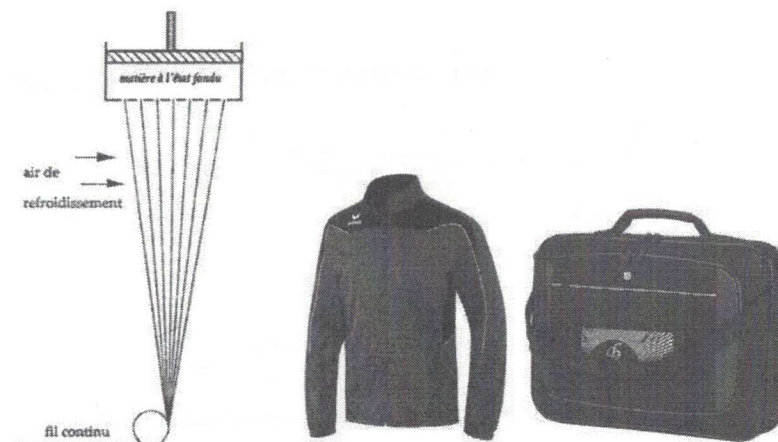
APPLICATIONS DU PET : polymère thermoplastique : mise en forme par moulage à chaud

Exemple : Fabrication de bouteilles

Le soufflage

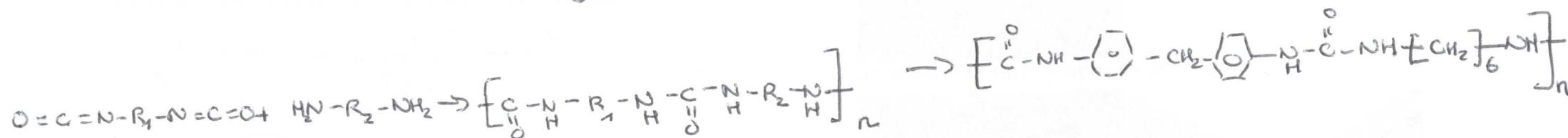
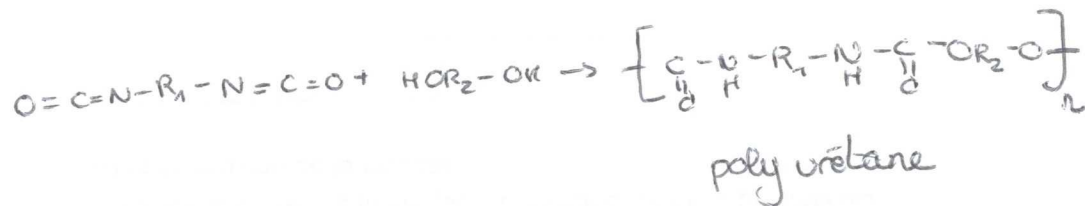
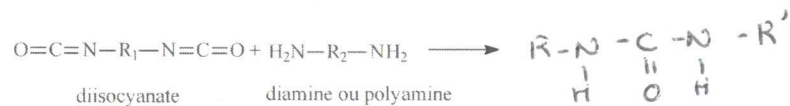
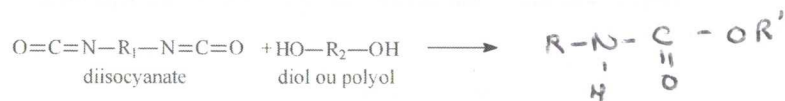
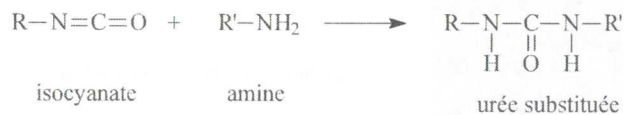
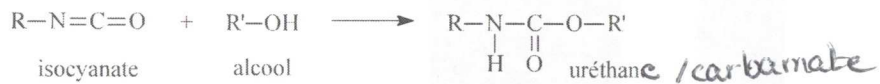


