

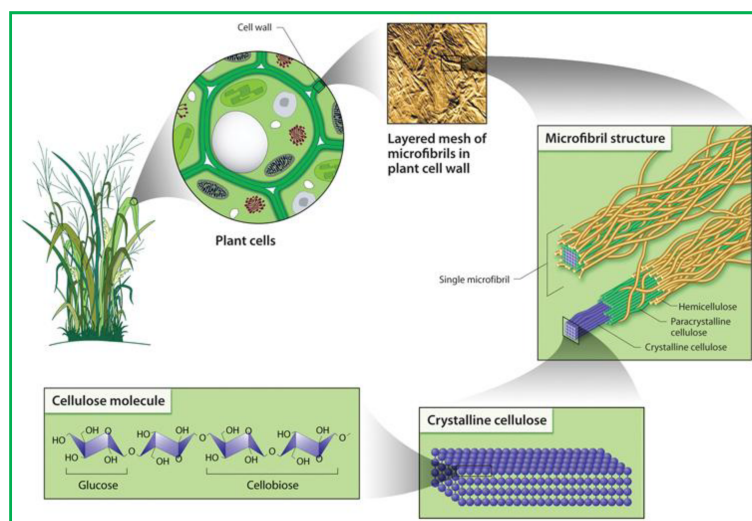


CENTRE DE PRÉPARATION AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE - DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Polymères : de la molécule unique aux matériaux

MÉTHODES DE SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS



la cellulose, un exemple de relation structure-propriété du vivant [tiré de *Polymers*, 2010, 2(4), 728-765]

Auteur : Jean-François Olivieri
Mail : jfolivie@clipper.ens.fr

12 décembre 2021

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Que sont les polymères ?	5
1.2	Dans l'industrie	6
1.3	Dans la vie de tout les jours	7
2	Notions L1 - L2 : Description structurale des polymères	9
2.1	Monomères vs Macromolécules	9
2.2	Taille des macromolécules	10
2.2.1	... est statistiquement distribuée	10
2.2.2	... et est caractérisable par	11
2.2.2.1	... la masse molaire en nombre	11
2.2.2.2	... la masse molaire en masse	11
2.2.2.3	... l'indice de polymolécularité	11
2.3	Caractérisation de la microstructure	12
2.3.1	Connectivité	12
2.3.2	Géométrie	13
2.3.3	Séquence	13
2.4	Classification des polymères en fonction de	14
2.4.1	... leurs origines	14
2.4.2	... leurs applications	14
2.4.3	... leurs structures	14
3	Synthèse de macromolécules	16
3.1	Modes de polymérisation	16
3.2	Polymérisation par étape	16
3.2.1	Une polycondensation : la synthèse des nylons [18]	17
3.2.1.1	Équation de réaction, conditions opératoires et mécanisme	17
3.2.1.2	Relations de Carothers	19
3.2.2	Une polyaddition : la synthèse d'une mousse polyuréthane	20
3.2.3	Étude d'une cinétique de polymérisation par stade	21
3.3	Polymérisation en chaîne	23
3.3.1	Mode de synthèse	23
3.3.2	Réactifs et mécanistique	23

3.3.3	Thermodynamique des réactions de polymérisation	24
3.3.4	Polymérisation anionique	26
3.3.4.1	Mécanisme	26
3.3.4.2	Cinétique de la polymérisation anionique	27
3.3.4.3	Conditions opératoires	28
3.3.4.3.1	Amorceurs	28
3.3.4.3.2	Contre-ions	28
3.3.4.3.3	Monomère	29
3.3.4.3.4	Solvant	29
3.3.4.4	Stéréochimie	29
3.3.4.5	Copolymérisation	30
3.3.5	Polymérisation cationique	30
3.3.5.1	Mécanisme	30
3.3.5.2	Analyse des différentes étapes	31
3.3.5.2.1	Solvant	31
3.3.5.2.2	Amorceurs	31
3.3.5.2.3	Propagation	32
3.3.5.2.4	Transferts	32
3.3.5.2.5	Terminaison	33
3.3.5.3	Elle peut être qualifiée de « vivante » dans certains cas	33
3.3.6	Polymérisation radicalaire	33
3.3.6.1	Mécanisme	34
3.3.6.2	Cinétique	34
3.3.6.3	Conditions opératoires	36
3.3.6.3.1	Amorceurs	36
3.3.6.3.2	Monomère et polymérisabilité	37
3.3.6.3.3	Température et pression	37
3.3.6.3.4	Terminaison	38
3.3.6.3.5	Régiosélectivité	38
3.3.6.3.6	Stéréosélectivité	39
3.3.7	Polymérisation de coordination	39
3.3.7.1	Catalyse de Ziegler-Natta : une réaction industrielle d'envergure	40
3.3.7.2	Conditions opératoires	40
3.3.7.3	Mécanisme	41
3.3.7.4	Activité du catalyseur	42
3.3.7.5	Régiosélectivité	42
3.3.7.6	Stéréosélectivité	43
3.4	Que faire des macromolécules ?	43
3.4.1	Réticulation	43
3.4.2	Moduler la cristallinité	44

4	Caractérisations de macromolécules	46
4.1	Méthodes expérimentales donnant accès	46
4.1.1	... à la $\bar{M}_n$	46
4.1.1.1	Par titrage	46
4.1.1.2	Mesure colligative : l'osmométrie et la tonométrie	47
4.1.2	... aux deux à la fois	50
4.1.2.1	Viscosimétrie	50
4.1.2.2	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	51
4.2	Caractérisation de la microstructure d'une macromolécule	55
4.2.1	Affectation des protons en RMN 1H	56
4.2.2	Analyse de la microstructure des polymères	57
4.2.2.1	Enchaînement tête-queue	57
4.2.2.2	Détermination de la configuration	58
4.2.2.2.1	Enchaînement à deux centres cis-trans	58
4.2.2.2.2	Vocabulaire des agencements de deux motifs possédant un centre asymétrique	59
4.2.2.2.3	Enchaînement à un centre iso-syndio	59
4.3	Caractérisation d'une propriété structurale des matériaux polymères : la cristallinité	61
4.3.1	Méthodes calorimétriques	62
4.3.2	Méthodes volumétriques	64
5	Propriétés des matériaux	65
5.1	Propriétés thermiques	65
5.1.1	Transition vitreuse	65
5.1.2	Interpréter l'existence d'une transition vitreuse	66
5.1.3	Observables associées à la transition vitreuse	66
5.1.3.1	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	66
5.1.3.2	Volume massique	67
5.1.4	Paramètres influençant la température vitreuse	67
5.1.4.1	Effet de la masse molaire	67
5.1.4.2	Effet de la rigidité de la chaîne principale	68
5.1.4.3	Effet de la tacticité	68
5.1.4.4	Effet des substituants	69
5.1.4.5	Effet de la réticulation	70
5.1.4.6	Effet des plastifiants	70
5.1.4.7	Effet de la cristallinité	71
5.2	Propriétés mécaniques	71
5.2.1	Analyse des domaines de réponse lors de l'application d'une contrainte constante	72
5.2.1.1	Observations	72
5.2.1.2	Couplage thermomécanique dans les polymères thermoplastiques	72
5.2.1.2.1	Influence de la température sur les courbes de contraintes	72

5.2.1.2.2	Résumé des comportements d'un thermoplastique	73
5.2.2	Influence de la structure sur la réponse mécanique des matériaux	74
5.2.2.1	Influence de la tacticité sur le module d'Young	74
5.2.2.2	Modulation de la réponse par copolymérisation	74
5.2.2.3	Influence de la cristallinité	75
5.3	Propriétés conductrices	75
5.3.1	Quelques idées sur la conduction des polymères	75
5.3.2	Facteurs influençant la conduction	76
5.3.2.1	Additifs et impuretés	76
5.3.2.2	Température	77
5.3.2.3	Humidité	77
5.3.3	Étude de la conductivité par délocalisation électronique - cas du polyacétylène	77
6	Thermochimie des polymères : écart à l'idéalité	80
6.1	Origine de l'écart à l'idéalité	80
6.2	Modélisation : modèle de Flory-Huggins (F.H.)	81
6.2.1	Entropie de mélange	82
6.2.1.1	Détermination de la relation	82
6.2.1.2	Visualisation de la contribution entropique	82
6.2.2	Énergie de mélange	83
6.2.2.1	Détermination de la relation	83
6.2.2.2	Interprétation	83
6.2.3	Énergie libre de mélange	84
6.2.4	Potentiel chimique d'un polymère	84
6.3	La pression osmotique au regard de la théorie de F.H.	86
6.3.1	Lien entre F.H. et les mesures osmotiques	86
6.3.2	Lien entre Π - T	87

Chapitre 1

Introduction

Les polymères sont votre quotidien ! Du panneau de bord de votre voiture, en passant par le tuyau d'arrosage de votre jardin et en terminant par la semelle de votre vélo, les polymères sont partout ! Certains sont naturels ; comme la cellulose, expliquant pourquoi les végétaux dominent les cieux, l'ADN, permettant la transmission de l'information génétique entre générations d'être vivant ou les protéines, qui permette d'expliquer la structure et le fonctionnement de vos organismes. D'autres sont fabriquées par l'Homme, comme le PVC (rebord de fenêtre, tuyau d'arrosage, etc), la bakélite (moulure plastique des panneaux de bord), les caoutchoucs (pneumatique), etc.

Avant de commencer ce cours, essayons de nous faire une idée de ce qu'est un polymère. Pour cela, comparons quelques ordres de grandeurs des systèmes polymériques :

Propriétés	Eau	Benzène	Caoutchouc naturel	Hémoglobine	Ethylène
Poid d'une molécule (Dalton)	18	78	10^6	$64 \cdot 10^3$	10^5
Diamètre moléculaire (Å)	4	6	-	65	640

TABLE 1.1 – Ordres de grandeur tirés de quelques molécules classiques. [10]

Les polymères sont donc des molécules de *haut poid moléculaire* et de *grande taille*. En grec ancien, le terme polymère signifie *plusieurs parties*. Le polymère est donc la répétition d'un *motif*, sous-unité élémentaire, liés de manière covalentes entre elles (1.1).

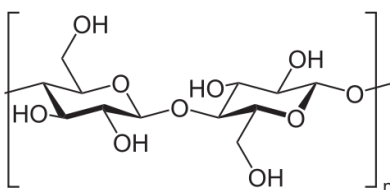


FIGURE 1.1 – Motif élémentaire de la cellulose

Afin d'illustrer les principales propriétés des polymères, nous allons nous focaliser sur la structure des principaux à connaître, leur structure, leur utilisation. Les principales notions de vocabulaire seront rappelés au fur et à mesure du discours.

1.1 Que sont les polymères ?

Premièrement, il faut avoir conscience que l'histoire de la chimie des polymères est ancienne. L'extraction et l'emploi de polymères naturels a commencé de manière industrielle dès la fin du 19^e. Cependant, les principaux noms de la science des polymères ne datent que de la seconde moitié du 20^e siècle. Quelques dates clés sont à connaître et résumées ci-dessous [7] :

- 1844 : Vulcanisation du caoutchouc par C. GOODYEAR,
- 1846 : Obtention de la nitrocellulose par C. SCHONBEIN, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfonitrique sur la cellulose,
- 1938 : Développement de la synthèse des premiers polyamides synthétiques par l'équipe de W. CAROTHERS de la firme Du Pont de Nemours,
- 1942 : Proposition d'une théorie décrivant les solutions de macromolécules par P. FLORY et M. HUGGINS

Parmi les grands noms de la science des polymères, il faut absolument connaître les prix nobel suivants [7] :

- Prix Nobel de Médecine 1953 : F. CRICK, J. WATSON et M. WILKINS,
- Prix Nobel de Chimie 1953 : H. STAUDINGUER, considéré comme le père de la science des polymères,
- Prix Nobel de Chimie 1963 : K. ZIEGLER et G. NATTA,
- Prix Nobel de Chimie 2000 : H. SHIRAKAWA, A.J. HEEGER et A.G. McDIARMID,
- Prix Nobel de Physique 1991 : P.-G. DE GENNES.

De ceci, vous devez dès à présent en tirer que la science des polymères est transversale puisqu'elle nécessite la combinaison de toute les sciences naturelles ! Parmi tous les domaines de la chimie, il s'agit l'un de ceux où la contribution scientifique de l'industrie a été la plus importante !

Nous allons commencer par résumer les notions, les tonnages et l'utilisation des principaux polymères. Commençons par rappeler les notions.

1.2 Dans l'industrie . . .

Quelques ordres de grandeurs peuvent être donnés. En 2003, la production mondiale de polymères a été évaluée à 190 millions de tonne alors qu'elle était de 965 millions de tonne pour l'acier.

Ces chiffres sont à prendre avec des pincettes, car deux choses sont observables sur les polymères :

- leur masse volumique est de l'ordre de 1100 kg m^{-3} alors qu'elle est de 7900 kg m^{-3} pour l'acier. La production volumique est donc 173 millions de m^3 pour les polymères alors qu'elle est de 122 millions de m^3 pour l'acier.
- en l'espace de 30 ans, la production des polymères a été multipliée par 3.6 alors qu'elle n'a été multipliée que par 1.4 pour l'acier.

Les polymères sont des produits manufacturés de première importance. Des indicateurs économiques montrent qu'il existe une *corrélation entre la croissance du PIB d'un pays et l'augmentation de la consommation de polymères* par les ménages.

Nous pouvons fixer quelques idées sur la production en France. En 2003, la production de polymères représentait près de 7.5 millions de tonnes pour un chiffre d'affaire de 8.4 millions d'euros. La production est répartie comme suit sur les différents secteurs d'activités :

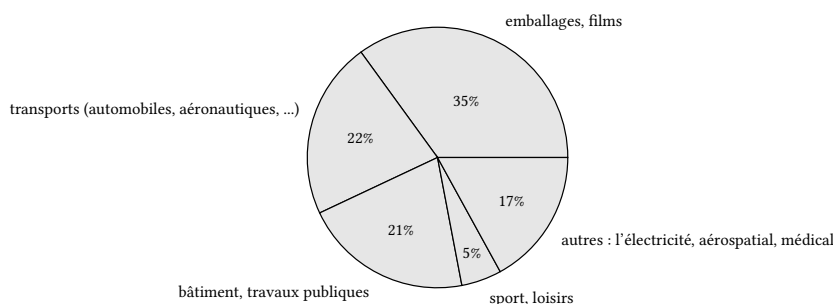


FIGURE 1.2 – Pourcentage en tonnage des principaux secteurs d'activité utilisant des polymères en France en 2003. [6]

Malgré les multiples combinaisons de motifs que l'on pourrait possiblement produire, il existe un nombre restreint de structures qui sont employées.

1.3 Dans la vie de tout les jours . . .

La figure 1.3 montre que 74 % de la production se centre autour de 8 "familles" de polymères. Malgré tout, pour mesuré, les valeurs énormes que ceci représente, il faut avoir conscience que le poly(éthylènetéréphtalate) (PET) qui ne représente que 1.5 % de la consommation globale, équivaut tout de même à une consommation de près de 3.6 kg/hab/an .

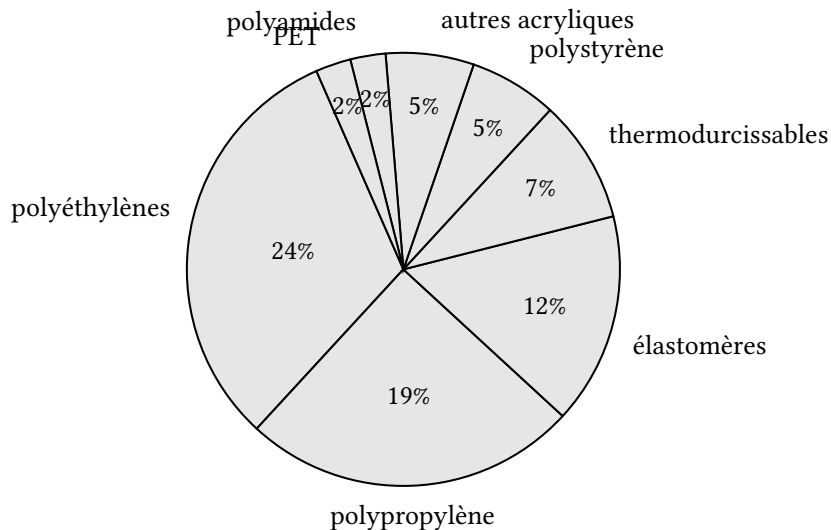


FIGURE 1.3 – « Palmarès » en terme de pourcentage de la consommation globale de polymères en France en 2003. [6]

Le tableau suivant résume les principaux polymères dont vous devez avoir connaissance :

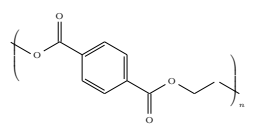
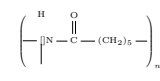
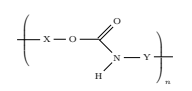
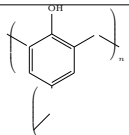
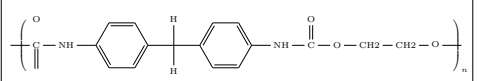
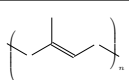
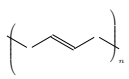
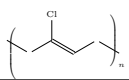
	Nom	Sigle	I^{ere} fabrication	Motif	Structure	Usage
Thermo-plastique (polymérisation en chaîne)	polyéthylène	PE(hd/bd)	1939 (bd), 1955 (hd)		partiellement cristallisé	tube, films minces, tasses, isolation électrique, emballage
	polypropylène	PP	1957		partiellement cristallisé	cf éthylène
	polytétrafluoroéthylène	PTFE	1941		partiellement cristallisé	Téflon®, joints, poêles anti-adhésive
	polystyrène	PS	1930		amorphe	emballage plastique courant, objets moulés
	polychlorure de vinyle	PVC	1938		amorphe	architecture, tuyaux, vêtements
	polyméthacrylate de méthyle	PMMA	1933		amorphe	Perspex®, Plexyglas®, hublots d'avion, pare-brise feilletés
Thermo-plastique (polymérisation par étapes)	polyéthylène téréphtalate	PET	-		amorphe	Fibre(Dacron®, Tergal®), bouteilles, eau gazeuse
	polyamide-6,6 (Nylon® 6-6)	PA-6,6	1938		partiellement cristallisé à l'état étiré	textiles, cordages, moulages
	polyuréthane	PU	1940		-	coulé (chaussure de ski, semelles), mousses rigides (isolation phonique), molles (matelas, sièges de voiture)
Résine thermodurcissable	phénol formaldéhyde	PF	-		amorphe	Bakélite®, Formica®
	polyuréthane réticulé	PUR	-		amorphe	em masse (semelle de chaussure, carrosserie), mousses dures (matériaux d'isolation, mousses molles, matelas)
Élastomères	polyisoprène	IR	1844		amorphe (sauf si grande déformation)	caoutchouc naturel et de synthèse, pneumatiques
	polybutadiène	BR	-		amorphe (sauf si grande déformation)	caoutchouc artificiel, pneumatiques
	polychloroprène	CR	-		amorphe (sauf si grande déformation)	Néoprène®, joints d'étanchéité

TABLE 1.2 – Principaux polymères et leur utilisation. [3]

Chapitre 2

Notions L1 - L2 : Description structurale des polymères

Nous ferons un rappel rapide des concepts et définitions à absolument connaître.

2.1 Monomères vs Macromolécules

Commençons par donner quelques définitions :

MACROMOLÉCULE : Il s'agit de la répétition d'unités fondamentales, appelées *motifs*, liées de manière covalente.

POLYMÈRE : Il s'agit d'un ensemble de macromolécules dont les unités sont structurellement identiques. Elles diffèrent par :

- le *nombre d'unités* qui forment la macromolécule (la *longueur de chaîne*);
- la *connectivité*, le mode d'enchaînement des unités (associable au concept de *régiosélectivité*);
- la *géométrie*, la disposition dans l'espace des unités (associable à la *stéréochimie*);
- la *séquence*, dans le cas des copolymères.