Articles textiles en polyester

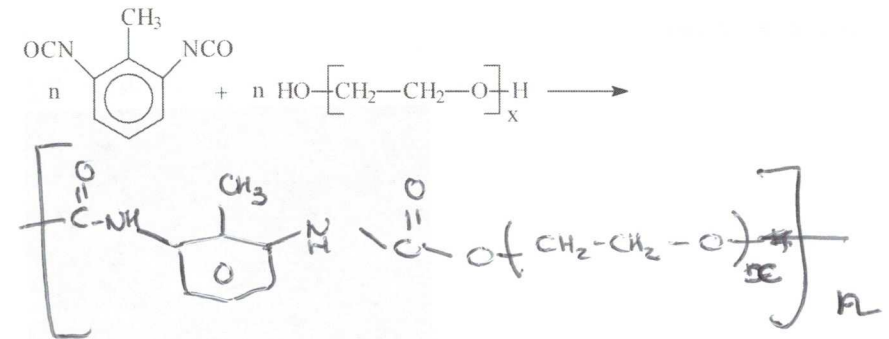


Les polyuréthanes et polyuréthanes-urées

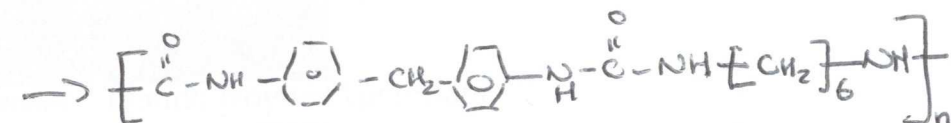
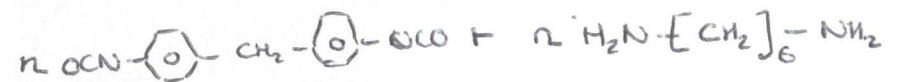
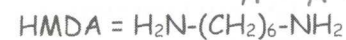
Mécanisme :



pas de produits secondaire! polyurée.



Ecrire la réaction entre le diphenylméthylène diisocyanate (MDI)
et l'hexaméthylène diamine



Exemple : Le lycra® = fibres élastomères

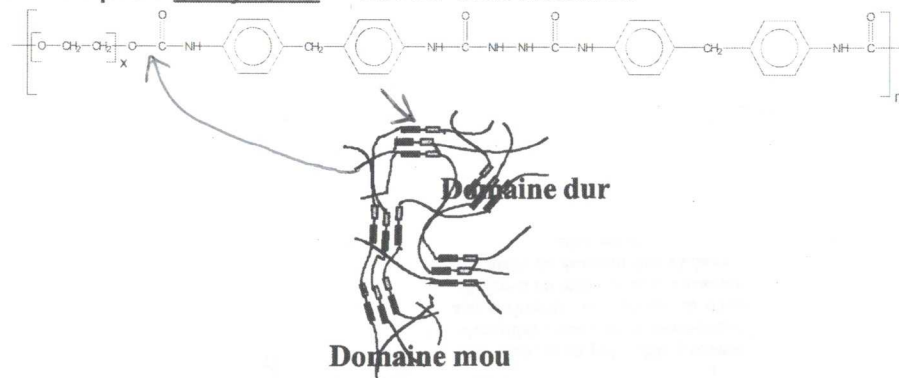
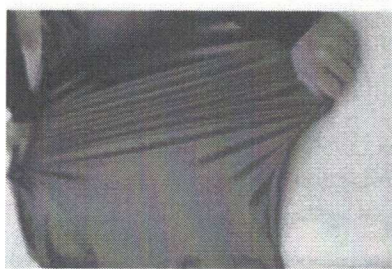
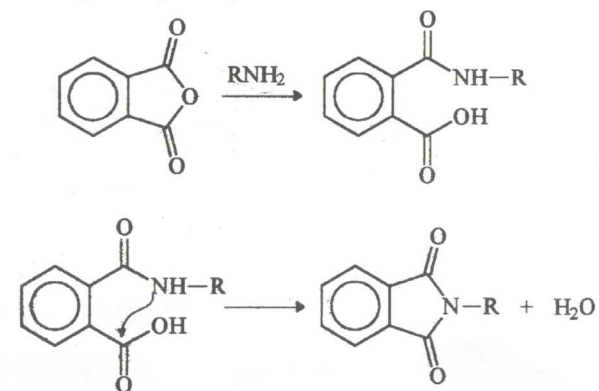


Fig. 6.1 Les polyuréthanes sont formulés de façon à former des chaînes où alternent des segments durs et mous. Ce qui leur donne une grande souplesse.

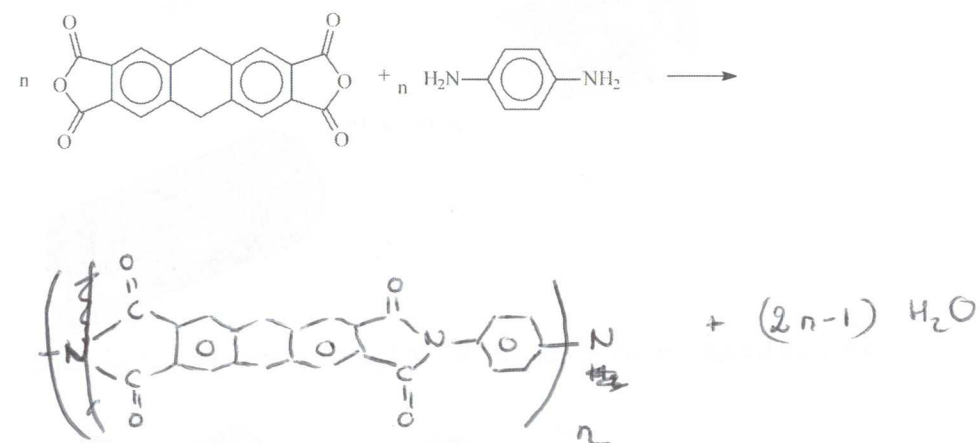


Les polyimides

- à base d'anhydride phthalique :