MOTIF : Il s'agit d'une *construction de l'esprit*, permettant de mettre en valeur l'*unité de répétition* dans une macromolécule. Attention, il peut y avoir plusieurs motifs possibles ! Par défaut, on choisit le motif :

1. représentant l'unité de répétition la plus élémentaire (avec le moins d'atome);
2. qui soit structurellement le plus proche du monomère précurseur.

MONOMÈRE : Il s'agit d'une *molécule réelle*, précurseur de la macromolécule. Il peut y avoir un ou plusieurs précurseurs à une macromolécule.

ATTENTION !

Il faut bien distinguer le concept de motif du concept de monomère.

Quelques exemples classiques permettent d'illustrer ces propos (cf. Tab. 2.1).

EXERCICE : Application Directe

Q 1. Représenter la formule topologique du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly(chlorure de vinyle) (PVC), en faisant apparaître le motif.

Q 2. En vous appuyant sur Tab. 2.1, donner un autre motif possible du polyéthylène et du poly-1,4-butadiène.

La coque des casques de motos est réalisée par injection puis moulage d'un polymère, obtenu par réaction entre le phosgène ($C(O)Cl_2$) et le bisphénol A, dont la structure est indiquée ci-dessous.

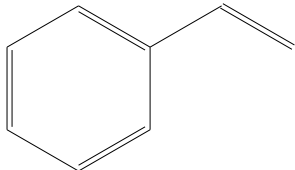
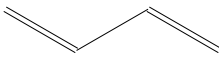
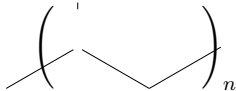
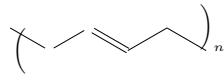
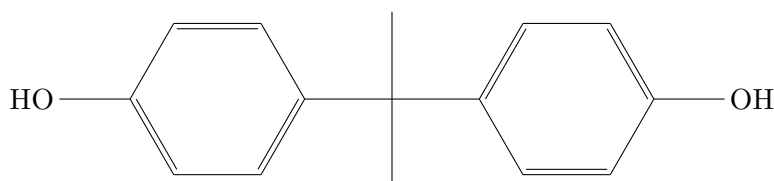
Macromolécule	polystyrène	polyéthylène	poly-1,4-butadiène
Monomères			
Motif	Ph 		

TABLE 2.1 – Lien entre monomères, motifs et macromolécules pour différents systèmes classiques dans le cas des homopolymères. [2, 3]



La réaction est réalisée en milieu basique (pyridine) ou en milieu diphasé, dichlorométhane et solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Q 3. Écrire la formule générale du polymère obtenu, en faisant apparaître le motif.

Pour caractériser le nombre d'unité différente, on distingue de ce fait deux concepts l'*homopolymère*, constitué d'un seul motif; du *copolymère*, constitué de plusieurs motifs.

2.2 Taille des macromolécules

2.2.1 ... est statistiquement distribuée ...

En général, on introduit le concept de *polymolécularité* pour présenter le fait qu'un polymère est un assemblage de macromolécules qui peuvent différer par le nombre de leurs *unités constitutives*. Il faut alors avoir conscience qu'un polymère est caractérisé par une *distribution* de masses molaires, et non par une masse molaire unique comme en chimie organique.

Généralement, ceci est représenté par un histogramme comme illustré à la Fig. 2.1.

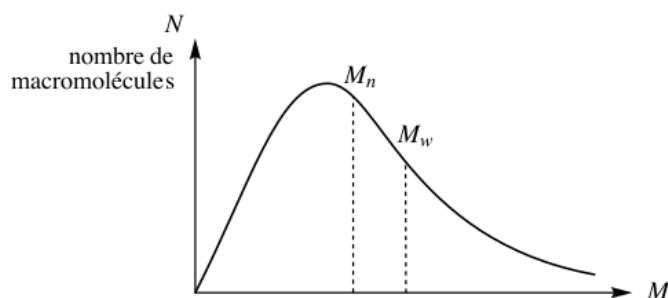


FIGURE 2.1 – Histogramme représentant la distribution en masse molaire d'un *homopolymère*. $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$ sont représentées. [2]

On peut généralement décrire ce type de distribution par des *grandeurs statistiques* que nous allons présenter ci-dessous.

2.2.2 ... et est caractérisable par ...

Pour caractériser ces distributions, on emploie des grandeurs statistiques suivantes (que l'on définira pour un échantillon composé de N ensembles de molécules de taille différents dont le motif a une masse molaire M_0).

2.2.2.1 ... la masse molaire en nombre

La *masse molaire en nombre* est la grandeur qui caractérise le *nombre moyen de molécules* dans votre échantillon. Celle-ci est communément définie par :

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N \frac{N_i}{\sum_{j=1}^N N_j} M_i \quad [\text{g mol}^{-1}] \quad (2.1)$$

Il va de soit que le nombre d'unité est lié à la masse molaire du polymère et à la longueur de chaîne (si celui-ci est linéaire). On parle alors de *degré de polymérisation* noté $\bar{X}$, qui quantifie le *nombre de motif* présent dans vos macromolécules.

Naturellement, il en découle que le *degré de polymérisation* peut être lié à la masse totale des macromolécules m_{tot} et à la masse d'un motif m_0 :

$$\bar{X} \approx \frac{m_{tot}}{m_0} \quad (2.2)$$

Par conséquent, il est possible de faire un lien direct entre la masse molaire en nombre $\bar{M}_n$ et le degré de polymérisation $\bar{X}_n$:

$$\bar{M}_n \approx M_0 \cdot \bar{X}_n \quad (2.3)$$

où M_0 est la masse molaire d'un motif.

ATTENTION !

Il va de soit que ces relations 2.2 et 2.3 dépendent de la définition de votre motif. D'où l'importance d'essayer de le définir de manière univoque ! Dans le cas des copolymères, il est parfois impossible de définir un motif.

2.2.2.2 ... la masse molaire en masse

La *masse molaire en masse* est la grandeur qui caractérise la *longueur moyenne des chaînes* dans votre échantillon. Il est défini comme :

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N \frac{N_i M_i}{\sum_{j=1}^N N_j M_j} M_i \quad [\text{g mol}^{-1}] \quad (2.4)$$

Cette grandeur est intimement liée à la "taille" des macromolécules constituant votre polymère !

2.2.2.3 ... l'indice de polymolécularité

L' *indice de polymolécularité* est la grandeur qui caractérise la dispersion en taille de vos macromolécules. Il est défini comme :

$$\bar{I}_P = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1 \quad (2.5)$$

L'indice vaut 1 si les chaînes sont toutes de même longueur (on parle d'*isométrie*) et est > 1 sinon (on parle de *polymétrie*).

EXERCICE : Application Directe

On continue ici à s'intéresser au bisphénol A. On soumet un échantillon de ce polymère à une précipitation fractionnée, laquelle permet de séparer le polymère en différentes fractions de masses molaires différentes en utilisant leur différence de solubilité dans un mélange de solvants. Les fractions obtenues, supposées isomoléculaires (c'est-à-dire : $\bar{M}_n = \bar{M}_w$), sont au nombre de cinq. On donne la fraction molaire et la masse molaire de chaque fraction dans le tableau ci-dessous.

N° fraction	Fraction molaire	Masse molaire [g mol^{-1}]
1	0.11	53000
2	0.22	29000
3	0.31	18000
4	0.24	7500
5	0.12	3000

Q 4. Calculer la masse molaire moyenne en masse de ce polymère

Q 5. Déterminer la valeur de l'indice de polymolécularité de ce polymère.

Q 6. Calculer le nombre moyen de motifs de ce polymère (on négligera les extrémités).

L'emploi de ce polymère est particulièrement intéressante du fait de ses propriétés :

- Taux de cristallinité de 20 à 40 %,
- Température de fusion de 270°C ,
- Température de transition vitreuse de $145\text{-}150^\circ\text{C}$,
- Dureté élevée.

Il en résulte plusieurs applications, notamment dans l'élaboration de plastiques (bouteille d'eau, canettes, ...) ou l'élaboration de résines époxy (CD, circuits imprimés, ...).

2.3 Caractérisation de la microstructure

2.3.1 Connectivité

Pour caractériser la connectivité, on utilise généralement les termes *tête* (t) et *queue* (q). Dans les composés vinyliques, la tête correspond au carbone substitué.

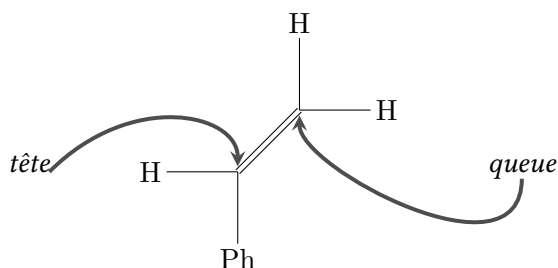


FIGURE 2.2 – Tête et queue du styrène.

L'enchaînement des motifs peut être dit *régulier* si les connexions sont *t-q* et *irrégulier* si les connexions sont *t-t* et *q-q*.

EXERCICE : Application Directe

Représenter l'enchaînement *régulier* et *irrégulier* dans le cas du polystyrène.

2.3.2 Géométrie

Pour caractériser la géométrie, on emploie le concept de *tacticité*. Dans le cas d'une stéréochimie déterminée par des centres stéréogènes, la nomenclature dû à G. Natta est à connaître. Elle classifie la stéréochimie relatif entre motifs successifs par trois catégories : la disposition *atactique* [H^*] (appelée parfois hétérotactique), *isotactique* [I^*] et *syndiotactique* [S^*].

On peut utiliser les notations (L/D) de la chimie des sucres pour décrire les différentes séquences en veillant à bien indiquer le sens de lecture de vos macromolécules. On a alors les correspondances suivantes :

Notation de Natta	Séquence stéréochimique
[I^*]	— L — L — L — L — L — L — L — L —
[S^*]	— D — D — D — D — D — D — D — D —
[H^*]	— D — L — D — L — D — L — D — L —
	— L — L — L — L — D — D — L — D —

TABLE 2.2 – Séquence de configuration dans le cas des homopolymères. [8, 7]

Dans le cas d'une stéréochimie déterminée par des doubles liaisons ou un cycle, on peut utiliser les qualificatifs *cis* et *trans* comme en chimie organique.

EXERCICE : Application Directe

Le motif du polystyrène et du poly-1,4-butadiène sont donnés à la Tab. 2.1. Représenter les différentes séquences pour ces deux molécules.

2.3.3 Séquence

Certains polymères présentent parfois différents types de motifs. Les termes précédents restent applicables dans la majorité des cas avec quelques variations des notations utilisées.

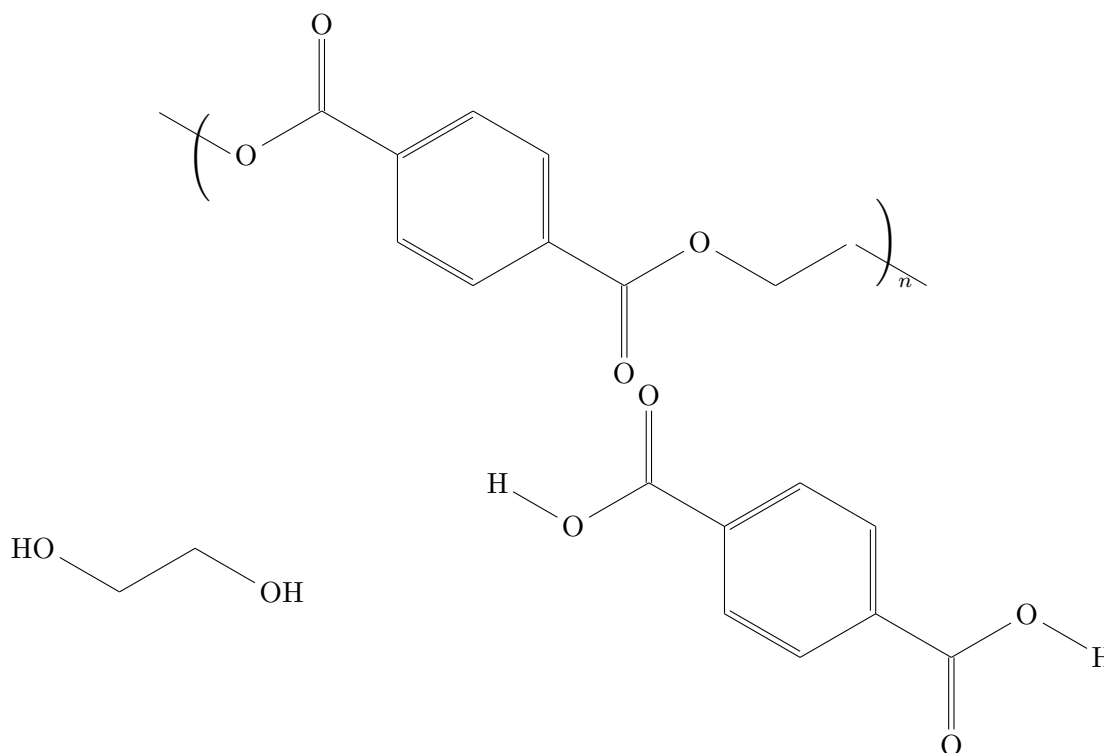


FIGURE 2.3 – Représentation d'un polyesters alterné, ici le poly(éthylène de téréphtalate) (PET), et de ses précurseurs.

On peut alors caractériser la séquence par trois termes de vocabulaire qui sont : *alterné* (en général les polyesters, polyamides et polyuréthanes), *statistique*, *à blocs*.

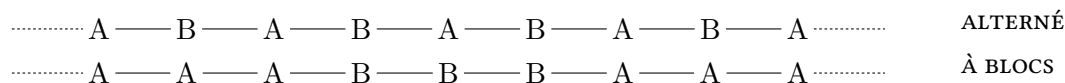


FIGURE 2.4 – Représentation d'un motif alterne et d'un motif à bloc en assimilant le copolymère à un enchaînement de deux unités constitutives, notées A et B.

ATTENTION !

On atteint les limites de la représentation par des motifs puisqu'il n'est pas possible de proposer de représentations simple des polymères statistiques.

EXERCICE : Application Directe

En vous appuyant sur la Tab. 2.1, représenter le copolymère linéaire styrène-butadiène sous les trois séquences.

2.4 Classification des polymères en fonction de . . .

Différentes classifications des polymères existent et dépendent du point de vu adopté. On peut proposer en fonction de leurs origines, de leurs applications ou de la structure des macromolécules qui les composent.

2.4.1 . . . leurs origines

Les polymères peuvent être dits . . .

- ... *naturels* sont tous les polymères issus du monde du vivant tel que le caoutchouc, les protéines, les polysaccharides, les acides nucléiques;
- ... *artificiels* sont des polymères obtenues par modification chimique des polymères naturels tel que l'acétate de cellulose, la nitrocellulose, le caoutchouc vulcanisé;
- ... *synthétiques* sont obtenus par réaction chimique à partir de petites molécules de la pétrochimie. Ils représentent la plus grande proportion des polymères courants.

2.4.2 . . . leurs applications

Les polymères sont dits . . .

- ... *de grande diffusion* si ils ont une production dépassant le million de tonne par an (ex : polyéthylène, polystyrène, polychlorure de vinyle);
- ... *technique* si ils sont produits dans l'intérêt d'utiliser leurs caractéristiques mécaniques comme alternatives aux matériaux usuels tel que l'acier, les céramiques, *ldots* (ex : polyamides, polyacétals);
- ... *spéciaux* si ils sont produits pour une propriété particulière (polymères conducteurs, adhésifs, thermostables).

2.4.3 . . . leurs structures

Les polymères sont dits . . .

- ... *linéaires* si il existe une unique chaîne de longueur finie pour chaque macromolécule;
- ... *ramifiés* si il existe des ramifications sur les macromolécules;
- ... *réticulés* si il existe des connexions covalentes entre les macromolécules.

QUE RETENIR ...

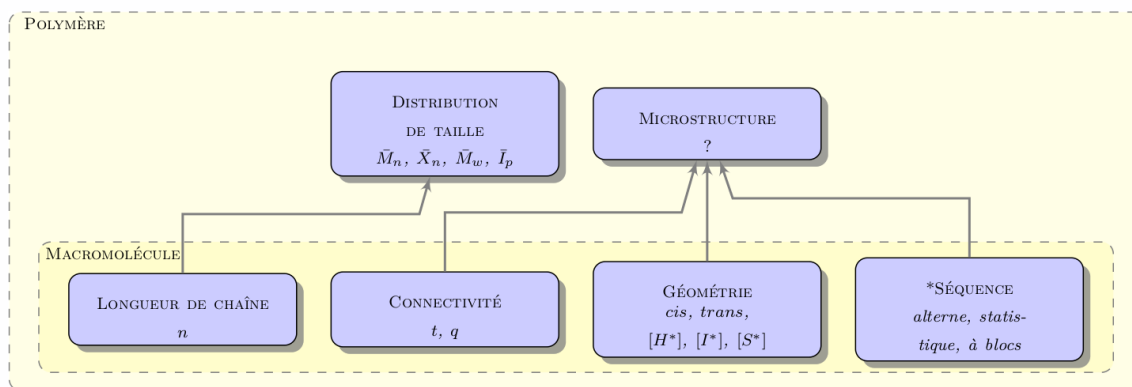


FIGURE 2.5 – Représentation simplifiée des différentes échelles d'organisation d'un polymère. [* : Optionnel]

La figure ci-dessus résume les concepts importants. Un polymère est un ensemble de macromolécules, caractérisées par 4 propriétés et un motif. Ici on ne décrit qu'au niveau structural un polymère, plusieurs questions se posent :

- Comment le chimiste peut-il modifier les conditions de synthèse pour interagir sur ces quatre paramètres ?
- Comment le chimiste peut-il caractériser les propriétés des macromolécules et s'assurer de leur structure ?
- Comment la structure qu'il obtient influence-t-elle les propriétés du matériau ?

On cherchera au final à créer ce lien *réactivité-structure-fonction* qui donne tout son sens à la chimie des polymères.

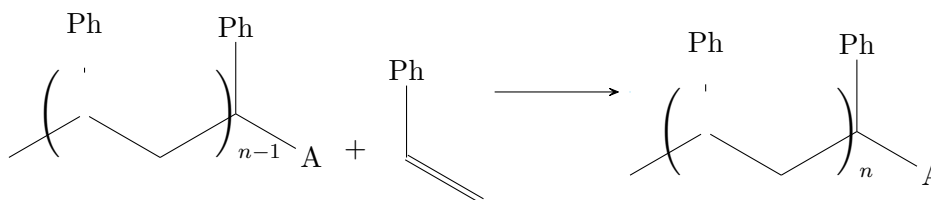
Chapitre 3

Synthèse de macromolécules

3.1 Modes de polymérisation

Deux grands modes de polymérisation coexistent :

- la *polymérisation en chaîne*, définit l'ensemble des réactions où la chaîne polymérique s'allonge uniquement par réaction d'un monomère sur un site réactif, lequel est régénéré à chaque étape de la croissance ;



où A représente la tête réactive, qui nous le verrons peut présenter différentes réactivités.

- la *polymérisation par étape*, qui inclue les polyadditions et les polycondensations, définies comme suit :
 - la *polyaddition* est une polymérisation où la croissance de la chaîne se fait par une étape d'addition entre deux chaînes polymériques, possiblement polymérisées à un degré différent ;
 - la *polycondensation* est une polymérisation où la croissance de la chaîne se fait par une étape de condensation (= rejet d'une molécule de "faible" masse molaire) entre deux chaînes polymériques, possiblement polymérisées à un degré différent.

ATTENTION !

Le terme *polymérisation par étape* n'est pas recommandé par IUPAC. Cependant, il est encore couramment employé.

QUE RETENIR ...

La polymérisation est une succession d'actes élémentaires *équilibrés* conduisant à l'allongement d'une chaîne selon un ou plusieurs sites actifs. Il existe deux grands types de mécanismes : par chaîne et par étape.

3.2 Polymérisation par étape

La polymérisation par étape (aussi dite par stade) regroupe les polyadditions et les polycondensations. Chaque synthèse présente ses spécificités ce qui complique leur utilisation dans le cadre des leçons, puisque vous ne pourrez pas en tirer de généralités. Ce document cherchera à caractériser au mieux quelques synthèses industrielles au travers des exemples des nylons : le Nylon® 6-6 et le Perlon® ainsi que des polyuréthanes.

Dans le cadre d'un cours de polymère, ces synthèses offrent l'avantage de permettre de faire de nombreux parallèles avec la chimie organique. Elles peuvent constituer un atout dans l'introduction des concepts de la

synthèse des polymères.

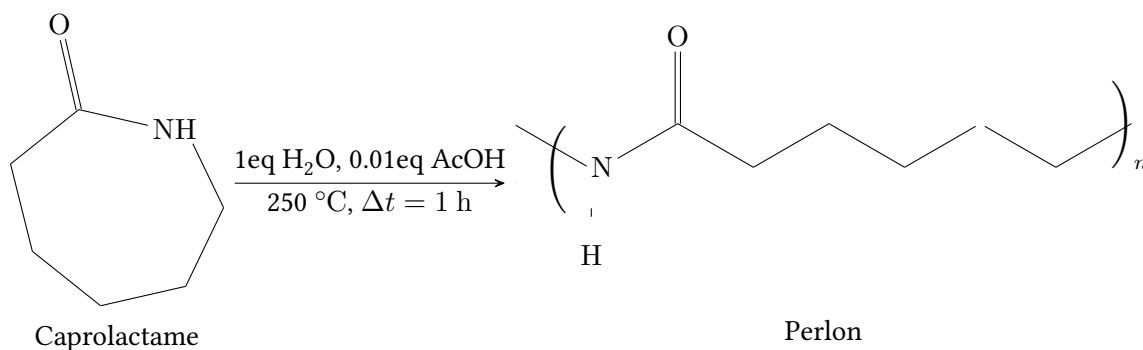
3.2.1 Une polycondensation : la synthèse des nylons [18]

Le Nylon® est un polyamide, produit particulièrement populaire, notamment pour son emploi en temps que fibres. Pour la petite histoire, le Nylon® a été breveté en 1938 et sa première application industrielle réside dans les poils de brosse à dents – on raconte que c’est parce que la belle-mère du directeur du centre de recherches répugnait à se brosser les dents avec des soies de porc ! Marché plus « juteux », le Nylon® a conquis l’Amérique sous forme de toile de parachute à partir des années 40, lorsque les États-Unis se sont engagés massivement dans l’effort de guerre.

En 2011, les polyamides ont représenté une production industrielle de 6.8 millions de tonnes ! Bien sûr, il existe d’autres polycondensats. Nous pouvons citer le PET, obtenu par condensation d’un alcool et d’un acide carboxylique [cf Fig. 2.2].

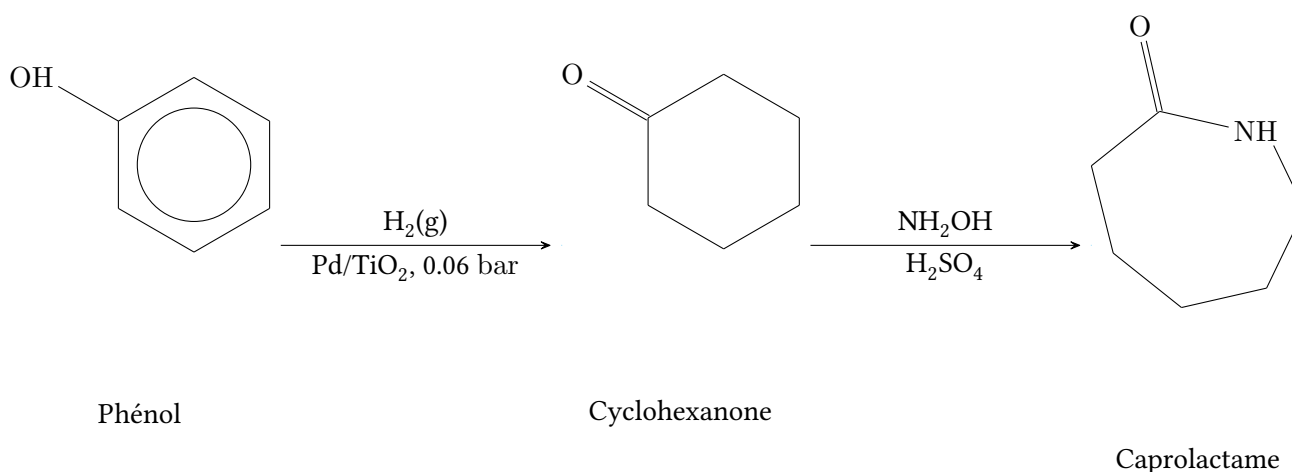
3.2.1.1 Équation de réaction, conditions opératoires et mécanisme

Le Nylon® 6-6 est souvent obtenu par polycondensation entre un acide carboxylique (*acide adipique*) et une amine (*hexanediamine*) ou par ouverture d’un lactame cyclique. Au bilan, il s’agit tout simplement d’une succession d’amidification !



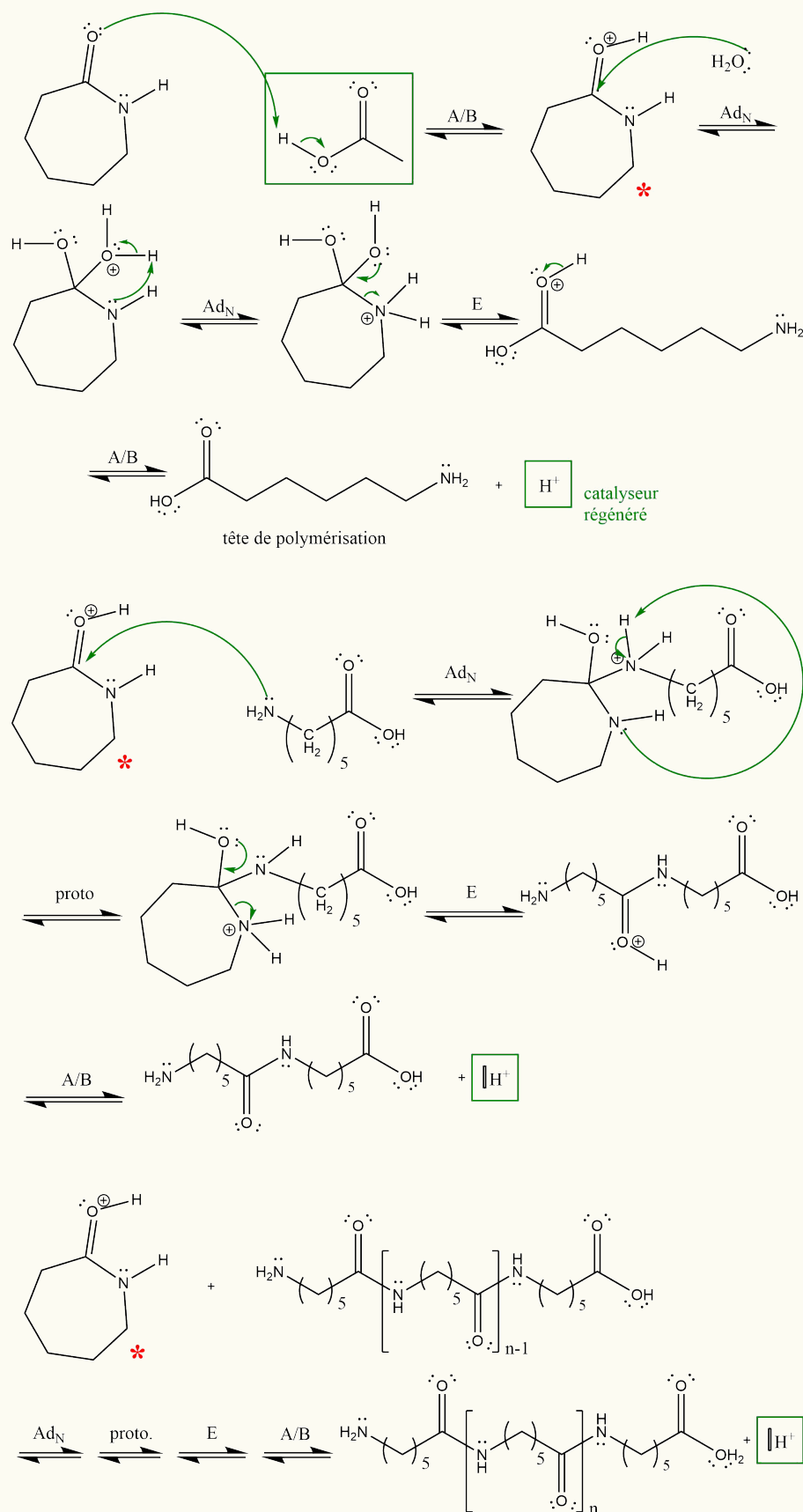
Cette réaction a été réalisée avec un rendement de 94 % !

Le caprolactame est généralement obtenu à partir du phénol selon le schéma réactif suivant :



Le phénol est réduit en cyclohexanone. Puis, par transposition de Beckmann, la fonction cétone est convertie en fonction amide cyclique. L’obtention par oxydation du cyclohexane est aussi possible.

PROPOSITION DE MÉCANISME :



Il existe une grande variété de nylons différents. Par exemple, l'un des autres précurseurs largement employé est l'acide succinique (polyamide 4-4).

3.2.1.2 Relations de Carothers

Les relations de CAROTHERS permettent de faire le lien entre le degré d'avancement de votre réaction, noté α , et les grandeurs statistiques de la distribution des masses molaires (resp. X_n , $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$). Dans le cas d'un composé bifonctionnel comme le Nylon (représenté $(X_1 - X_2)_n$), on peut écrire le bilan suivant pour un processus réactif respectant les proportions stœchiométriques :

$\alpha(\%)$	$nX_1 + nX_2 = (X_1 - X_2)_n$		
EI	nN_0	nN_0	-
EF	$nN_0(1 - \alpha)$	$nN_0(1 - \alpha)$	$N_0\alpha$

TABLE 3.1 – Avancement de la "réaction moyenne" [7].

On peut donc écrire l'avancement le degré de polymérisation comme :

$$\bar{X}_n = \text{taille moyenne d'une chaîne} \quad (3.1)$$

$$= \frac{\text{nombre de monomère } X_{1/2}}{\text{nombre de monomère restant à un instant } t} \quad (3.2)$$

$$= \frac{nN_0}{nN_0(1 - \alpha)} \quad (3.3)$$

$$= \frac{1}{1 - \alpha} \quad (3.4)$$

On peut à partir de cette relation, évaluer la distribution des masses molaires dans une polymérisation par étape.

La probabilité f_N qu'une chaîne de polymère (dont on suppose que les polymères restent linéaires) soit constituée de N motifs peut être modélisée par une *loi géométrique*, c'est-à-dire la succession de N actes de propagation indépendants et identiques, dont $N - 1$ succès (ajout d'un motif, probabilité α) et 1 échec (pas d'ajout de motif, probabilité $1 - \alpha$). On peut alors écrire :

$$\forall N > 1, \quad f_N = \alpha^{N-1}(1 - \alpha) \quad (3.5)$$

f_N n'est rien d'autre que la fraction de motif en nombre ! Cette loi de probabilité permet d'estimer la variation de masse molaire en nombre et en masse :

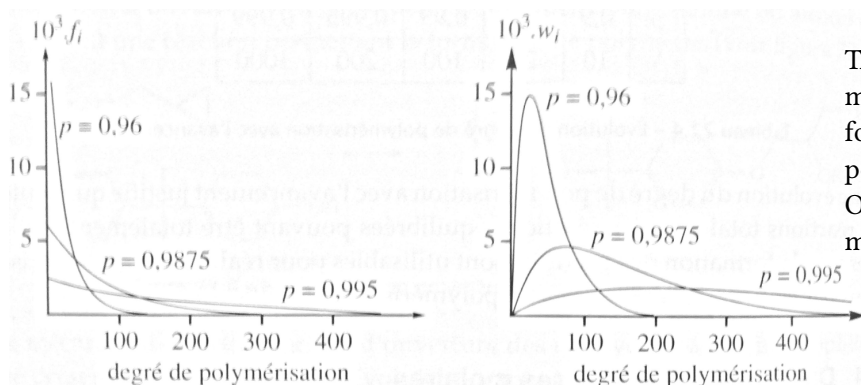


TABLE 3.2 – Évolution des fractions molaires et des fractions massiques en fonction du degré de polymérisation pour quelques valeurs de α . [2]
On peut raisonnablement lier fraction massique et molaire par la relation :

$$w_n \propto N \cdot f_N$$

Bien entendu, qui dit distribution de taille, dit statistique associée, typiquement vous trouverez pour la relation 3.4 :

$$\bar{M}_n \approx M_0 X_n \approx \frac{M_0}{1 - \alpha} \quad (3.6)$$

$$\bar{M}_w \approx M_0(1 + \alpha)X_n \quad (3.7)$$

$$\bar{I}_p \approx (1 + \alpha) \quad (3.8)$$

Lorsque le degré de polymérisation augmente ($\alpha \rightarrow 1$), on passe naturellement d'un système avec beaucoup de chaînes de faible poids à un système avec peu de chaînes de grand poids. Cela se traduit statistiquement par un $\bar{I}_p$ qui tend vers 2.

Plusieurs facteurs chimiques peuvent empêcher cet optimum de polymérisation. En voici une liste non exhaustive :

- la présence d'inhibiteur monovalent,
- le rejet de petits molécules à chaque étape (H_2O , ...) favorisant l'équilibre dans le sens indirect,
- la viscosité du milieu.

EXERCICE : Tiré de l'Agrégation 2018, II. 1.

Les premières synthèses de « poly(acide lactique) (PLA) » réalisées dès 1845, notamment par le chimiste français Théophile-Jules Pelouze, ont été faites par polymérisation par étapes de l'acide lactique et ont conduit à des poly(acide lactique)s de faible masse molaire. Dans le même temps, la synthèse de lactide a été effectuée par dépolymérisation d'un polymère de faible masse molaire (oligomère) du PLA. En 1995, la première synthèse d'un PLA de grande masse molaire ayant un indice de polymolécularité de 2 a été réalisée par polymérisation par étapes du L-acide lactique 4.

Dans cette synthèse du PLLA, la courbe représentant l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la quantité d'eau des valeurs de la masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ en fonction de la quantité d'eau formée a été représentée en Figure 3.1.

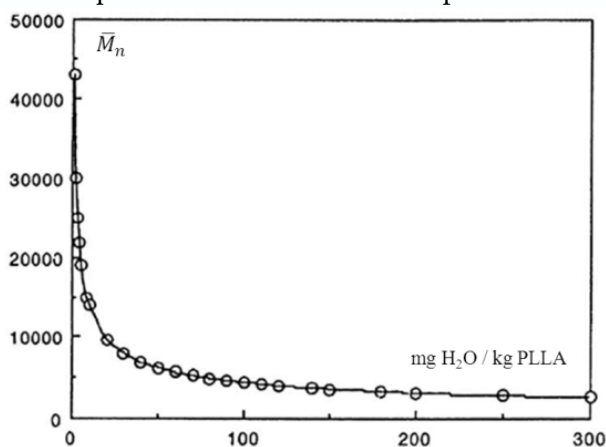


FIGURE 3.1 – Évolution des valeurs de la masse molaire moyenne en nombre du PLLA ($\bar{M}_n$) en fonction de la quantité d'eau contenue dans le milieu réactionnel lors de la polymérisation par étapes..

- Q1** En utilisant la représentation topologique, écrire l'équation de la réaction de polymérisation par étapes du PLLA.
- Q2** Proposer une explication pour rendre compte de l'allure de la courbe d'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la quantité d'eau de la Figure 5.
- Q3** Indiquer la quantité d'eau que le milieu réactionnel contient lorsque le polymère a un degré de polymérisation moyen en nombre ($\bar{DP}_n$) de 139.
- Q4** Proposer une méthode permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.
- Q5** Écrire le mécanisme de formation du lactide à partir d'un oligomère de PLA en catalyse acide (sans tenir compte de sa stéréochimie).
- Q6** La polymérisation de l'acide lactique conduit à la même famille de polymère que le lactide. Donner une explication.

3.2.2 Une polyaddition : la synthèse d'une mousse polyuréthane

EXERCICE : Tiré de CAPES 1999

Les deux tiers de la consommation d'anniline en Europe de l'ouest entrent dans la fabrication des 2,6-diisocyanatoluènes notés TDI et du 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane noté MDI. Par polymérisation, ces produits conduisent à la formation de mousses polyuréthanes. Les structures sont précisées ci-dessous.

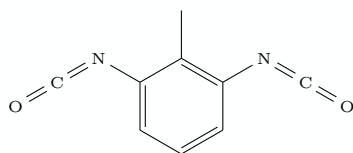


FIGURE 3.2 – Structure TDI.

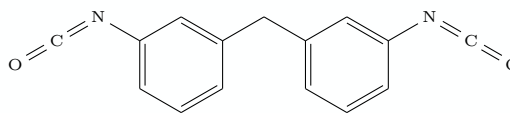


FIGURE 3.3 – Structure MDI.

Le 2,6-diaminotoluène est obtenu par hydrogénation catalytique du dérivé nitré correspondant, sous 60 bar et à 150 °C. On fait réagir ensuite le diaminotoluène dissous dans de l'*orthodichlorobenzène* avec le phosgène COCl_2 , à pression atmosphérique et en augmentant peu à peu la température.

- Q1** En partant de benzène, du chlorométhane et de tout composé minéral, proposer une synthèse du 2,6-dinitrotoluène. Préciser les réactifs et les conditions de réaction. On indique que l'action du trioxyde de soufre sur le benzène conduit à un acide benzenesulfonique $\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H}$. Le groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ est métadirecteur et peut être éliminé par action d'eau acidifiée.
- Q2** L'action du phosgène sur le 2,6-diaminotoluène conduit au TDI. Pour justifier la formation des groupements isocyanates, proposer un mécanisme laissant intervenir un intermédiaire instable qui conduit à la formation de l'isocyanate et de chlorure d'hydrogène.

On étudie désormais la réaction de polymérisation.

- Q3** En reprenant un composé organique comportant un groupement isocyanate simplifiée $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, écrire l'équation-bilan résultant de l'action d'un isocyanate d'alkyle avec un alcool primaire. Cette réaction peut se rapprocher de l'estérification. Le composé organique obtenu est un uréthane. Donner sa formule générale.

L'hydrolyse d'un isocyanate d'alkyle permet de régénérer l'amine et un constituant gazeux.

- Q4** Écrire l'équation-bilan de l'hydrolyse d'un isocyanate d'alkyle.

On souhaite réaliser une résine à partir de MDI et de l'éthane-1,2-diol.

- Q5** Pourrait-on obtenir le polymère en remplaçant l'éthane-1,2-diol par l'éthanol ? Écrire la structure du polymère formé à l'aide d'éthane-1,2-diol.
- Q6** Dans l'industrie, la nature, la longueur de chaîne hydrocarbonée sont en relation avec les propriétés physiques du matériau obtenu. L'apport contrôlé d'eau permet d'assurer la transformation du matériau polymère en mousse. Pourquoi ? Citer un domaine d'utilisation des mousses polyuréthanes.