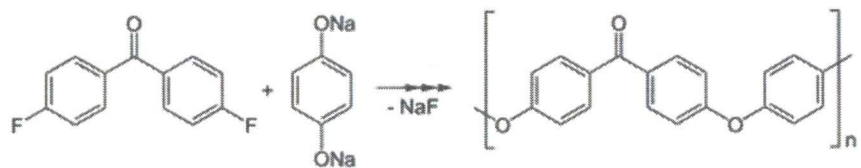
Fonction phthalimide



Famille des polyaryléthercétone : PAEK

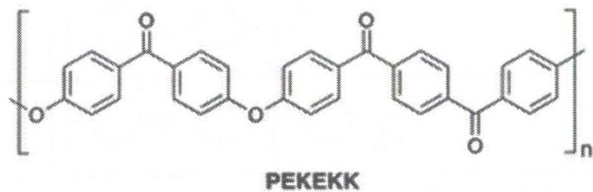
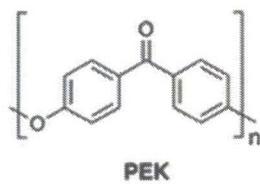
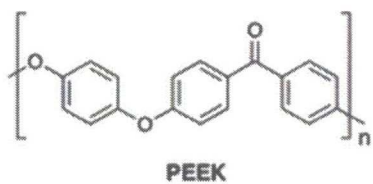
Exemple :

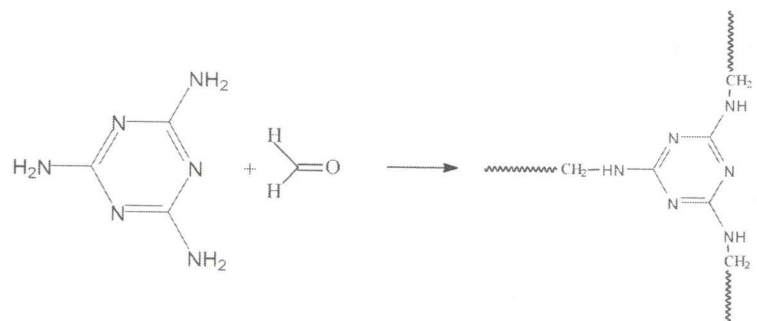
SYNTHÈSE DU PEEK



4,4'-difluorobenzophénone + sodium bis phénolate $\longrightarrow$ ether / cétone / ether
 = POLY(ETHERETHERKETONE) = PEEK

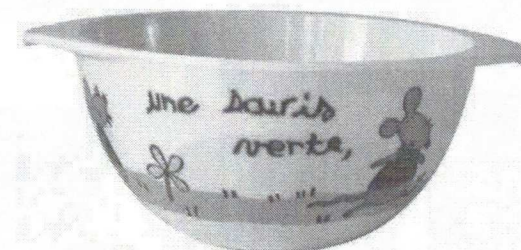
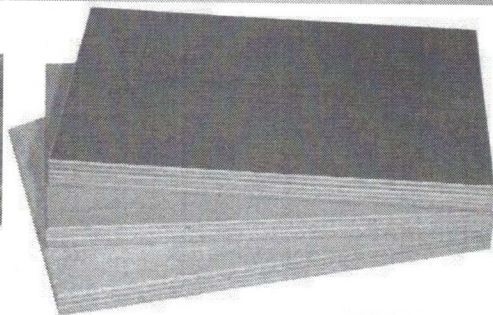
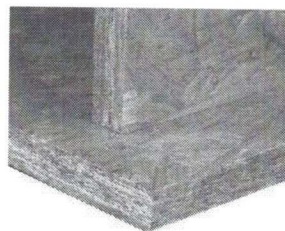
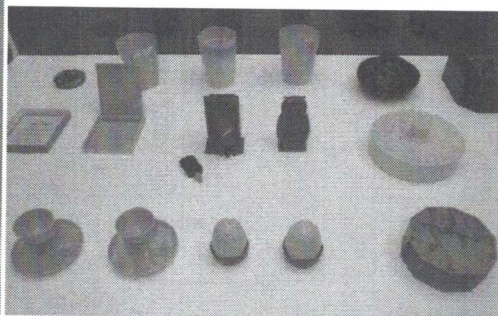
VARIANTES :