3.2.3 Étude d'une cinétique de polymérisation par stade

EXERCICE : Tiré de l'Agrégation 2018, II. C.

L'étude cinétique de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle de différents PLA catalysée par le cyclohexylsalen-Al-OiPr est réalisée dans le toluène à 70 °C dans des conditions expérimentales identiques au protocole de synthèse décrit au paragraphe B.II. La concentration initiale en monomère $[M]_0$ est de 0.8 mol L^{-1} et le rapport des concentrations initiales de monomère M et d'amorceur A est maintenu constant ($\frac{[M]_0}{[A]_0} = 62$) dans chaque expérience. Différentes combinaisons de catalyseurs ((R,R)-1 ou mélange racémique (rac)-1) et de stéréoisomères de lactide (L-LA, D-LA ou rac-LA) ont été utilisées. Des prélèvements ont été réalisés régulièrement afin d'effectuer le suivi cinétique de la réaction.

Cette étude a permis de tracer les courbes de la Fig. 3.4. Les masses molaires moyennes en nombre

$\bar{M}_n^{SEC}$ des polymères obtenus ont été déterminées par SEC et leur évolution en fonction de la conversion du monomère en polymère est représentée sur la Fig. 3.5.

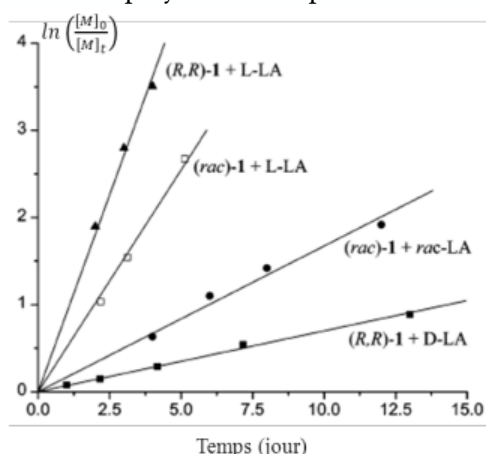


FIGURE 3.4 – Suivi cinétique de la réaction de polymérisation du lactide pour différentes combinaisons de catalyseurs et de stéréoisomères du lactide (LA); $[M]_t$: concentration du monomère à l'instant t , $[M]_0$: concentration du monomère à l'instant initial.

On suppose que lors de la polymérisation, l'amorçage s'effectue beaucoup plus rapidement que la propagation.

Q1 Établir l'expression de la concentration $[M^*]_t$ en espèce active M^* en fonction du temps t au cours de la phase d'amorçage. En déduire les concentrations en monomère M , en espèce active M^* et en amorceur A à l'issue de l'étape d'amorçage. On notera $[M]_t$ la concentration du monomère à l'instant t et $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur.

On suppose aussi que la réactivité des centres actifs $M_n M^*$ est indépendante de la longueur des chaînes macromoléculaires et qu'il n'y a pas de réactions de terminaison.

Q2 Montrer alors que la loi de vitesse de la réaction de polymérisation du lactide, qui s'identifie à la vitesse de disparition du monomère M , s'écrit :

$$v_p = k_p [M]_t [A]_0$$

où v_p est la vitesse de la réaction de polymérisation du lactide et k_p est la constante cinétique de la réaction de propagation.

Q3 Déterminer les valeurs expérimentales de la constante cinétique de la réaction de propagation dans le cas des réactions $((R,R)-1 + L-LA)$ et $((R,R)-1 + D-LA)$.

Afin de paramétrer l'avancement de la réaction de propagation, on introduit la variable $\nu = \frac{([M]_0 - [M]_t)}{[A]_0}$.

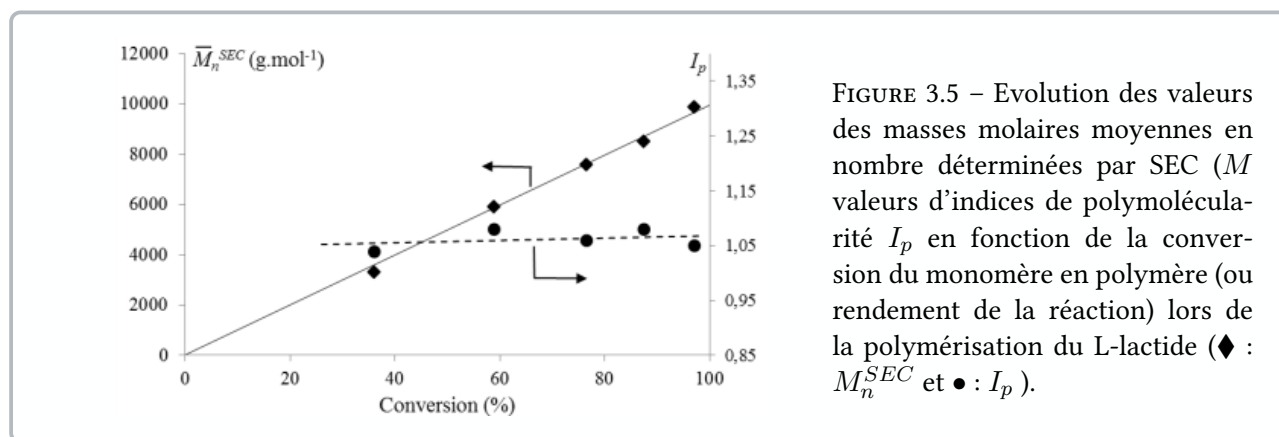
Q4 Établir les expressions des concentrations des espèces actives M^* , MM^* , M_2M^* et M_3M^* à l'instant t en fonction de ν .

Q4 En supposant que la polymérisation s'achève avec l'épuisement du monomère, montrer que la distribution de longueur des polymères obtenus obéit à la loi de Poisson :

$$[M_n M^*]_\infty = [M_{n+1}]_\infty = \frac{\lambda^n}{n!} [A]_0 e^{-\lambda}$$

où $[M_n M^*]_\infty$ et $[M_{n+1}]_\infty$ désignent les concentrations finales de l'espèce active $M_n M^*$ et du polymère contenant $(n + 1)$ monomères M , et $\lambda = \frac{[M]_0}{[A]_0}$.

Q5 Sachant que la moyenne et l'écart-type de la loi de Poisson (1) valent respectivement λ et $\sqrt{\lambda}$, justifier que les chercheurs aient pu conclure des courbes des Fig. 3.4 et 3.5 que la réaction de polymérisation était « vivante » et « contrôlée ».



3.3 Polymérisation en chaîne

3.3.1 Mode de synthèse

La polymérisation en chaîne est particulièrement importante puisqu'elle est la plus répandue en industrie. On peut la subdiviser en 4 grands modes de synthèse, dépendant de la nature des espèces réactive mises en jeu durant la polymérisation :

- *anionique*, correspondant à l'emploi d'espèces basiques,
- *cationique*, correspondant à l'emploi d'espèces acides,
- *coordination*, correspondant à l'emploi de métaux de transitions,
- *radicalaire*, correspondant à l'emploi d'espèces radicalaires.

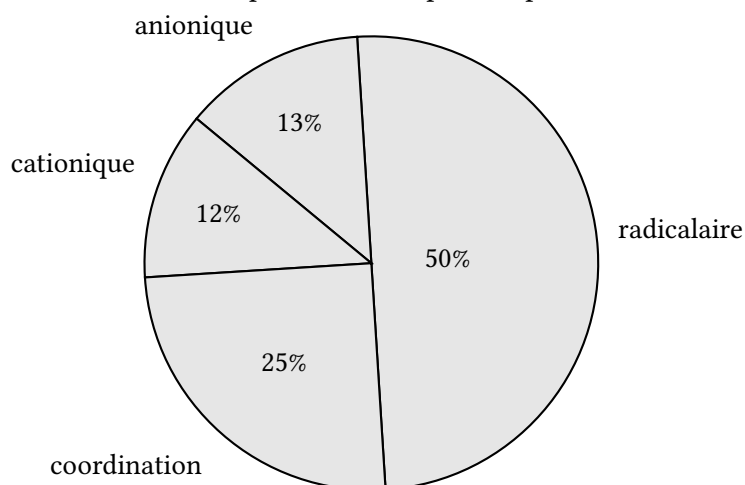


FIGURE 3.6 – Représentation de la part relative en tonnage des différents mécanismes de polymérisation en chaîne.[4]

Ces méthodes de synthèse ne sont pas exclusives ! C'est-à-dire que certains monomères ne peuvent pas être polymérisés par l'une de ces quatre méthodes, par exemple l'acétate de vinyle ou l'acide acrylique. D'autres, comme le styrène, sont polymérisable par n'importe laquelle de ces quatre méthodes.

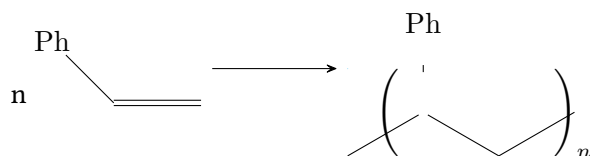
C'est sur ces derniers qu'un agrégatif en recherche de simplicité et de généralité se doit de s'attarder.

3.3.2 Réactifs et mécanistique

Les mécanismes en chaîne sont tous décomposables en deux grandes étapes :

- *amorçage* : regroupe les actes élémentaires permettant le transfert de la réactivité d'un amorceur vers un monomère,
- *propagation* : regroupe les actes élémentaires permettant l'allongement des chaînes.

Nous choisirons d'illustrer nos propos par la suite, principalement sur le poly(styrène), polymérisable avec les 4 modes de synthèse. Nous rappelons l'équation de réaction. Nous pouvons l'écrire comme suit :



Dans certaines conditions, d'autres étapes peuvent avoir lieu :

- *terminaison* : regroupe les actes élémentaires permettant de mettre fin à la réactivité terminale de la chaîne, ce qui équivaut à un arrêt complet du processus de polymérisation
- *transfert* : regroupe les actes élémentaires correspondant à la migration d'une portion de chaîne d'un site de la chaîne vers un autre.

On ne s'est basé ici que sur la nature des espèces réactives pour présenter la faisabilité d'une polymérisation. La thermodynamique permet de faire une analyse plus fine de la polymérisabilité.

3.3.3 Thermodynamique des réactions de polymérisation

On considère un système fermé à pression et température constante. Dans le cadre d'une étape de propagation, on peut résumer la réactivité à l'équilibre suivant :



avec PM_n une chaîne polymérique composée de n monomères, notés M .

On peut associer à chaque acte élémentaire (n) :

- un quotient réactionnel, noté $Q_r^{(n)}$:

$$Q_r^{(n)} = \frac{[PM_{n+1}^*]}{[PM_n^*][M]} \quad (3.10)$$

- une enthalpie libre de réaction, notée $\Delta_r G_n$:

$$\Delta_r G_n = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r^{(n)} \quad (3.11)$$

Si les concentrations en des polymères avec différents degrés de polymérisations sont proches ($[PM_{n+1}^*] = [PM_n^*]$) et que chaque acte de propagation est équivalent (permet de retirer l'indice n), on peut alors écrire en utilisant la définition de l'enthalpie libre $G = H - TS$:

$$\Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + RT \ln \frac{1}{[M]} \quad (3.12)$$

À l'équilibre ($\Delta_r G = 0$), on obtient alors une expression de la température de plafond, notée T_{pl} :

$$T_{pl} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ + R \ln [M]_{\text{eq}}} \quad (3.13)$$

Cette température est une indication simple de la faisabilité de la polymérisation. Trois cas de figures se présentent :

- $T > T_{pl}$, la polymérisation est défavorisée. Les macromolécules se dépolymérisent majoritairement ;
- $T = T_{pl}$, l'équilibre entre polymérisation et dépolymérisation est atteint. Les macromolécules se polymérisent autant qu'elles se dépolymérisent ;
- $T < T_{pl}$, la polymérisation est favorisée. Les macromolécules se polymérisent majoritairement.

ATTENTION !

Cette grandeur a le défaut de dépendre de l'état de référence que vous choisissez ! Ce n'est donc qu'une valeur indicative.

Des valeurs peuvent être obtenues pour quelques polymères usuels :

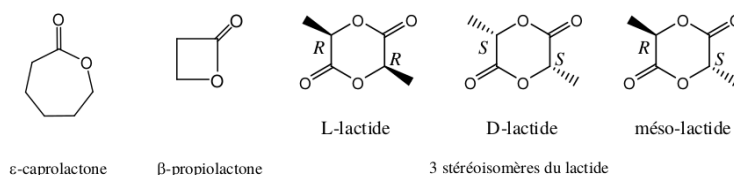
L'enthalpie de polymérisation est négative, ce qui se justifie bien puisque l'on passe d'une liaison double à une liaison simple. L'entropie est négative puisque la polymérisation correspond au passage de monomères en solutions à une molécule unique. On a donc une diminution du nombre de degrés de liberté du système.

Monomère	$\Delta_r H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_r S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$T_{pl} (\text{K})$
Éthène	-93	-155	610
Méthacrylate de méthyle	-56	-117	198
Styrène	-73	-104	395
Tétrafluoroéthylène	-163	-112	1100
Buta-1,3-diène	-73	-89	585
2-méthylbuta-1,3-diène	-75	-101	466

TABLE 3.3 – Enthalpies et entropies de polymérisation à 25 °C en prenant le monomère pur comme état de référence.

EXERCICE : Tiré de l'agrégation, Sujet C, II. A.

Les lactones sont des esters cycliques de taille variable. Dans cette partie, on s'intéresse à trois monomères : ϵ -caprolactone, β -propiolactone et une dilactone, le lactide qui existe sous forme de 3 stéréoisomères.



De nombreux monomères cycliques, comme les lactones ou les lactides peuvent être polymérisés par ouverture de cycle. Trois méthodes de synthèse peuvent être proposées selon le monomère : la polymérisation anionique, cationique ou de coordination. La polymérisabilité ou l'aptitude à la polymérisation d'un monomère cyclique dépend de facteurs thermodynamiques et cinétiques. Le facteur thermodynamique met en jeu la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à la structure linéaire du polymère. Dans le Tableau 3.4, on donne les valeurs d'enthalpie et d'entropie standard de propagation pour trois monomères.

Monomère	$\Delta_p H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_p S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
ϵ - caprolactone	-28.8	-53.9
β - propiolactone	-82.3	-74.0
lactide	-22.9	-41.0

TABLE 3.4 – Autres monomères utilisés en polymérisation anionique.

- Q1 Lors d'une polymérisation en chaîne, on considère que toutes les réactions se produisant au cours de la propagation possèdent les mêmes grandeurs thermodynamiques ($\Delta_p H^\circ$, $\Delta_p S^\circ$). Proposer une explication.
- Q2 Justifier le signe de l'entropie standard de propagation.
- Q3 Expliquer la différence d'enthalpie standard de propagation observée pour l'ouverture de cycle des trois monomères.

To be continued ...

QUE RETENIR ...

Il existe 4 formes de réactivité que l'on peut classer en fonction de la nature de l'amorceur/de l'extrémité réactive de la chaîne.

Dans n'importe quel cas de figure, la polymérisation ne peut avoir lieu que si :

- il dispose d'un amorceur (ionique/radicalaire) pouvant activer nucléophilement ou électrophilement les monomères. L'amorceur doit donc être extrêmement réactif en présence des monomères.
- respecter les conditions de la thermodynamique pour favoriser la polymérisation. La *température de plafond* est une valeur indicative de la température maximale à laquelle on peut espérer

- travailler car la polymérisation est généralement un processus de *basse température*.
- il peut contrôler la *fin de la polymérisation* dans la majorité des cas en jouant sur son milieu réactionnel

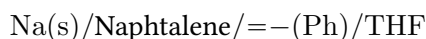
3.3.4 Polymérisation anionique

On appelle *polymérisation anionique*, les polymérisations où les *intermédiaires réactionnels* sont des *carbanions*. Il s'agit d'une méthode ancienne, utilisée dès le début du 20^e siècle, notamment en Allemagne, dans le cadre de la production de caoutchouc synthétique, nommé « Buna ». Dans les années 60', ce type de polymérisation a connu un regain d'intérêt dans le cadre de la synthèse du polystyrène et de ses dérivés, qui en est aujourd'hui le produit phare.

Bien que cette méthode ne représente que le huitième des tonnages mondiaux de polymère., elle permet la synthèse de quelques matériaux phares : polystyrène expansé, adhésifs commerciaux à prise instantanée (dénommés Cyanolite ou « Super Glue »), ...

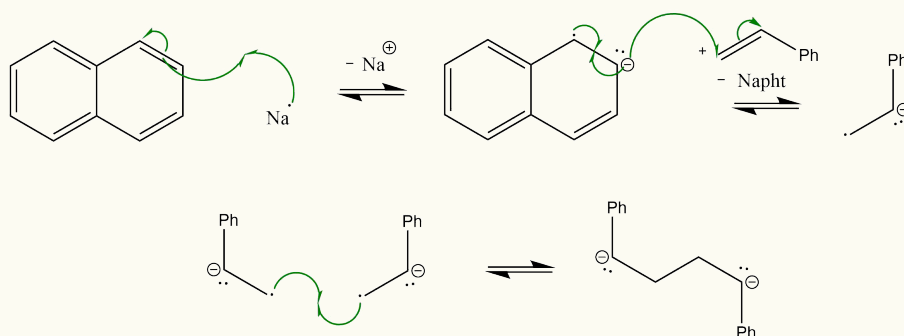
3.3.4.1 Mécanisme

On considérera les conditions de réaction suivante :

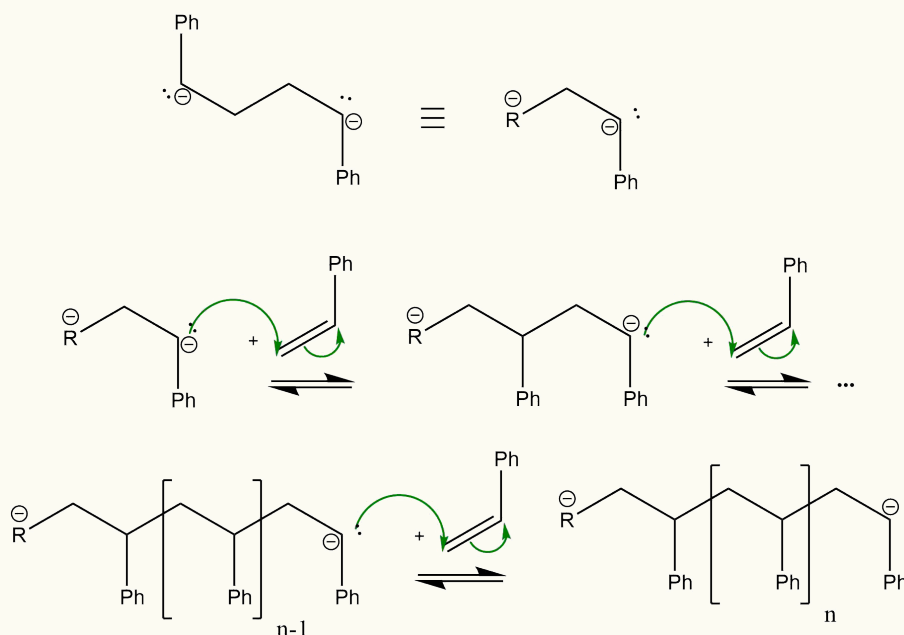


PROPOSITION DE MÉCANISME :

AMORÇAGE :



PROPAGATION :



On génère un site actif terminal, qui en l'absence de terminateur reste actif. On parle alors de polymérisation « vivante », c'est-à-dire que la longueur de la chaîne polymérique dépend exclusivement de la quantité de monomère introduite !

Dans la mesure où l'amorçage est quasi-simultanée, cela se traduit par l'obtention de polymères dont la distribution en taille est extrêmement étroite ! Les polymères sont dits *monodisperses* (cf cinétique).

En jouant sur la nature chimique des monomères, le chimiste peut créer des polymères *séquencés*, constitués d'une séquence de blocs successifs de motifs différents.

On appelle ces polymères des *copolymères à blocs*. On trouve de nombreux exemples comme par exemple le *polystyrène choc* (copolymère séquencé de styrène-butadiène), EVA (copolymère éthylène-acétate de vinyle).

EXERCICE : Suite de l'agrégation, Sujet C, II. A.

Q4 Écrire, pour les trois monomères, la réaction d'amorçage par le méthanolate de sodium en supposant que cette réaction conduit à la formation d'anions alcoolates.

Q5 En fait, dans le cas de la β -propiolactone, on observe principalement la formation d'un anion carboxylate. Proposer un mécanisme d'ouverture conduisant à cette espèce.

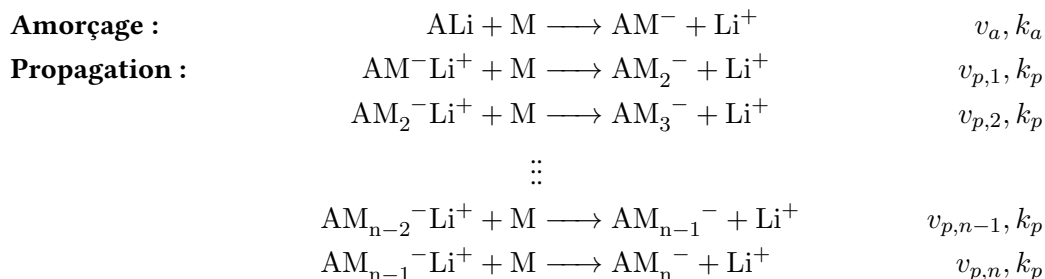
Q6 Une fois la réaction d'amorçage réalisée, écrire la première étape de la réaction de propagation se produisant lors de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone et de la β -propiolactone.

3.3.4.2 Cinétique de la polymérisation anionique

On se placera dans les hypothèses ci-dessous :

- travailler en réacteur *fermé*, dans un milieu parfaitement *homogénéisé*,
- l'acte d'amorçage est supposé très rapide devant l'acte de propagation. On le considérera *instantané* à l'échelle de temps de la polymérisation et *totale*,
- *absence d'inactivateur* de polymérisation.

On réduira le mécanisme précédent (ici avec du BuLi comme activateur) au modèle cinétique suivant :



- $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur,
- $[M](t)$ la concentration en monomère,
- $[BuM_i](t)$ la concentration en polymères composés de i motifs,

Au vu du mécanisme, on voit que :

- la concentration totale en centres réactifs est égale à la concentration initiale en amorceur, c'est-à-dire que pour les n espèces réactives, on peut écrire la relation de conservation suivante :

$$\sum_{i=1}^n [BuM_i^-](t) = [A]_0 \quad (3.14)$$

- la vitesse apparente de polymérisation v_p résulte de la mise en parallèle de n actes élémentaires simultanées et "cinétiquement" équivalents (même activation).

On peut alors écrire en appliquant la loi de *van't Hoff* à chaque acte élémentaire :

$$v_p(t) = \sum_{i=1}^n v_{p,i}(t) \quad (3.15)$$

$$= k_p [M](t) \underbrace{\sum_{i=1}^n [BuM_i^-](t)}_{[A]_0} \quad \text{avec (3.14)} \quad (3.16)$$

Or par définition, on a :

$$v_p(t) = \sum_{i=1}^n v_{p,i}(t) \quad (3.17)$$

$$= -\frac{d[M]}{dt}(t) \quad (3.18)$$

En combinant (3.16) et (3.18) et en ajoutant une condition initiale sur la concentration en monomère, on aboutit au système d'équation différentielle linéaire à coefficient constant ci-dessous dont la solution est bien connue :

$$\begin{cases} [M](0) = [M]_0 \\ \frac{d[M]}{dt} = -k_p [A]_0 [M] \end{cases} \implies [M](t) = [M]_0 \cdot e^{-k_p [A]_0 t} \quad (3.19)$$

Cette loi est assez bien vérifiée dans le cadre des réactions présentant des paires d'ions intimes, sans équilibre de dissociation. Par exemple, pour le polystyrène sodium PS^-Na^+ en solution dans le THF à 25 °C, il est obtenu $k_p \approx 80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3.4.3 Conditions opératoires

3.3.4.3.1 Amorceurs Les amorceurs sont des *bases* de Brönsted ou de Lewis. On utilise généralement des *bases fortes*. La plus employée est le *radical-anion du naphthalène*, préparé par action du sodium sur le naphthalène.

L'amorceur doit présenter les propriétés suivantes :

- une efficacité de l'amorçage proche de 1, c'est-à-dire que l'intégralité des amorceurs sont convertis en sites actifs ;
- un acte d'amorçage très rapide (au sens de la cinétique) devant les actes de propagation.

Les plus courants sont en général : des amidures, les alcoolates, les organomagnésiens (ex : butyllithium BuLi, cumyloxytassium $Ph-C(CH_3)_2K$), ...

3.3.4.3.2 Contre-ions Le contre-ion joue un rôle clef dans les actes de propagation. Des études cinétique montre que :

Cation	k_p (en $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Li^+	0.94
Na^+	3.40
K^+	19.8
Rb^+	21.5
Cs^+	24.5

FIGURE 3.7 – Constante de réaction associé à un acte élémentaire lors de l'étape de propagation de la polymérisation anionique du styrène dans le dioxane à 25 °C. [2]

Dans le plus simple des cas, l'agent d'amorçage existe généralement sous deux formes :

- une forme libre qui est par nature active,
- une forme agrégée qui est par nature inactive.

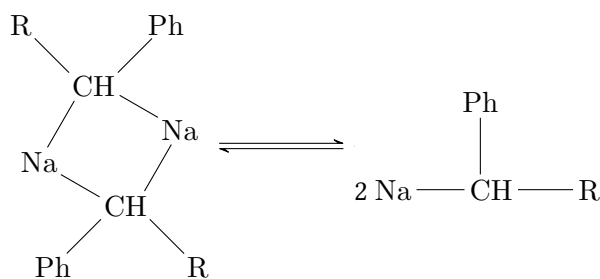


FIGURE 3.8 – Équilibre entre forme agrégée et forme libre. [7]

En conséquence, il est courant dans ce type de synthèse d'employer des agents de complexations tel que les éthercouronnes.

3.3.4.3.3 Monomère Les monomères doivent présenter :

- un site électrophile,
- un groupe stabilisant la charge négative du carbanion produit, généralement par délocalisation électronique pour par la présence de groupement électroattracteurs.

Tout comme le solvant, ils ne doivent pas être protique !

3.3.4.3.4 Solvant La présence d'anions très réactifs impose l'emploi de solvants qui soient nécessairement *aprotique* et *peu oxydant*. Le milieu est préalablement *desoxygéné*. Le solvant joue plusieurs rôles clefs dans ce type de synthèse :

- *effet dispersant*, permettant de diminuer la densité moyenne de réactions se déroulant dans un volume donné ;
- *effet caloporteur*, c'est-à-dire que le solvant doit être capable d'*absorber l'énergie thermique* dégagée par les réactions sont fortement exothermiques ;
- *effet dissociant*, permettant d'augmenter la dissociation des éventuels paires d'ions pouvant se former entre les cations métalliques et les anions organiques ;

Les solvants généralement employés sont soit des *hydrocarbures*, *aliphatiques ou aromatiques*, notamment si le contre-ion est "volumineux", ce qui limite la formation de paires intimes.

Des exceptions existent, notamment les *organomagnésiens* doivent être employé en *milieu étheroxyde* (type tétrahydrofurane THF). La recherche d'un solvant plus *dispersant* peut parfois jouer un rôle clef :

Solvant	ϵ_r	k_p (en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Benzène	2.2	2
Dioxanne	2.2	5
Tétrahydrofurane	7.6	550

TABLE 3.5 – Constante diélectrique relative et constante de réaction associé à un acte élémentaire lors de l'étape de propagation de la polymérisation anionique du styrène dans le contre-ion Na^+ . [7, 2]

Dans le cas de la synthèse du styrène (cf Tab. 3.5), l'emploi d'un solvant plus *polaire* mais surtout plus *dispersant* permet d'augmenter la vitesse de réaction.

3.3.4.4 Stéréochimie

Généralement, le chimiste assez peu de contrôle sur la stéréochimie du produit final. Il n'y a pas de règle générale s'appliquant à tous les monomères. On constate expérimentalement sur les composés vinyliques que :

- la formation de paires intimes (milieu apolaire) engendre des séquences isotactiques,
- la présence de chaîne peu complexée (milieu polaire) engendre plutôt des séquences syndiotactique.

Ces observations sont résumées dans le tableau suivant :

toluène : diméthoxyéthane	Composition [%]		
	I*	H*	S*
100 : 0	59	23	18
38 : 62	24	32	44
0 : 100	13	25	62

TABLE 3.6 – Influence de la polarité du milieu sur la stéréorégularité du PMMA polymérisé à -30°C par le BuLi. [7]

3.3.4.5 Copolymérisation

Du fait de la nature de vivante de la réaction, celle-ci est couramment employée dans la synthèse des polymères par bloc.

Un des exemples les plus courant est le copolymère styrène-butadiène permettant de rendre le polystyrène plus mou et élastique.

EXERCICE : Application Directe

Proposer un mécanisme anionique en 3 étapes pouvant rendre compte de la formation d'une séquence poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène)

Ceci permet d'élargir la gamme des fonctions du polystyrène aux films protecteurs, adhésifs, mastics, joints.

QUE RETENIR ...

La polymérisation anionique fait intervenir des précurseurs carbanioniques, à froid, dans un milieu généralement polaire et dispersant. Elle présente deux avantages majeurs :

- qualifiable de « vivante », permettant de créer des séquences séquencées,
- moduler sa réactivité en jouant sur la nature et le nombre des contre-ions présents.

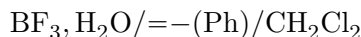
Cependant, cette voie de synthèse offre extrêmement peu de contrôle de la stéréorégularité.

3.3.5 Polymérisation cationique

Sur le principe, celle-ci se rapproche énormément de la polymérisation anionique, la principale différence étant que le site actif est de nature carbocationique. Ce mode de synthèse a été particulièrement employé au milieu du vingtième siècle en permettant la synthèse d'hydrocarbures, tels que l'isobutène ou de monomères carbonylés (formaldéhyde ...) ou d'éthers cycliques (oxiranes, tétrahydrofurane, cyclosiloxanes, ...). Cependant, ce type de réaction est généralement *peu sélective* et est fortement limité par les *réactions de transferts*. Elle représente environ un quart des tonnages mondiaux.

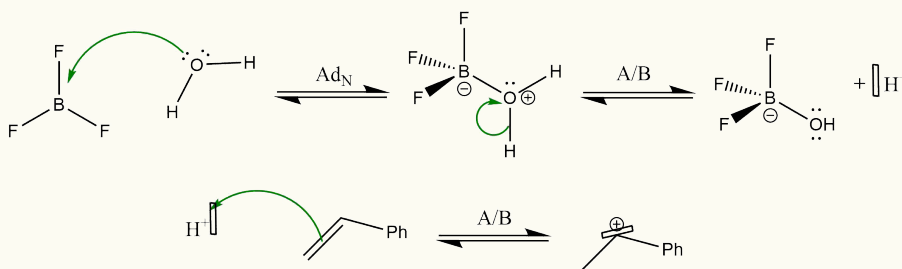
3.3.5.1 Mécanisme

On considérera les conditions de réaction suivantes :

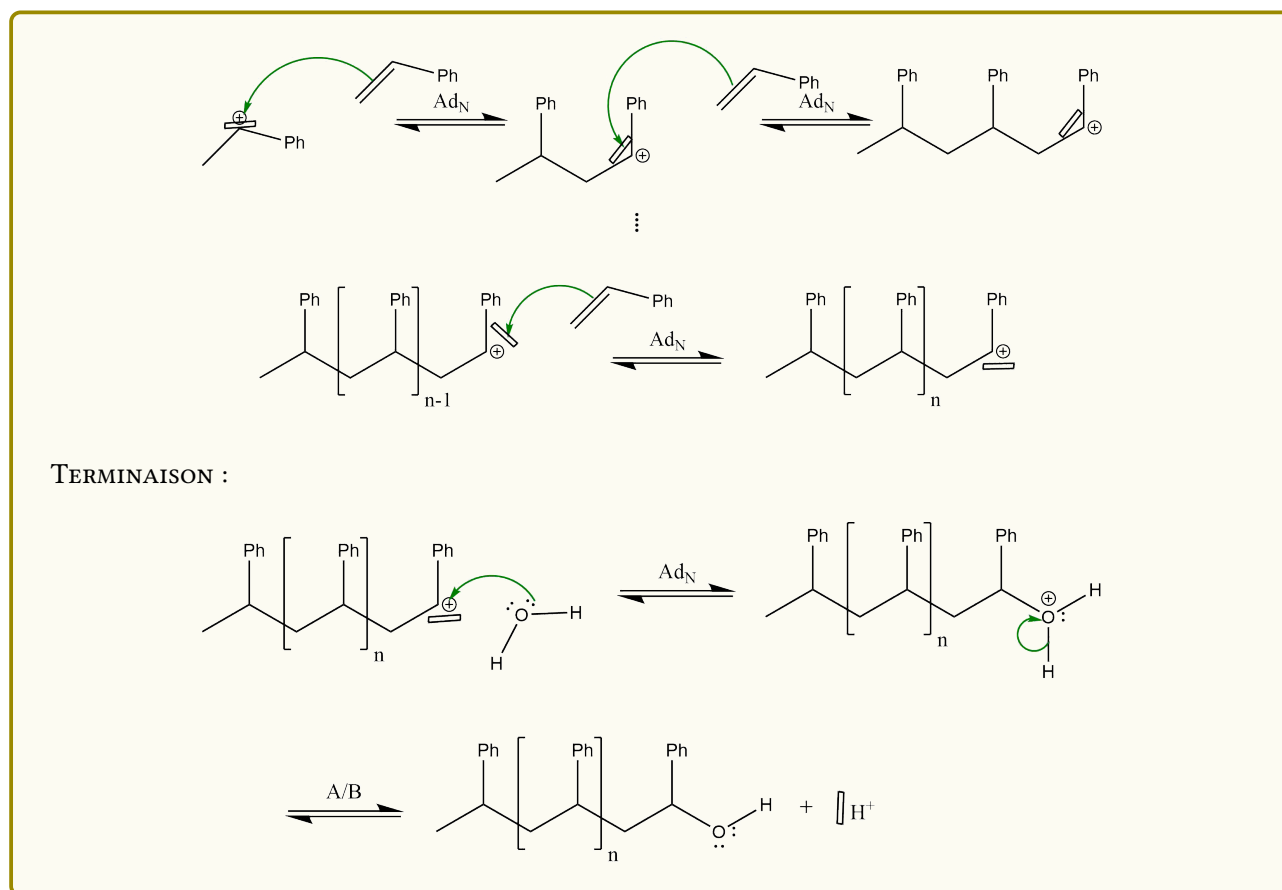


PROPOSITION DE MÉCANISME :

AMORÇAGE :



PROPAGATION :



3.3.5.2 Analyse des différentes étapes

3.3.5.2.1 Solvant Le solvant joue un rôle similaire au cas de la polymérisation anionique. Ils jouent le rôle de caloporteurs (hydrocarbures aliphatiques), d'agents solvatants des espèces électrophiles (nitro-alcane) et/ou de milieu dissociant des paires d'ions libres (dichlorométhane, $\epsilon_r(25^\circ\text{C}) = 8.93$)

3.3.5.2.2 Amorceurs Pour l'amorçage, l'amorceur joue le rôle d'activateur de l'électrophilie du monomère. Il doit présenter un caractère d'acide de Brønsted (analogie possible avec Ad_E sur les alcènes) ou d'acide de Lewis (analogie possible avec la réaction de Friedel-Craft).

Nous pouvons donc discuter de la nature des acides employés :

- les *acides de Brønsted* : l'acide perchlorique (HClO_4), l'acide trifluorométhylsulfonique ($\text{H-SO}_3\text{-CF}_3$), l'acide trifluoroacétique (HOC(O)CF_3) ou l'acide iodhydrique (H-I) sont des acides fort communément employés. Le dernier présente le défaut de donner un anion qui est un excellent nucléophile, ce qui peut en faire un concurrent à la nucléophilie du monomère. Dans ce cas, la réaction de polymérisation est empêchée :
De ce fait, les acides de Brønsted présentant une bonne délocalisation de la charge sont généralement privilégiés, soit $\text{H-SO}_3\text{-CF}_3$ ou HOC(O)CF_3 .
- les *acides de Lewis* : le trifluorure de bore (BF_3), le trichlorure d'aluminium (AlCl_3), le tétrachlorure de titane (TiCl_4), le tétrachlorure d'étain SnCl_4 ou le pentachlorure d'antimoine (SbCl_5). À la lumière des réactions de la chimie organique, il semble naturel que ces amorceurs agissent soit directement, soit après auto-ionisation sur les monomères.

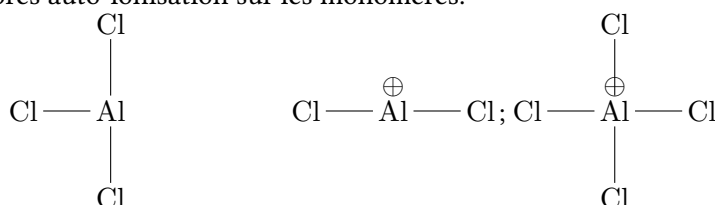


FIGURE 3.9 – Forme précurseur [Gauche] et forme réactive [Droite] de AlCl_3 . [7]

Cependant, en général, les acides de Lewis agissent de concert avec un acide faible, jouant le rôle de

coamorceur. Ceci est par exemple le cas du système réactif $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ sur les systèmes vinyliques :

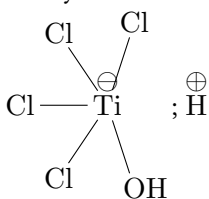
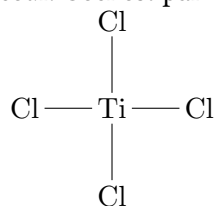
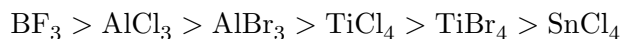


FIGURE 3.10 – Forme précurseur [Gauche] et forme réactive [Droite] du tétrachlorure de titane / eau. [7]

Pour fixer les idées sur la réactivité relative des acides de Lewis en présence d'eau comme cocatalyseur, la série réactive suivante peut être dressée :



3.3.5.2.3 Propagation L'activation des actes de propagation dépend de la nature du monomère employé. Il existe deux grandes catégories de monomères employés : les monomères vinyliques ou les cycles. Quelques aspects sont essentiels à avoir en tête pour rationaliser leur réactivité :

- plus le *carbocation est instable, plus la propagation est favorisée*,
- plus un *cycle est tendu, plus la propagation est favorisée*.

On peut donc rationaliser la réactivité des carbocations en employant les critères usuels (substituant, solvation, etc).

La taille des cycles présentent une importance majeure. En effet, plus le cycle est contraint, plus l'ouverture en sera facilitée. Du point de vu de la thermodynamique, ceci se traduit par une augmentation de la borne supérieure des températures de plafond.