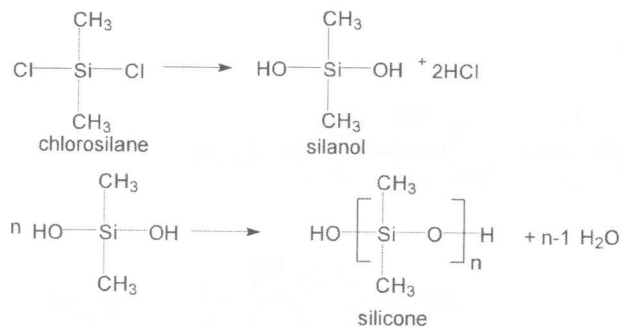


mélamine + formol $\longrightarrow$

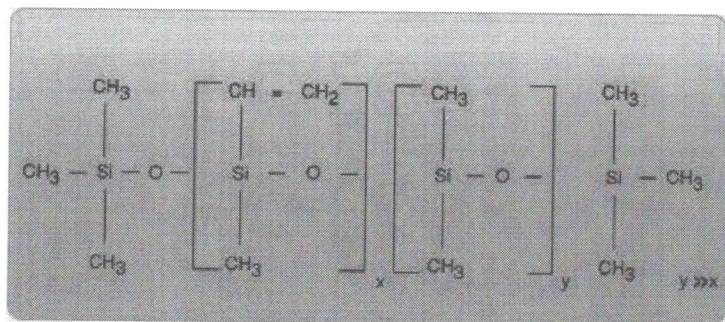
le formica = « mélaminé »



Les silicones



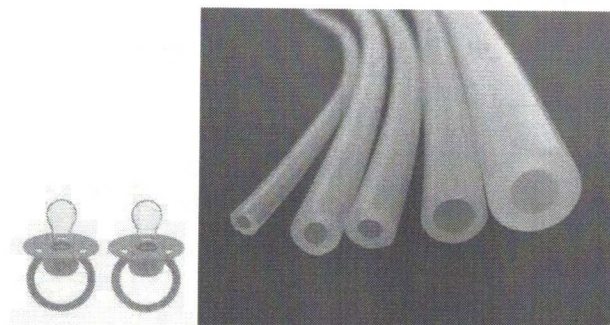
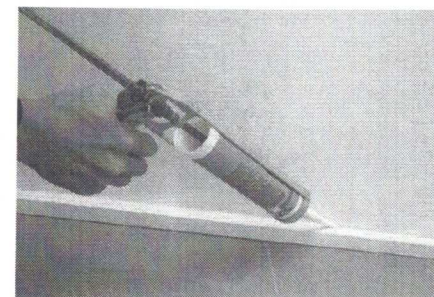
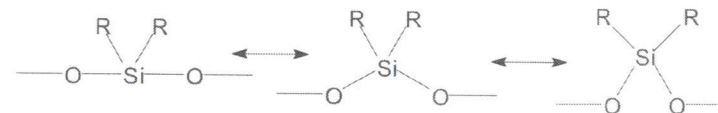
= polydiméthyl siloxane PDMS

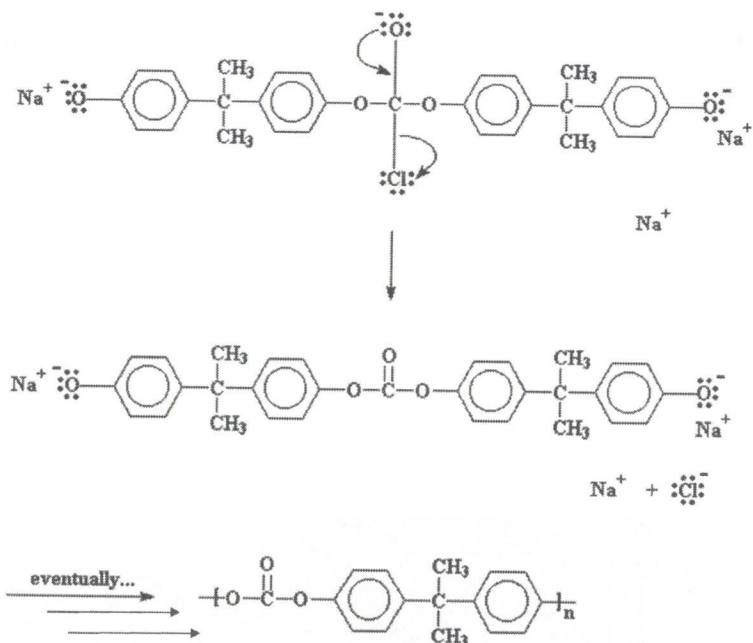


PDMS réticulable => élastomère

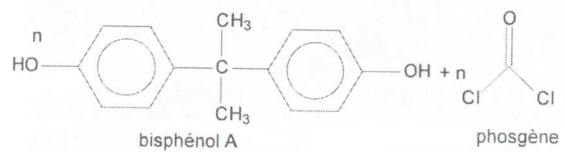
Applications : élastomères et des lubrifiants, joints tuiles résistant à la chaleur sur la navette spatiale, moules à pâtisserie souples, après-shampoings, assouplissants.

L'angle de valence des liaisons Si-O-Si est déformable contrairement à celui d'un carbone d'hybridation sp³ => élastomère

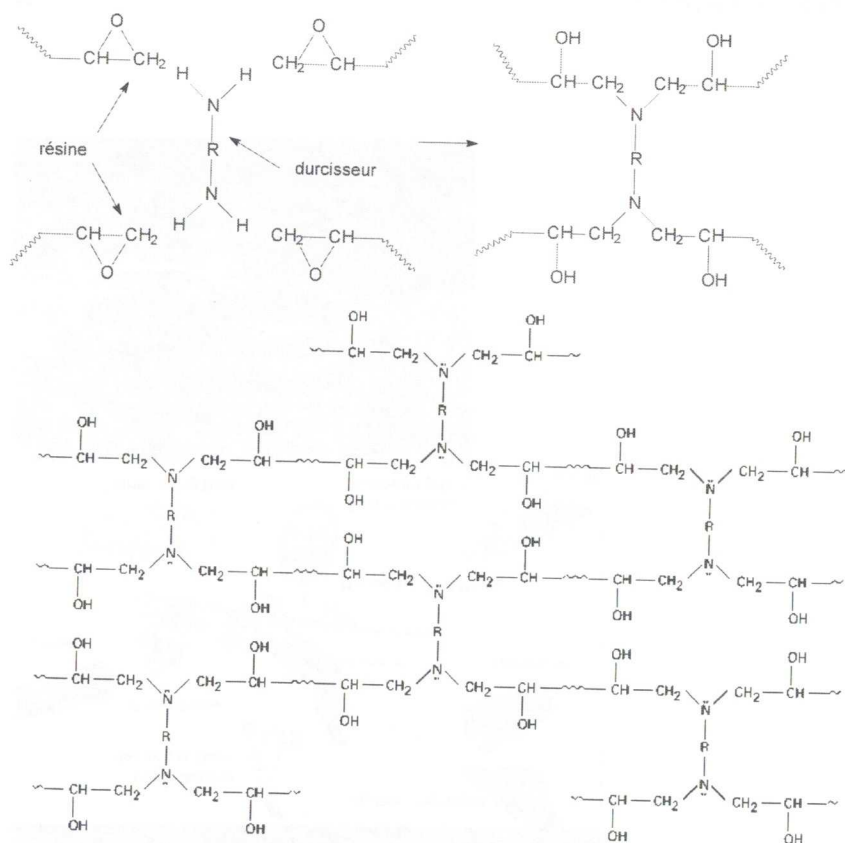




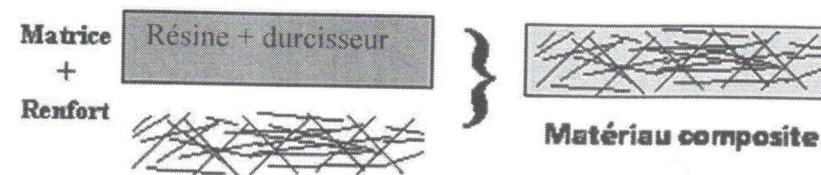
BILAN :



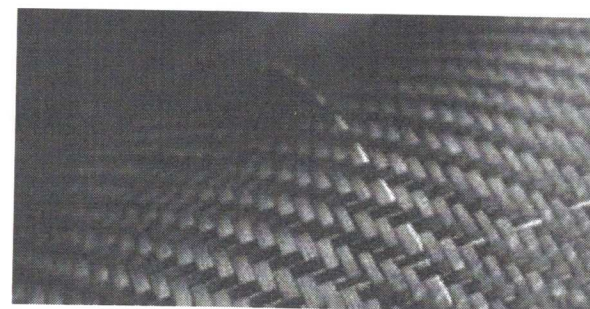
Réaction simplifiée :



APPLICATION DES RESINES EPOXY AUX MATERIAUX COMPOSITES



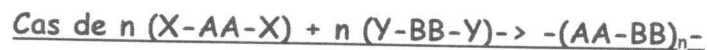
Fibre de verre ou de carbone



⇒ Matériaux légers et très résistants



cadre de vélo, poids < 1 kg !