3.3.5.2.4 Transferts Il existe deux types de transferts communs :

- réactions avec β -élimination du proton, communément observé dans le cas du styrène :

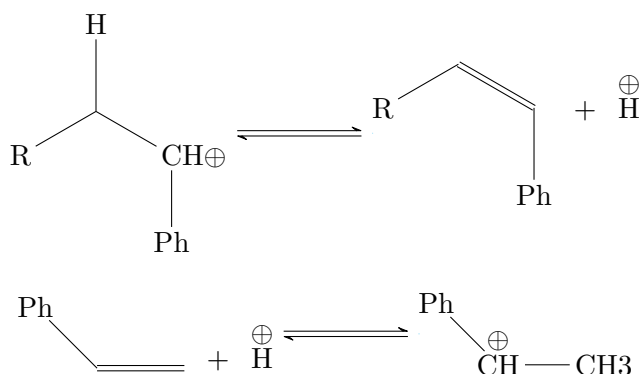


FIGURE 3.11 – Terminaison par β – E couramment rencontrée dans le styrène.

- réactions type *Friedel-Crafts*, lorsque des noyaux aromatiques sont présent dans le milieu (monomère, solvant voire l'amorceur).

EXERCICE : Application Directe

En vous basant sur vos connaissances sur la réaction de Friedel-Craft, proposer une explication mécanistique aux trois situations suivantes rencontrées dans le cas du poly(styrène) :

- chaîne terminage réagit de manière intramoléculaire ;
- chaîne terminale réagit avec un monomère ;
- chaîne terminale réagit avec un substituant d'une autre macromolécule du milieu.

La faisabilité de ce type de réaction dépend de la facilité à additionner un hétéroatome nucléophile sur site carbocationique. De ce fait, ces processus sont soit intra- soit inter- moléculaire. En l'absence de contrainte intramoléculaire, le premier est cinétiquement fortement privilégié.

3.3.5.2.5 Terminaison La terminaison résulte, le plus souvent, de l'emploi de *terminateurs basiques*. L'idée est de générer dans le milieu des carbocations "trop stable" qui ne pourront pas réagir avec d'autres centres.

Souvent, il peut s'agir du :

- *transfert intramoléculaire*,
- *coamorceur* (voir mécanisme)

EXERCICE : Application Directe

Rationnaliser la terminaison de la réaction de polymérisation du polystyrène par migration intramoléculaire de la charge terminale. Expliquer en quoi le carbocation est moins réactif.

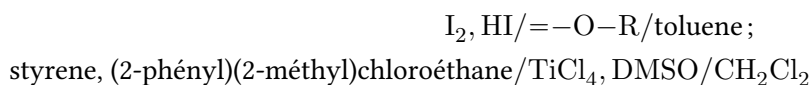
3.3.5.3 Elle peut être qualifiée de « vivante » dans certains cas

À l'image de ce qui est observé dans les polymérisations anioniques, les polyméristes ont cherchés à réduire la réactivité des carbocations de manière à contrôler la polymérisation. Ceci est illustré dans le cas de la polymérisation du tétrahydrofurane par l'amorceur $[R-CO-Cl/Ag^+ClO_4^-]$.

Pour obtenir une polymérisation répondant aux critères de polymérisation vivante, le polymériste de synthèse peut jouer sur les facteurs suivants :

- stabiliser fortement le carbocation en jouant sur les substituants,
- solvant peu polaire et surtout peu dispersant, pour favoriser la formation de paire d'ions-intimes,

Ces conditions ont été réunies dans plusieurs systèmes modèles (monomère/amorceurs/solvant) dont une liste non exhaustive est présentée ci-dessous.



QUE RETENIR . . .

La polymérisation cationique est basée sur la présence d'un carbocation en position terminale de la chaîne, initié par un acide de Lewis ou de Brønsted.

En général, ces réactions présentent de nombreuses réactions de terminaison et de transfert qui limitent la longueur de chaîne. De plus, il n'existe aucun contrôle fin de la sélectivité.

Il faut donc moduler la réactivité en jouant sur la *substitution*, le *précuseur* ou l'*état de solvation* du carbocation pour obtenir des polymérisations qualifiables de vivantes.

3.3.6 Polymérisation radicalaire

Ce mode de polymérisation est le plus important en industrie ! Elle est la voie de synthèse de nombreux *polymères de référence* comme :

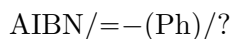
- le polyéthylène de basse densité, qualifié de basse densité du fait des nombreuses chaînes latérales de sa structure, signe de nombreux transferts.
- le polychlorure de vinyle, en général *régulier*, *atactique* et *amorphe*.
Les conditions sont plus douces : $\approx 50^\circ C$, 9 bar.
- le polystyrène, en général *atactique* et *amorphe*.

[ci-dessus, classés par tonnage décroissant.]

Ce mode de synthèse est caractérisé par un amorceur de polymérisation/extrémité de chaîne de nature radicalaire. Ce mode de synthèse se caractérise aussi par de nombreuses *réactions de transfert* de chaîne.

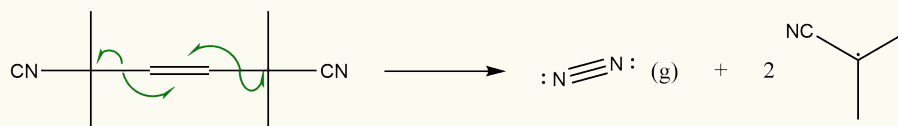
3.3.6.1 Mécanisme

On considérera les conditions de réaction suivante :

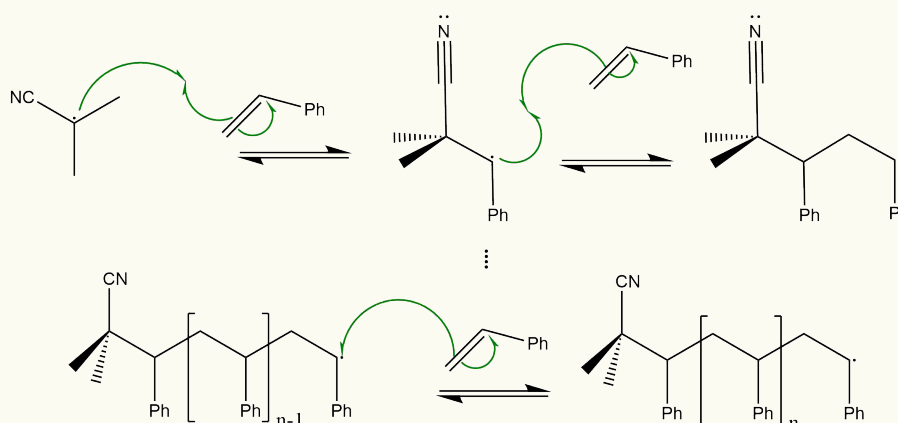


PROPOSITION DE MÉCANISME :

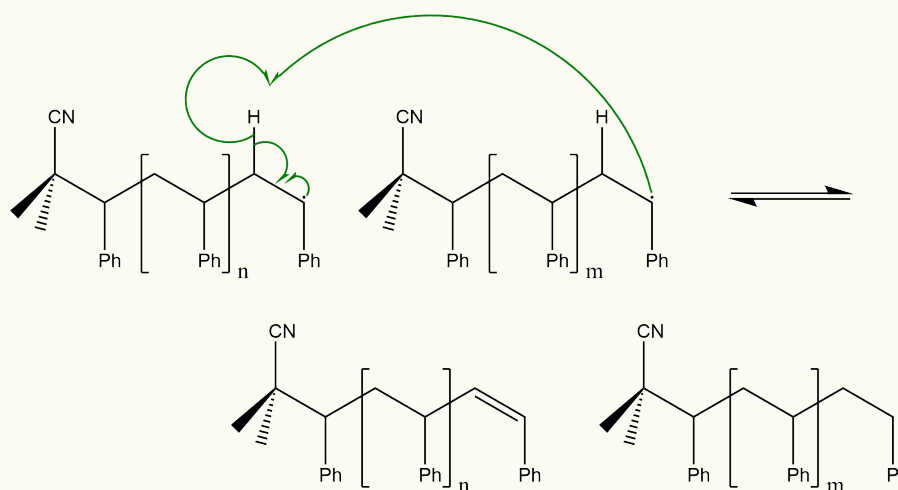
AMORÇAGE :



PROPAGATION :



TERMINAISON :



ATTENTION !

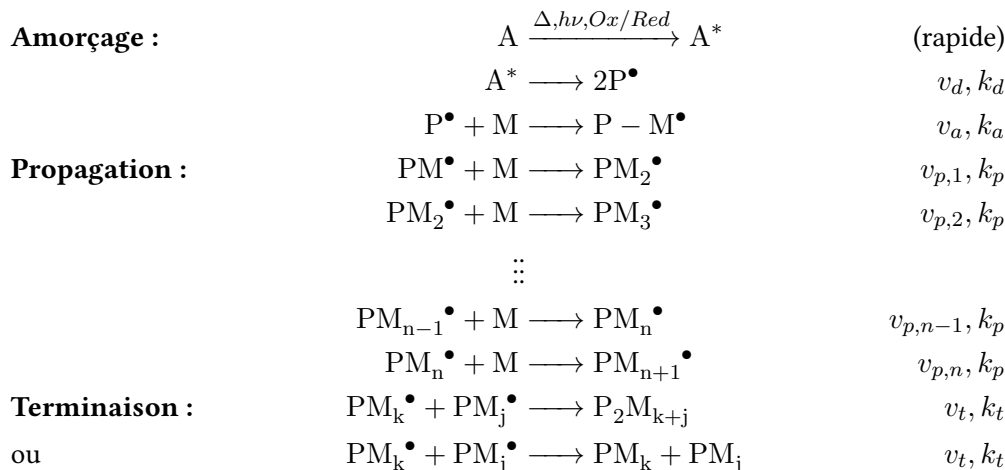
L'absence de solvant n'est pas involontaire. Les mécanismes radicalaires sont réalisés dans des milieux hétérogènes, par exemple dans des *émulsions*.

3.3.6.2 Cinétique

On va chercher à modéliser de manière simple le mécanisme précédent afin d'obtenir les dépendances de la vitesse de polymérisation.

On posera les hypothèses suivantes dans notre modèle cinétique

- les *réactions de transferts* sont *négligées*,
- les actes de propagation sont *indépendants* et *équivalents*,
- l'*approximation des états quasi-stationnaire* est appliquée à tous les intermédiaires radicalaires.
- l'*approximation de la chaîne infinie*, on considérera qu'il y a une infinité de longueurs de chaîne synthétisables,
- l'activation de la terminaison est indépendante de la longueur de chaîne.



où k, j, n sont associés au nombre de motif de la chaîne principale.

On va définir une vitesse de polymérisation comme la vitesse *de disparition en monomère*.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = v_a + \sum_{i=1}^{\infty} v_{p,i} \quad (3.20)$$

ATTENTION !

Il faut avoir en tête deux choses :

- l'allongement infini de la chaîne implique une condition aux limites sur la concentration :

$$[PM_n^\bullet] \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

- la cinétique dépendra du processus d'amorçage que l'on choisira. C'est pour cela que l'on notera la vitesse de dissociation de l'amorceur v_d *sans lui donner de forme analytique* afin d'étudier l'influence du type d'amorçage.

On obtient le système d'équation suivant en regardant les vitesses de *formation* des intermédiaires :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2v_d - v_a \quad (3.21)$$

$$= 2v_d - k_a[P^\bullet][M] \quad (3.22)$$

$$\forall n > 1, \frac{d[PM_n^\bullet]}{dt} = v_{p,n-1} - v_{p,n} - v_t \quad (3.23)$$

$$= k_p[M][PM_{n-1}^\bullet] - k_p[M][PM_n^\bullet] - k_t[PM_n^\bullet] \sum_{i=1}^{\infty} [PM_i^\bullet] \quad (3.24)$$

Par convention, on utilisera les notations $PM_0^\bullet = P^\bullet$, $v_a = v_{p,0}$, $k_{p,0} = k_a$. En appliquant l'AEQS à chaque $PM_0^\bullet$, en sommant sur toutes les étapes de propagations, on a après simplification de la somme télescopique :

$$\underbrace{k_{p,0}[PM_0^\bullet][M]}_{\approx v_a} - k_t \left(\sum_{i=1}^{\infty} [PM_i^\bullet] \right)^2 \approx 0 \quad (3.25)$$

En injectant ceci dans éq. 3.20 et en supposant qu'après le temps d'induction associée à l'AEQS la vitesse d'amorçage devient négligeable devant celle des actes élémentaires de polymérisation, on obtient :

$$v_p = v_a + k_p \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} [M] \approx k_p \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} [M] \quad (3.26)$$

Au bilan, on voit en dehors de l'effet prévisible de k_p et M que :

- le degré de polymérisation sera d'autant plus faible que la terminaison est importante,
- le degré de polymérisation sera d'autant plus grand que l'amorçage est efficace et que la concentration en amorceur est grande,

Cette loi est en général assez bien vérifiée dans les systèmes homogènes.

3.3.6.3 Conditions opératoires

3.3.6.3.1 Amorceurs Un bon amorceur radicalaire est une espèce qui suffisamment instable pour qu'à des températures faibles (150-200 °C max.), la liaison puisse se briser de manière homolytique et rapide (devant le temps de synthèse). Généralement, il faut que

- la liaison brisée ait une *faible énergie de dissociation*,

Liaisons	C—C	N—N	O—O
D (kJ mol ⁻¹)	350	159	142

TABLE 3.7 – Energie de dissociation de quelques liaisons homoa-tomiques. [internet]

- l'atome portant le radical ait une grande *électronégativité*,

Atome	C	N	O
χ	2.55	3.04	3.44

TABLE 3.8 – Électronégativité de Pauling de quelques atomes. [internet]

- les substituants stabilisent le radical formé, soit par un *effet inducteur* ou *mésomère donneur*.

Mo-lécule	$D(C-H)$ [kJ mol ⁻¹]	$D(C-H, X) - D(C-H, \text{méthane})$ [kJ mol ⁻¹]
H—CH ₃	426	0
H—CH ₂ Met ₁	393	- 33
H—CH ₁ Met ₂	385	-41
H—C Met ₃	376	- 50

TABLE 3.9 – Illustration de la stabilisation d'un radical par effet inducteur donneur des substituants méthyles en prenant le méthane comme référence. [7, 22]

Les précurseurs radicalaires communément employés comportent en général des groupements peroxyde O—O ou azyde N=N. Ces précurseurs sont convertis en espèces radicalaires qui peuvent être générés par voies *thermique*, *photochimique* ou *oxydo-réductrice*.

Généralement, la voie thermique nécessite l'emploi de composés suffisamment *instables* pour qu'à des températures faibles (150-200 °C max.), la liaison puisse se briser de manière homolytique et rapide (devant le temps de réaction).

Il est possible de mesurer l'efficacité d'un amorceur en quantifiant son temps de demi-vie :

Amorceur / T(°C)	60	80	100	120
AIBN	18 h	50 min	7,2 min	-
(PhCO ₂) ₂	45 h	3,7 h	24 min	≈ 2 min
(CH ₃ CO ₂) ₂	30 h	2,2 h	12 min	< 1 min
tBuOOtBu	-	-	218 h	22 h
tBuOOH	-	-	165 h	12 h

TABLE 3.10 – Temps de demi-vie de quelques amorceurs usuels en fonction de la température du thermostat. [2]

On voit que ici que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle sont des composés disposant de liaisons N=N et O—O extrêmement labile.

EXERCICE : Application Directe

Donner le mécanisme de coupure homolytique du peroxyde de benzoyle.

Lorsque l'on veut obtenir des réactions radicalaires à basse température, les activations par voie oxydoréductrices sont privilégiées. Des réactions usuellement dérivées de la très connue réaction de Fenton sont employées.

La voie photochimique est la moins intéressante car elle est difficile à mettre en oeuvre. Elle consiste en l'emploi d'un rayonnement UV ionisant permettant de générer les radicaux. Cependant, l'absorption du milieu empêche souvent d'avoir un rayonnement pénétrant et le rendement quantique est faible. En général, on limite son usage aux monomères absorbant fortement dans l'UV (le styrène, etc) ou en combinant avec un médiateur photochimique.

Pour caractériser l'efficacité d'un amorceur, on définit un paramètre couramment noté f , comme le ratio :

$$f = \frac{\text{nombre d'extrémités de chaînes activées}}{\text{nombre d'amorceurs activés}} \quad (3.27)$$

$$= -\frac{d[PM^\bullet]}{d[A^*]} = \frac{v_a}{2v_d} \quad (3.28)$$

$$(3.29)$$

On peut donc l'écrire avec les lois cinétiques vues précédemment comme :

$$v_a = 2k_d f [A^*] = 2k_d f [A] \quad (3.30)$$

Dans le cas d'un *processus thermique*, on peut obtenir une loi de vitesse de polymérisation de la forme :

$$v_p \approx k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} f \cdot [M][A]^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

Les activations radicalaires souffrent très généralement d'une faible efficacité ($f \sim 0.3 - 0.8$). Ceci est dû à la nature même des radicaux qui ont tendance à se réassocier par des réactions de recombinaison, dismutation, ...

ATTENTION !

La loi cinétique 3.31 n'est pas valable que pour un acte de dissociation thermique. Dans le cas des processus rédox ou photochimiques, le paramètre f devra être écrit différemment. Vous pouvez lier facilement la valeur de k_d au temps de demi-vie des espèces radicalaires données à la tab. 3.10 :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (3.32)$$

puisque le déclin est monoexponentiel.

3.3.6.3.2 Monomère et polymérisabilité Comme avec les deux cas précédent, la polymérisabilité diminue avec la stabilisation des radicaux. Ceci est illustré ci-dessous par les valeurs des constantes de vitesse de propagation.

Monomère	k_p [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
PVC	9
PS	35
PMMA	1010
acrylonitrile	28000

TABLE 3.11 – Polymérisabilité de quelques monomères vinyliques à 25 °C.

3.3.6.3.3 Température et pression Au delà de la condition sur la température de plafond, les conditions T , P sont généralement spécifiques à chacun des polymères. Les conditions sont résumées ci-dessous pour les principaux polymères industriels.

Polymère	T [°C]	P [bar]	Phase
PEbd	80 à 300	1000 à 3000	Phase gazeuse
PVC	~ 50	9	Phase liquide
PS	80 à 170 °C	faible	Phase liquide

TABLE 3.12 – Conditions de température et de pression des principaux polymères synthétisés par voie radicalaire.

ATTENTION !

Le contrôle de la température des réacteurs est important. Les systèmes radicalaires peuvent s'emballer du fait de la forte exothermicité des réactions mis en jeux.

Parfois, les industriels n'hésitent pas à employer des diluants pour améliorer leur contrôle de la température. Dans la synthèse des PS, l'éthylbenzène est employé pour abaisser la viscosité et faciliter le contrôle des températures.

3.3.6.3.4 Terminaison La terminaison est souvent un *paramètre incontrôlée* dans les synthèses radicalaires. Il existe deux mécanismes prédominants pour ce genre de processus :

- *combinaison* : recombinaison de deux chaînes par simple addition
- *dismutation* : transfert d'un proton par $\beta - E$ de $H^\bullet$ sur une chaîne puis addition de l'hydrogène sur une autre chaîne.

EXERCICE : Application Directe

Représenter la recombinaison de deux chaînes de polystyrène composés de n et m motifs.

Alors, pourquoi arrive-t-on à avoir une polymérisation sachant qu'il y a compétition entre la terminaison et la propagation ? Tout simplement deux phénomènes rentrent en compte :

- la propagation est généralement plus rapide. Ceci est lié au fait que k_t diminue avec le degré de polymérisation tandis que k_p est constant ! Le tableau 3.13 illustre les propos.
- la probabilité de rencontrer un monomère est beaucoup plus grande que de rencontrer une extrémité de chaîne. C'est l'*effet des concentrations*.

$\bar{X}_n$	$10^{-6} \cdot k_t [L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
5	200
20	50
50	20
100	10
500	2
1000	1

TABLE 3.13 – Constante cinétique de terminaison en fonction du degré de polymérisation de la chaîne activée dans le cas du PS.