$n=2$; $DP_n = 4$

$n=3$; $DP_n = 6$

cas général : $X-(AA-BB)_n-Y$

Quand n augmente d'une unité il faut additionner 2 molécules de monomères, ou encore, si $n = 100$, il a fallu enchaîner 200 molécules de monomères ($DP_n = 200$)

gain de 2 unité $\Rightarrow$ 2 monomères incorporés.

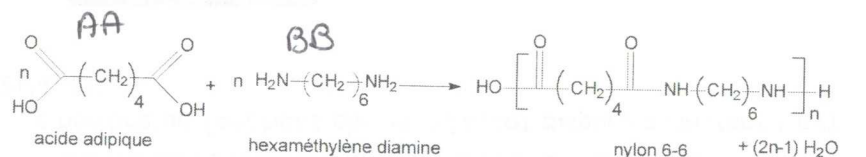
$\overline{DP}_n = 2n$

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_0} \times 2 = \frac{\overline{M}_n}{\frac{m_0}{2}} = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_0}$$

 $\hookrightarrow$ moyenne

où $\overline{M}_0$ est la masse molaire **moyenne** du motif de répétition.

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



$m1 = 146 \text{ g/mol}$

$m2 = 116 \text{ g/mol}$

$\overline{M}_0 = (146 + 116 - 2 \times 18) / 2 = 113 \text{ g/mol}$

2 moléc H₂O de perdues

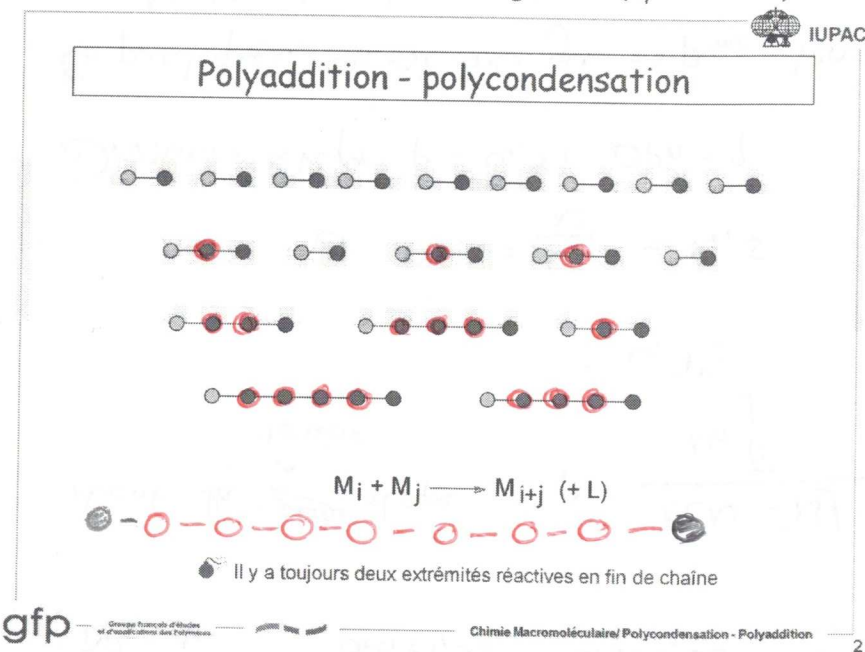
Théorie des Carothers

CONTROLE DES MASSES MOLAIRES EN POLYCONDENSATION

Définition de la fonctionnalité moyenne $\bar{f}$

$$\bar{f} = \frac{\text{nombre de } \sim \text{fonctions}}{\text{nombre de } \sim \text{monomères}}$$

Exemple de mélange de fonctionnalité égale à 2 (système AB) :



Conditions de la validité de ce qui suit : cas de la stœchiométrie entre les **fonctions A et B** (**théorie de Carothers**)

Définition du **degré d'avancement p** d'une réaction de polycondensation

« p » =
$$\frac{\text{nombre de fonctions chimiques ayant disparu à l'instant } t}{\text{nombre de fonctions chimiques à l'instant } t_0}$$