3.3.6.3.5 Régiosélectivité La régiosélectivité est déterminée dans les composés vinyliques par l'estimation de la proportion des enchaînements $t - t$, $t - q$ ou $q - q$. Si les quatre enchaînements équiprobables, on s'attend respectivement à avoir 25, 50 et 25 %.

Polymère	% $t - q$
PVC	85
PS	100
poly(fluorure de vinyle)	90

TABLE 3.14 – Pourcentage d'enchaînement $t - q$ de quelques polymères vinyliques.

On observe une excellente régiosélectivité pour les trois polymères présentés ci-dessus, s'expliquant par la différence de stabilité.

EXERCICE : Application Directe

Justifier la régiosélectivité observée dans le cas du polystyrène.

3.3.6.3.6 Stéréosélectivité La proportion de paire de monomère de même configuration est donnée ci-dessous :

Polymère	T [°C]	p_m
PVC	40	0.4
PS	80	0.46
PMMA	60	0.2

TABLE 3.15 – Tacticité de quelques polymères vinyliques [m : méso, cf RMN pour les notations].

On doit que la stéréosélectivité des processus radicalaire est faible. Ceci provient du fait que la configuration de l'atome portant le radical est, le plus souvent, indéterminée. La faible différence d'énergie d'activation entre l'addition m et l'addition r conduit, en général, à des polymères *atactiques*.

Cependant, des phénomènes électroniques ou stériques peuvent induire une légère différence dans le processus d'activation. Dans le cas du PMMA, on observe par exemple une tendance *syndiotactique* à basse température !

T [°C]	p_m
-35	0.12
-15	0.16
10	0.17
30	0.18
60	0.20
110	0.22
160	0.25
250	0.27

TABLE 3.16 – Influence de la température sur la tacticité du PMMA.

QUE RETENIR ...

La voie radicalaire est la voie de synthèse ayant le plus d'impact sur votre vie ! Elle permet la production des principaux polymères de masse.

Plusieurs aspects essentiels sont à avoir en tête :

- l'activation peut se faire par trois voies *thermique*, *photochimique* ou *redox*,
- la régiosélectivité est contrôlée par la nature des substituants des monomères. Elle est en générale à dominance *régulière*,
- la polymérisation sera d'autant meilleur que l'amorçage et la propagation sont des processus rapide devant la terminaison (et les transferts).

Le principal problème de la synthèse radicalaire est le manque de contrôle sur l'enchaînement réactif (n'est pas qualifiable de vivante) ou la stéréorégularité.

La réactivité élevée des radicaux a aussi tendance à provoquer sans aucun contrôle de l'opérateur des *terminaisons* et *transferts* multiples. Ceci conduit à des polymères *ramifiés* et de polymolécularité élevée.

Les défauts de la polymérisation radicalaire classique sont partiellement comblés par l'emploi d'autres modes de synthèse comme la *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*, une technique de synthèse radicalaire contrôlée.

3.3.7 Polymérisation de coordination

La polymérisation par coordination a connu une réelle expansion à partir des années 50. La découverte de la catalyse « Philipps » dans le cadre de la polymérisation de l'éthylène et celle, par Ziegler, de la polymérisation linéaire sous basse pression a initié un emploi des métaux de transition dans la synthèse des polymères.

Nous avons vu juste là que la sélectivité est très faible dans les 3 voies de synthèse précédentes. Le contrôle fin de la sélectivité que les métaux de transition apportent explique leur importance croissante en industrie. À titre d'exemple, nous pouvons citer :

- la synthèse d'un polyéthylène complètement linéaire, dit haute densité [cf partie radicalaire pour comparer avec le bd],

- la copolymérisation de l'éthylène et du propylène,
- le contrôle de la structure des polydiènes (butadiène), où l'on a réussi à synthétiser les composés isotactiques 1,2 et syndiotactique 1,4 cis-trans [cf partie RMN pour une comparaison avec la synthèse radicalaire].

Ces méthodes présentent des mécanismes qui sont « spécifiques » aux monomères et au catalyseur métallique employé. De ce fait, nous axerons le discours sur une méthode importante : la catalyse Ziegler-Natta que vous n'avez pas vu en cours de chimie organique.

3.3.7.1 Catalyse de Ziegler-Natta : une réaction industrielle d'envergure

La découverte par KARL ZIEGLER et la mise en place par GIULIO NATTA de la méthode pour la polymérisation de l'isoprène leur ont valu le prix Nobel 1963.

Le polyéthylène est un composé classique dans la réalisation de tubes, bouteilles, ... Il est notamment employé dans la fabrication de récipients par moulage. Il est donc attendu de ce matériaux de répondre à certaines contraintes en terme de cahier des charges : rigidité, résistance à la traction et excellente résistance thermique.

Le tableau compare deux types de matériaux polyéthylènes, l'un qualifié de basse densité, obtenu par réactions radicalaires (80 à 300 °C, 1000 à 3000 bar, phase liquide) et l'autre qualifié de haute densité, obtenu par catalyse Ziegler-Natta (100 °C, 1 bar, phase gazeuse).

Propriété	Basse Densité	Haute Densité
Cristallinité (%)	~ 55	~ 80
Densité	0.915-0.925	0.945 - 0.965
Température transition vitreuse (°C)	87	127
Résistance à la traction (kg cm ⁻²)	90-140	210 - 320

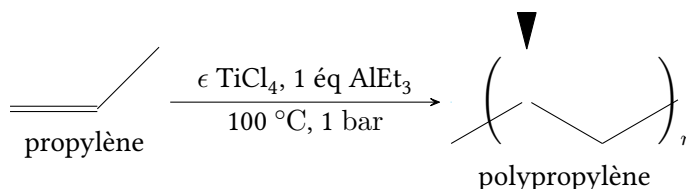
TABLE 3.17 – Propriétés comparées des polyéthylènes basse et haute densité. [4]

La synthèse de Ziegler-Natta semble mieux répondre à ces attentes. Elle a en effet, complètement supplanté la synthèse du polyéthylène basse densité. On produit aujourd'hui 15 millions de tonnes de polyéthylène et de polypropylène par an par cette voie de synthèse.

En pratique, la voie radicalaire n'est même plus employée pour les *PE(bd)*. On utilise un copolymère éthylène/alc-1-ène ($R-CH=CH_2$). Cette procédure permet d'abaisser la cristallinité et de rendre le matériaux plus malléable par rapport à l'éthylène pur.

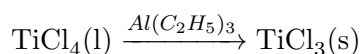
3.3.7.2 Conditions opératoires

Les conditions historiques de Ziegler-Natta sont les suivantes [8] :



Il s'agit d'une catalyse *hétérogène* employant le titane (IV) $TiCl_4$ dans le rôle de pré-catalyseur, et un agent alkylant l'aluminium Et_3Al jouant le rôle de co-catalyseur.

Le catalyseur est obtenu par une série de réactions complexes, et en particulier, la réduction du dérivé du Ti (IV), liquide, par l'aluminium triéthyle conduisant à la formation d'un dérivé de Ti (III), solide.



D'autres conditions opératoires existent et peuvent être employé dans la polymérisation de l'éthène et du polypropylène. Ils présentent l'avantage d'être une catalyse homogène, ce qui peut être pertinent dans les applications de chimie fine.

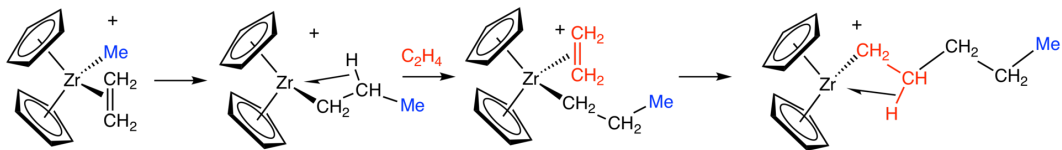


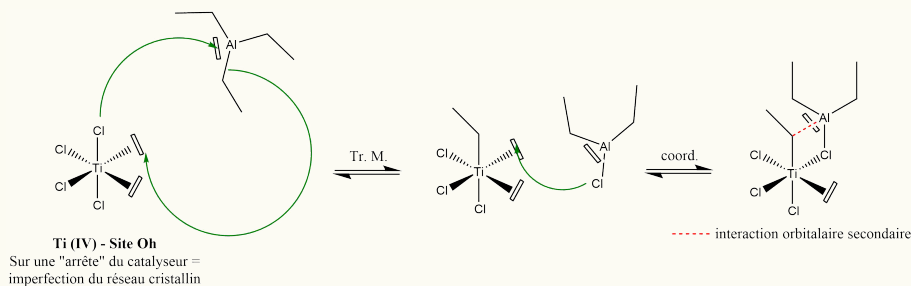
TABLE 3.18 – Mode d'action sur l'éthylène du catalyseur de P. Watson (découvert en 1982), soluble en milieu organique

3.3.7.3 Mécanisme

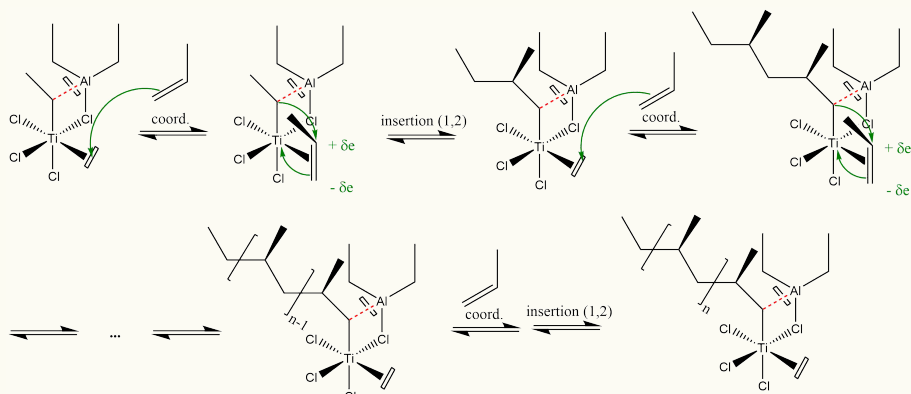
En l'absence de mécanisme communément admis, nous présentons ici un mécanisme dit à *deux centres*. Nous ne représenterons qu'un centre métallique du réseau cristallin du catalyseur.

PROPOSITION DE MÉCANISME :

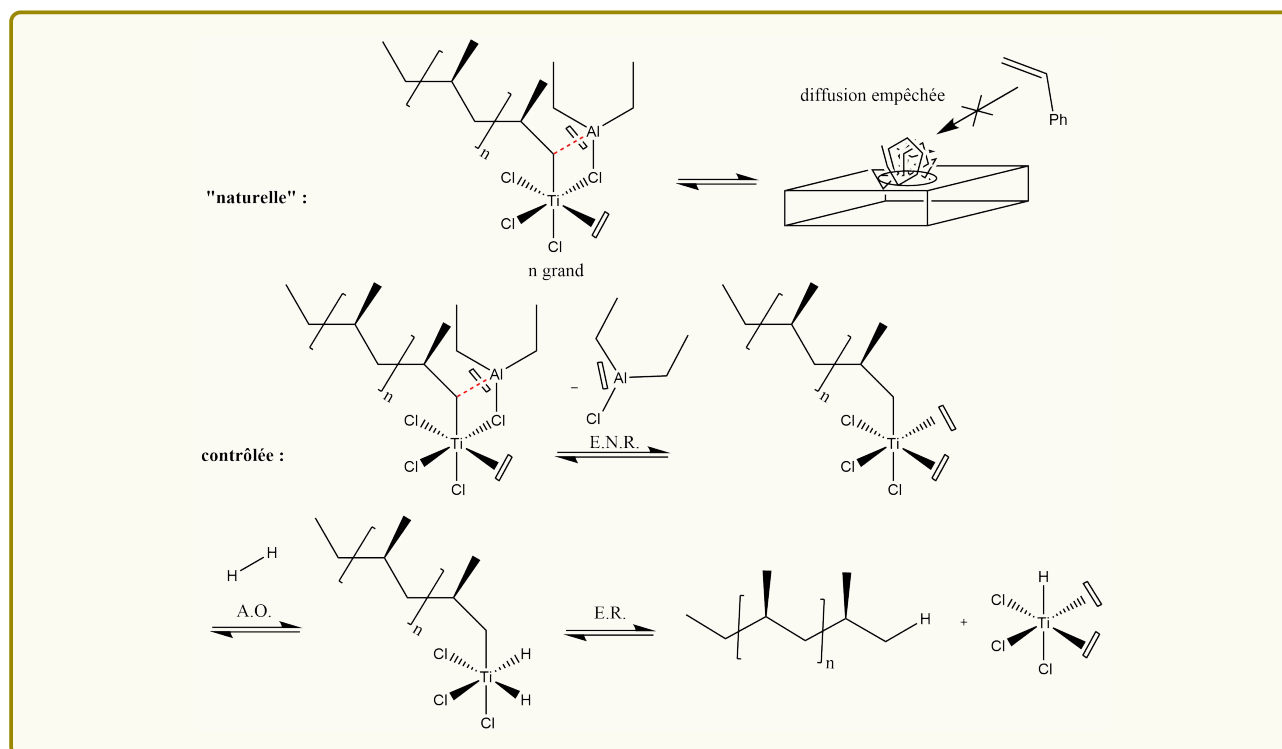
AMORÇAGE :



PROPAGATION :



TERMINAISON :



Dans ce mécanisme deux facteurs sont essentiels :

- la présence du cocatalyseur en tant qu'*initiateur de la chaîne principale* de polymérisation,
- le rôle joué par le cocatalyseur sur *la détermination de la configuration* du centre stéréogène.

Dans une certaine mesure, l'allongement de la chaîne peut se rapprocher d'une *polymérisation vivante anionique*.

3.3.7.4 Activité du catalyseur

L'activité du catalyseur peut être quantifiée par deux grandeurs : *Turn Over Number (TON)* et le *Turn Over Number (TOF)*. Ils sont définis comme :

$$TON = \frac{m_p}{m_c} \quad [gProduitg^{-1}Catalyseur] \quad (3.33)$$

$$TOF = \frac{m_p}{m_c \cdot \Delta t} \quad [gProduitg^{-1}Catalyseurh^{-1}] \quad (3.34)$$

où m_p est la masse de produit, m_c la masse de catalyseur.

	TiCl ₃			TiCl ₃ , 0.33éq AlCl ₃		
Durée de broyage	0	1	2	0	1	3
TOF [g/gTiCl ₃ /h]	< 5	40	80	12	115	210

TABLE 3.19 – Variation de l'activité catalytique en fonction de la granulométrie et de la proportion en cocatalyseur. [8]

La catalyse se fait à l'interface entre deux milieux. En augmentant la durée de broyage, on augmente la surface de contact et donc l'activité de polymérisation.

La présence de cocatalyseur permet de multiplier par cinq au maximum l'activité catalytique. La nature du cocatalyseur permet donc de moduler la vitesse de la réaction.

Il est à noter que l'efficacité de ces systèmes catalytiques est bonne, ce qui permet d'obtenir facilement des polymères linéaires ayant une masse molaire moyenne en nombre de 10^6 g mol^{-1} .

3.3.7.5 Régiosélectivité

On observe en général un enchaînement *t - q* dans les composés vinyliques pour les mêmes raisons que les autres méthodes.

3.3.7.6 Stéréosélectivité

L'obtention de l'*isoprène isotactique* est un des principaux succès de cette réaction. Cependant, la réaction n'est pas 100 % stéréosélective, et il est possible de moduler la sélectivité en jouant les *substituants* ou la *nature* du cocatalyseur.

On va ici caractériser uniquement l'effet stérique.

R	% [<i>I</i> *]
C ₂ H ₅	85
n-C ₃ H ₇	78
C ₆ H ₁₃	64
C ₁₆ H ₃₃	59

TABLE 3.20 – Influence du substituant R sur la stéréorégularité pour un catalyseur AlR₃–TiCl₃. [8]

Composé	Rayon Ionique [Å]	% [<i>I</i> *]
BeEt ₂	0.35	94-97
AlEt ₃	0.51	80-90
MgEt ₂	0.66	78-85
ZnEt ₂	0.74	30-40

TABLE 3.21 – Influence du rayon du métal du dérivé organométallique sur la stéréorégularité. Polymérisation du propylène amorcée avec TiCl₃ comme cocatalyseur. [8]

En augmentant la taille de la chaîne, on observe deux choses :

- plus la taille des groupes substituants est grande, moins le polymère est isotactique,
- plus le rayon de l'hétéroatome du catalyseur est petit, moins le polymère est isotactique.

En général, on ne parvient pas même en jouant sur les facteurs ci-dessus à obtenir un polypropylène complètement syndiotactique. En pratique, d'autres types de catalyse sont exploitées comme une à base de métallocène (voir Questra ®).

QUE RETENIR ...

Les *polymérisations par coordination* sont d'une importance croissante en synthèse. Leur prise d'importance vient du fait qu'elles apportent un *contrôle précis de la stéréorégularité* de votre polymère.

La catalyse de ZIEGLER et NATTA est une réaction modèle. Elle est basée sur l'emploi d'un *catalyseur hétérogène* à base de titane permettant d'obtenir des polymères *réguliers* et *isotactiques*. Les polymères obtenus sont généralement de grande *polymolécularité*.

La réactivité et la tacticité peuvent être modulé en jouant uniquement sur la structure du (co-)catalyseur.

3.4 Que faire des macromolécules ?

Nous avons vu plusieurs façons de synthétiser des macromolécules ! Or le polymère est une combinaison de macromolécules qui interagissent entre elles.

Afin d'obtenir les propriétés désirées, le chimiste n'est pas obligé de jouer sur les conditions de synthèse des macromolécules, il peut aussi modifier la structure en :

- réticulant son polymère pour augmenter la cohésion entre les chaînes,
- introduisant des plastifiants pour moduler la cristallinité du polymère.

3.4.1 Réticulation

La réticulation peut être réalisée directement pendant la synthèse. Nous pouvons citer par exemple les composés phénol-formaldéhyde qui donne la Bakélite ®.

En général, on utilise plutôt une réticulation post-synthèse. Le cas le plus connu est celui de la vulcanisation du caoutchouc découvert par GOODYEAR. La vulcanisation consiste à chauffer ensemble du soufre avec un polymère de diène. La réaction conduit à la formation de ponts polysulfure ($-S_x-$) par voie radicalaire entre les chaînes du polymère (cf Fig. 3.12).

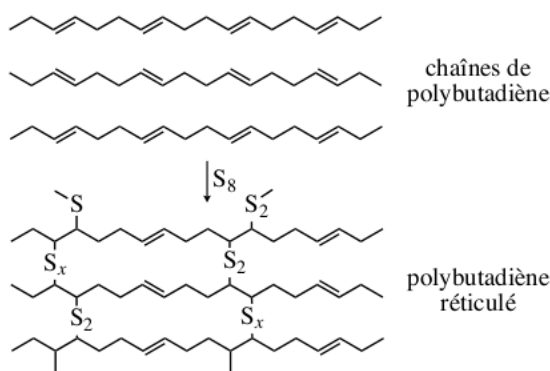


FIGURE 3.12 – Vulcanisation du polybutadiène, employé aussi en pneumatique. [2, 5]

Afin d'amorcer la vulcanisation, on emploie des amorceurs de radicaux tel que des thiols ou des ponts disulfure. Comme les amorceurs vus en synthèse radicalaire, ces composés présentent une liaison de faible énergie S—S, relativement simple à briser de manière *homolytique*.

EXERCICE : Application Directe

Donner le mécanisme de l'ajout d'une chaîne R—S—S—S• sur deux chaînes linéaires de polyisoprène (Z).

Le caoutchouc a donc des propriétés d'élasticité considérable car les chaînes ne peuvent plus "glisser" les unes par rapport aux autres.

3.4.2 Moduler la cristallinité

Il existe de nombreuses morphologies possible aux matériaux polymères.