Cas des composés difonctionnels $\bar{f} = 2$

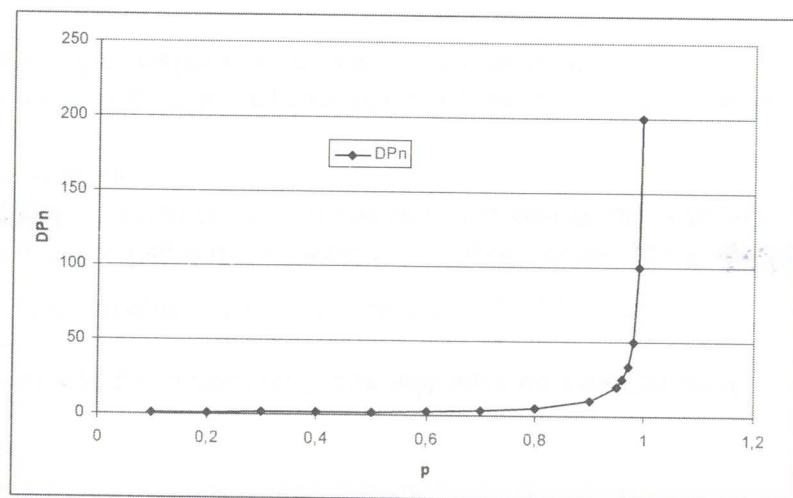
D'après rel. 2, $\overline{DP}_n \rightarrow \infty, \Rightarrow p \rightarrow \frac{2}{\bar{f}} = 1$.

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

relation 3

$$p = \left[1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right]$$

relation 4



$$\overline{DP}_n = 20 \Rightarrow p = 95\%$$

$\hookrightarrow$ 95 % de p_{ct} converti en polymère

$\Rightarrow$ pu avoir une polym il faut min $p = 0,95$.

Distribution des masses molaires en polycondensation

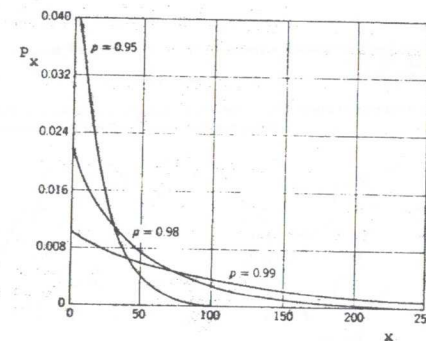


Figure 3-a - Polycondensation d'un mélange stoechiométrique de monomères bifonctionnels : variations de P_x en fonction de x pour des valeurs de p données : 0,95 - 0,98 - 0,99

Variation du nombre de macromolécules comportant x motifs (ici $\bar{X} = \overline{DP}_n$) pour des degrés d'avancement de 0.95 ; 0.98 et 0.99

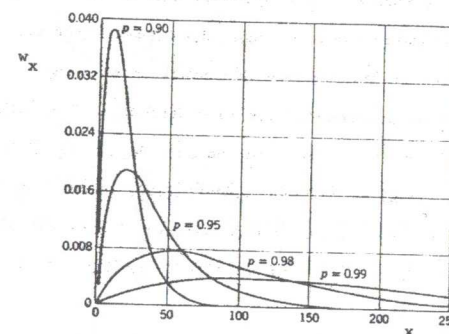


Figure 3-b - Polycondensation d'un mélange stoechiométrique de monomères bifonctionnels : variations de W_x en fonction de x pour des valeurs de p données : 0,90 - 0,95 - 0,98 - 0,99 (voir diapositive G.F.P. 1.8.4).

Variation en masse de la proportion de macromolécules comportant x motifs (ici $\bar{X} = \overline{DP}_n$) pour $0.90 < p < 0.99$

Exemple : si on introduit dans le mélange initial des monomères trifonctionnels, (AAA) en plus des monomères AA et BB : $\bar{f} > 2$

=> On atteint donc le *point de gel* avant que p n'atteigne 1

La relation 5 devient :
$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\overline{DP}_n \cdot \bar{f}}$$

si $\overline{DP}_n \rightarrow \infty$, l'équation précédente devient :

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

En dehors des conditions imposées par la théorie de CAROTHERS, autres théories : FLORY-STOCKMAYER, MACOSKO, MILLER-STAFFORD

Exemple :

- Ecrire la réaction de polycondensation 2mol glycérol (propanetriol = AAA) et 3 mol d'acide adipique (BB)

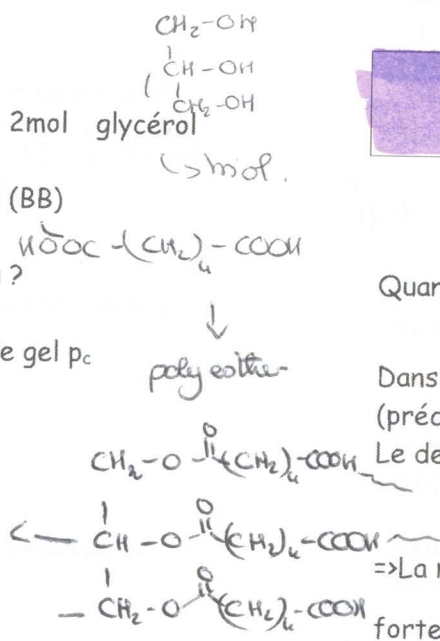
- Quelle est la particularité du polymère obtenu ?

- Calculez l'avancement de la réaction au point de gel p_c

$$\bar{f} = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{5} = 2,4$$

$$p_c = 0,833 \quad (= \frac{2}{\bar{f}})$$

pt de gélification



cas de la non stœchiométrie pour des monomères bifonctionnels

Soit un mélange de monomères type AA et BB

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_{0A} + N_{0B}}{N_A + N_B}$$

Soit un excès de monomère BB par rapport à AA => il n'y a plus de stœchiométrie entre AA et BB

le polymère aura une structure :

BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB

fonc BB aux 2 extrémités car en excès par rap à A

$r = N_{0A}/N_{0B}$ avec $r < 1$ donc $N_{0A} = r N_{0B}$

et $N_A = N_{0A} \cdot (1-p)$

et $N_B = N_{0B} - p N_{0A}$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_{0A} + N_{0B}}{N_B} = \frac{N_{0B} - p \cdot r \cdot N_{0B}}{N_{0B} - p \cdot r \cdot N_{0B}}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{r N_{0B} + N_{0B}}{N_{0A} (1-p) + (N_{0B} - p r N_{0B})} = \frac{r N_{0B} + N_{0B}}{N_{0B} (r(1-p) + 1 - pr)}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{r+1-2pr} \quad \text{relation 6}$$

avec $r = N_{0A}/N_{0B}$ avec $r < 1$ donc $N_{0A} = r N_{0B}$

Quand $p \rightarrow 1$, alors $\overline{DP}_n \rightarrow \frac{1+r}{1-r}$

Dans le cas de AA + BB, : difficile de contrôler la stœchiométrie (précision des balances).

Le degré de pureté des produits devra être proche de 100%.

=> La moindre variation de cette proportion AA/BB affectera fortement $\overline{DP}_n$.

Mesure de la polymolécularité I_p en polycondensation :

$$I = \frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} : \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{(1+p)}{(1-p)} \quad (\text{non démontré ici}) \quad \rightarrow \infty$$

comme $\overline{DP_n} = \frac{1}{(1-p)}$

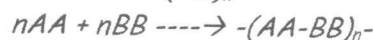
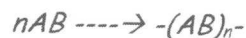
$$I_p = \frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} = (1+p)$$

remarque : $I \rightarrow 2$ quand $p \rightarrow 1$ dans un système « idéal » correspondant aux conditions de la loi de Carothers

CINETIQUE DES REACTIONS DE POLYCONDENSATION

On supposera que le système est stœchiométrique en fonctions A et B

On considère ici les concentrations en fonctions et non en molécules



La vitesse de disparition des fonctions A et B s'écrit :

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt$$

a) réaction non catalysée

$-d[A]/dt = k[A][B] = k[A]^2$: réaction du second ordre

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

$$\frac{1}{[A]_0(1-p)} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{or} \quad \overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{DP_n} = kt[A]_0 + 1$$

Ou aussi : $\overline{DP_n} - 1 = kt[A]_0$

$\Rightarrow \overline{DP_n} = f(t)$ est une droite dont la pente va donner la valeur de k

b) réaction catalysée par un acide fort (en général l'APTS):

$-d[A]/dt = k[\text{cata}][A][B] = k'[A]^2$: réaction du **pseudo second ordre** (toujours dans le cas de la stœchiométrie)

où $k' = k[\text{cata}]$

On se retrouve dans le cas identique au cas précédent

TABEAU 2-5 Influence de la constante d'équilibre sur l'avancement de la réaction et le degré de polymérisation dans un système clos

Constante d'équilibre (K)	p	$\bar{X}_n$
0,0001	0,0099	1,01
0,01	0,0909	1,10
1	0,500	2
16	0,800	5
81	0,900	10
361	0,950	20
2 401	0,980	50
9 801	0,990	100
39 601	0,995	200
249 001	0,998	500

K = 1 à 10 en polyesterification ; en transestérification K = 0.1 à 1 ;
en polyamidification K = 10² à 10³

En système ouvert, avec déplacement d'équilibre

Pour déplacer l'équilibre, travailler en système ouvert, en éliminant l'un des produits de la réaction : l'eau

Dans ces conditions [H₂O] n'est pas égal à [COOR]

$$K = \frac{p[M]_0 \cdot [H_2O]}{[M]_0^2 \cdot (1-p)^2} = \frac{p[H_2O]}{[M]_0(1-p)^2} = \frac{p[H_2O]\overline{DP}_n^2}{[M]_0}$$

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

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

comme $\overline{DP}_n \gg 1 \Rightarrow p$ tend vers 1

$$\overline{DP}_n = \left(\frac{K[M]_0}{[H_2O]} \right)^{1/2}$$