L'état *amorphe* est un état d'enchevêtrement des pelotes statistiques. Il est facilement obtainable pour les macromolécules *atactique* (ex : PMMA, PS issues de la polymérisation radicalaire) ou dans le cas d'un refroidissement rapide d'un polymère à l'état fondu (ex : PET). On appelle parfois cet état un *verre organique*;

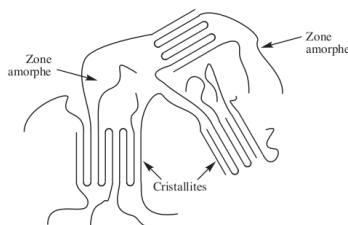


FIGURE 3.13 – Schéma de l'organisation des cristallites dans un polymère à faible taux de cristallinité. [2, ?]

L'état *semi-cristallin* est un état intermédiaire de cristallisation qui nécessite deux conditions : une certaine rigidité moléculaire et des conditions de refroidissement suffisamment lente.

On quantifie le taux de cristallinité comme un rapport de volumes ($X = V$) ou de masse ($X = m$) :

$$x_c = \frac{X_c}{X_a + X_c} \quad (3.35)$$

où X_a (resp. X_c) est le volume de l'état amorphe (resp. cristallisé).

En fonction du pourcentage de cristallinité, les structures sont très différentes. À faible taux, les *cristallites* forment une phase cristalline dispersé dans une matrice *amorphe*. Même si elles ne constituent pas la phase majoritaire, les cristallites jouent un rôle crucial dans les propriétés mécaniques du matériau solide.

À grand taux, les cristallites s'organisent sous forme de lamelles. Les impuretés (les portions de chaînes non cristallisées) sont rejetées dans la zone amorphe.

En général, de forts taux de cristallinité sont favorisés par :

- la régularité des chaînes (isotactique ou syndiotactique),
- l'absence de ramification,

— l'existence de liaisons hydrogènes favorisant la formation de zones cristallines.

En jouant sur le mode de synthèse et les conditions opératoires, des taux de cristallinité différents peuvent être obtenus.

On peut jouer aussi sur la présence de petites molécules comme les plastifiants, qui permettent dans une certaine mesure de modifier la cristallinité de vos polymères. Vous pouvez consulter le chapitre « propriété des matériaux » pour avoir plus de détails.

QUE RETENIR . . .

Les méthodes postsynthèse ont pour objectif d'élargir le *spectre des applications* de vos matériaux. Il est plus simple d'utiliser un unique mode de synthèse et de diversifier les phases de traitement pour obtenir un matériau donné. Cette façon de faire explique pourquoi la *diversité structurale* des *polymères de masse* est faible.

L'emploi de petits composés est aussi là pour augmenter la durabilité des matériaux polymères (ex : les antioxydants), le renforcement de la structure (ex : du carbone dans les pneus). Ceci afin toujours de satisfaire un *cahier des charges* parfois ténues.

Chapitre 4

Caractérisations de macromolécules

Nous avons vu précédemment que les polymères sont caractérisés par deux grandes catégories de propriétés :

- distribution de *taille*,
- microstructure.

De plus, ceux-ci peuvent exister sous différents états de la matière : à l'état liquide (en solution ou sous forme fondu), à l'état solide (amorphe, cristallisé). Le choix des techniques employées est en premier lieu contraint par l'état physique du polymère.

Afin de présenter les techniques de caractérisations, deux plans classiques peuvent être employés :

- par type de technique employée,
- par type de propriété extraite.

Un plan en fonction des observables utilisables a été choisi pour cette séquence. Il est aussi possible de faire un plan par type de méthode si vous le désirez :

- méthodes *thermodynamiques colligatives* : osmométrie, tonométrie, cryoscopie et ébulliométrie ;
- méthodes *viscosimétriques* : accès à la viscosité, à la masse molaire moyenne viscosimétrique, au rayon de giration des pelotes ;
- techniques *hydrodynamiques* : CES, accès aux masses molaires moyennes en masse et en nombre ;
- techniques de *diffusion* : diffusion de la lumière, diffusion de neutron à bas angle, etc ;
- techniques *spectroscopiques* : IR, RMN, Raman ;

Nous avons choisi ici de nous focaliser sur quelques unes d'entre elles.

4.1 Méthodes expérimentales donnant accès . . .

4.1.1 . . . à la $\bar{M}_n$

4.1.1.1 Par titrage

Peu de chose sont à ajouter par rapport au titrage habituel. En pratique, cette méthode est assez peu utilisée, elle se limite aux cas suivants en général :

- étude des polycondensats,
- étude des polymérisations vivantes avec une fonctionnalisation terminale choisie spécifiquement pour le dosage.

Si il existe un seul site par molécule, la masse molaire en nombre peut être estimée de la manière suivante :

$$\bar{M}_n = \frac{m_{poly}}{n_{poly}} \quad (4.1)$$

ATTENTION !

Sinon, il faut prendre en compte le fait que la stoechiométrie est différente de un.

En général, cette méthode est fiable si :

- il y a une *connaissance préalable de la structure* du polymère, ce qui implique un contrôle de sa ramification et du nombre de fonctions chimiques dosables par molécule,

- la masse molaire des macromolécules de l'échantillon est faible. En général, on appose la limite de maximum 20000 g mol^{-1} dans la littérature.

La détection du *volume de fin de titrage* peut être réalisée à l'aide des méthodes classiques : pH-métrie, potentiométrie, colorimétrie, spectrométrie (UV-Visible, RMN, etc).

EXERCICE : Application Directe

Les polyamides (PA) peuvent être extrudés en fils puis tissés pour donner un matériau à la fois résistant et souple ; ils sont utilisés pour réaliser des cordages. Le motif du polymère PA-6,6 est représenté ci-dessous.

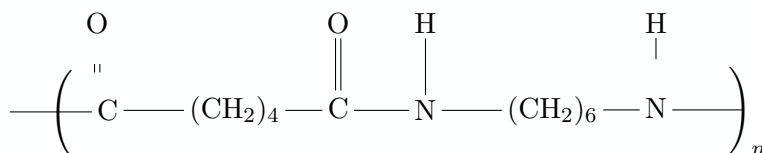


FIGURE 4.1 – Nylon® 6-6

On considère que chaque macromolécule de polyamide possède une seule fonction amine ---NH_2 placé à une des extrémités, l'autre extrémité portant une fonction acide carboxylique ---COOH .

Un dosage des fonctions amine permet la détermination de la masse molaire moyenne en nombre du polyamide selon le protocole suivant : on dissout 2.6 g de PA-6,6 dans 100 mL d'un solvant adapté. On obtient une solution S_0 . On dose 25 mL de la solution S_0 par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré. Le virage de l'indicateur coloré se produit pour un volume ajouté $V_{\text{eq}} = 18 \text{ mL}$.

- Q1 Écrire l'équation de réaction entre une fonction amine du polymère et l'acide chlorhydrique.
- Q2 Calculer la quantité de matière de macromolécules dans S_0 .
- Q3 Déterminer la masse molaire moyenne en nombre du PA-6,6 dosé.
- Q4 Calculer le nombre moyen de motifs du polymère (on négligera les extrémités).

4.1.1.2 Mesure colligative : l'osmométrie et la tonométrie

Pour rappel, une méthode *colligative* est une méthode exploitant la modification d'une propriété du *solvant* par l'ajout de solutés.

Dans le formalisme de la thermodynamique, cette modification des propriétés mesurables (P , T , ...) n'a qu'une source : *l'ajout d'un soluté engendre un différentiel de potentiel chimique* par rapport au corps pur ! Ceci se traduit dans un régime fortement dilué par une relation du type :

$$\Delta X = K_X \cdot c \quad (4.2)$$

X peut être une température (cryscopie/ebullométrie), la pression (osmométrie/tonométrie) où K_c est une caractéristique intrinsèque du solvant (elle ne dépend donc pas de la nature chimique du soluté).

Puisque il s'agit de s'intéresser à la variation d'une propriété physique, ces méthodes nécessitent la réalisation de mesures *différentielles*. L'opérateur mesure à la fois un *état de référence* réel (le corps pur) à l'état *état réel* associé à la concentration c .

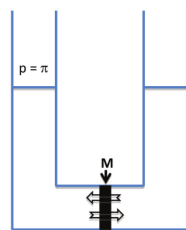


FIGURE 4.2 – Situation d'équilibre dans un osmomètre différentiel. [?]

Détaillons la technique de l'osmométrie. Considérons le cas du PPMA (le polyméthacrylate de méthyle), la mesure de sa pression osmotique a été réalisé dans deux solvants : le benzène et l'acétone.

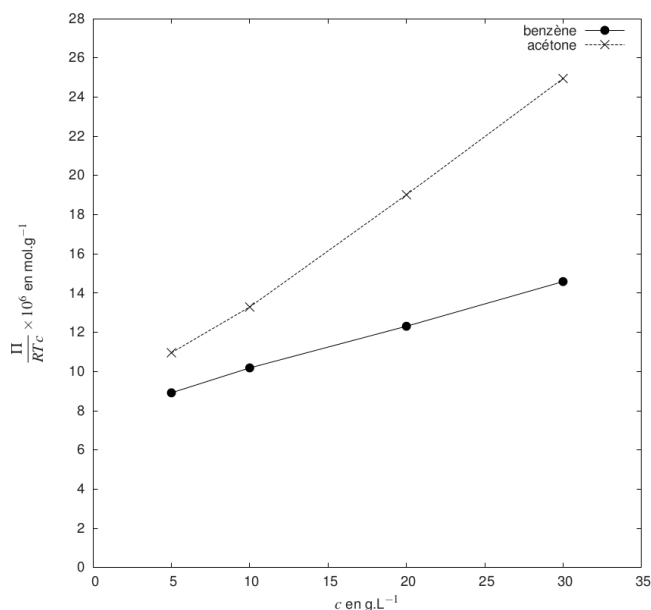


FIGURE 4.3 – Variation de la pression osmotique en fonction de la concentration en PMMA dans le benzène et l'acétone à 25 °C. [16]

Le développement des équations de la thermodynamique à l'équilibre seront faites :

- à température T constante,
- sur le système $\{\text{solvant}\}$ indicé 0,
- en considérant l'ERCP (État de Référence Corps Pur) comme référence,
- en notant A et B le compartiment de gauche et droite respectivement

On note le PMMA (1) dans le système qui suit. À l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\mu_0(A, T, P + \Pi) = \mu_0(B, T, P) \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow \mu_0^\circ(A, T, P + \Pi) + RT \ln a_0 + \int_{P^\circ}^{P+\Pi} V_{m,0} \cdot dP' = \mu_0^\circ(B, T, P + \Pi) + \int_{P^\circ}^P V_{m,0} \cdot dP' \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow \int_P^{P+\Pi} V_{m,0} dP' = -RT \ln a_0(A) \quad (4.5)$$

Dans le cadre de la phase condensée incompressible et des solutions diluées, vous obtiendriez la classique relation de *van't Hoff* :

$$\Pi = RT \cdot C \quad (4.6)$$

$$= RT \frac{c}{\bar{M}_n} \quad (4.7)$$

où C est la concentration molaire totale, c est la concentration massique totale et $\bar{M}_n$ la masse molaire moyenne en nombre du PMMA.

La figure 4.3 montre directement que la relation de *van't Hoff* n'est pas suivie ! En effet, les mesures réalisées sur les grosses molécules s'écartent généralement de la loi de *van't Hoff*, pour les 3 raisons suivantes :

- les écarts à l'idéalité
- la polymolécularité des échantillons,
- l'état de charge de la macromolécule.

L'écart à la relation de *van't Hoff* semble naturel si on se rappelle qu'une macromolécule . . . est un assemblage de monomères qui sont contraints de manière covalent. L'important *volume d'exclusion* associé à un polymère explique que la solvation engendre des mouvements importants de solvant. La différence de taille et de structure avec le solvant est à l'origine d'une cage de solvation structurellement très différente de celle associée aux molécules de solvant.

Pour d'aboutir à une interprétation de l'osmométrie pour les macromolécules neutres (comme le PMMA), nous allons considérer en plus :

- la polymolécularité de l'échantillon, on notera x_i la fraction molaire du PMMA de taille i parmi N tailles,
- on considère la solution comme non-idéale.

Ceci permet d'étendre la relation sous la forme d'un développement limité en puissance de c :

$$\frac{\Pi}{RT \cdot c} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2c + A_3c^2 + \dots \quad [\emptyset] \quad (4.8)$$

Ceci correspond à une généralisation de la loi d'osmométrie, dont le régime à dilution infini correspond à la loi de van't Hoff.

Ces coefficients mesurent différentes choses :

- le premier coefficient correspond à l'inverse de la masse molaire moyenne en nombre, il mesure donc le nombre de molécule de l'échantillon,
- le second mesure l'interaction solvant-soluté. C'est ce coefficient qui permet de savoir si le polymère est bien (bon solvant) ou mal (mauvais solvant) solvato.

EXERCICE : Extrait de ENS PC 2010. 5. 2

Quantification de la masse molaire en nombre

Q1 En utilisant les courbes ci-avant (Fig. 4.3), estimer M . On justifiera soigneusement la procédure.

Interprétation de l'interaction soluté-solvant

Q2 On trouve également le résultat suivant :

$$A_2(\text{acétone}) = 2.5 \cdot A_2(\text{benzène}) > 0$$

Dans lequel de ces deux solvants la solubilité du PMMA est-elle la meilleure ?

Q3 Ce résultat est-il attendu ? Expliquer.

On s'intéresse enfin à l'étude qualitative des autres cas limites du coefficient A_2 .

Q4 Que signifie $A_2 < 0$? Peut-on facilement trouver un solvant exhibant cette propriété pour le PMMA ?

Q5 Comment qualifie-t-on le cas où $A_2 = 0$?

L'osmométrie reste une technique très simple à mettre en place, elle permet d'estimer la masse molaire moyenne en nombre pour des particules comprises entre 20000 et 500000 g mol^{-1} pour une précision comprise entre 2 et 5 %. Ceci en fait la principale technique de mesure des masses molaires en nombre.

La tonométrie mesure une variation de pression de vapeur saturante sous l'effet de la concentration en polymère. Cependant, elle est relativement peu sensible aux grandes masses molaires mais reste une technique complémentaire de l'osmométrie dans le domaine des basses masses molaires. Elle est en générale adaptée aux mesures en-dessous de 20000 g mol^{-1} .

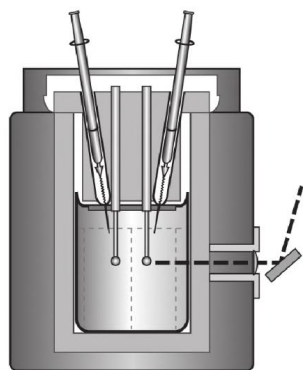


FIGURE 4.4 – Représentation schématique d'un tonomètre [7]

La mesure ne se fait pas directement par barométrie mais par l'emploi d'un *dispositif thermoélectrique à base de thermistances*. On mesure à pression de vapeur constante en mesurant un *différentiel de résistance* entre une résistance de référence et la résistance où l'on a déposé la goutte de solution.

En extrapolant à dilution infini, on obtient de nouveau la masse molaire en nombre.

4.1.2 ... aux deux à la fois

4.1.2.1 Viscosimétrie

La viscosité d'un fluide correspond à la résistance à l'écoulement à une contrainte exercée par un opérateur (écoulement de Couette).

Lors d'un mélange, deux grandeurs sont à considérer :

- la viscosité intrinsèque du solvant notée η_1 , c'est-à-dire la *viscosité dynamique* qu'il aurait dans son état corps pur,
- la présence du polymère en solution à une concentration c_2 qui a pour effet de modifier la viscosité par rapport au corps pur. On la note η .

Il semble intuitif que les dimensions et le nombre des chaînes macromoléculaires aient pour effet d'augmenter la résistance à l'écoulement d'un échantillon. Sans trop nous mouiller, on a raisonnablement l'inégalité suivante :

$$\forall c_2 > 0, \quad \eta(c_2) > \eta_1 \quad (4.9)$$

Il existe différents types de "viscosité" qui sont couramment employées :

viscosité <i>relative</i> :	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_1}$	$[\emptyset]$
viscosité <i>spécifique</i> :	$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1}$	$[\emptyset]$
viscosité <i>réduite</i> :	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c_2} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c_2}$	$[L g^{-1}]$
viscosité <i>intrinsèque</i> :	$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c_2}$	$[L g^{-1}]$

La viscosité spécifique est une mesure de l'augmentation relative de la viscosité par l'ajout de polymère tandis que la viscosité réduite permet de mesure la capacité d'un polymère à augmenter la viscosité d'une solution. La figure 4.5 suivante représente l'évolution de ces grandeurs par rapport à la concentration et montre comment déterminer la viscosité intrinsèque de votre polymère par extrapolation linéaire.

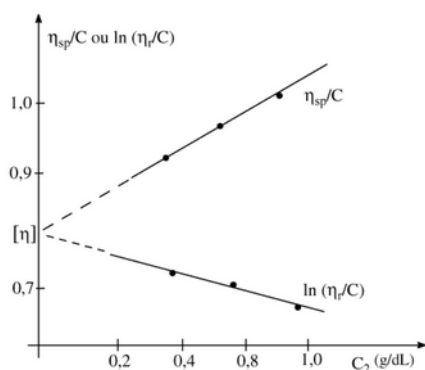


FIGURE 4.5 – Exemple d'extrapolation à concentration nulle de la variation de $\frac{\eta_{sp}}{c_2}$ en fonction de la concentration. [7, 6]

Avec les propos tenus précédemment, on a l'intuition que la viscosité intrinsèque devait être proportionnel à la masse molaire. Ceci est fait de manière *empirique*, dans la relation de Mark-Houwink-Sakurada qui pose que :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (4.10)$$

où K et a sont des paramètres qui dépendent exclusivement de la nature du polymère, du solvant et de la température.

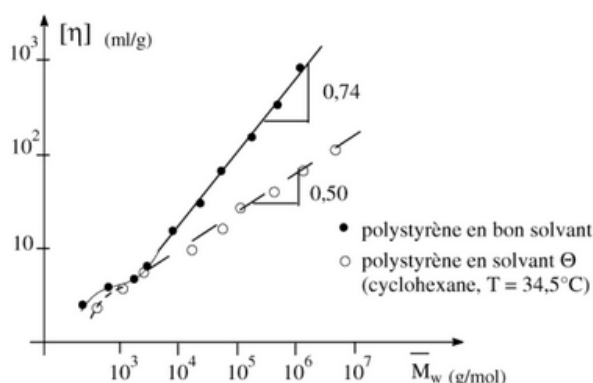


FIGURE 4.6 – Variation de $[\eta]$ en fonction de la masse molaire dans le cas du polystyrène, dans un bon solvant et dans les conditions θ . [7, 6]

On observe que dans les conditions de cette expérience avec le polystyrène, la loi de M.-H.-S. est validée, que le coefficient a n'est pas égal à 0.5 en dehors des conditions d'un solvant θ .

ATTENTION !

Il faut avoir en tête que la viscosité est *la moyenne en masse* des viscosités des chaînes dans le milieu. Ceci permet de dériver toutes les relations ci-dessous.

Du fait du facteur a , la mesure ne donne pas directement accès à la masse molaire en nombre ou en masse, mais à une masse molaire définie par :

$$\bar{M}_\nu = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_j N_j M_j} M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} \quad (4.11)$$

Une dernière chose doit être su, il va de soit que l'influence du polymère sur les propriétés de la viscosité est intimement lié à son état de repliement ! Dans un cadre théorique (sort du contexte de ce cours), il serait possible d'intuiter à une gamme de valeurs de a , une "forme" du polymère.

Les mesures doivent être faites dans des solutions où les concentrations sont bien connues, diluées et débarrassées de toutes impuretés ! En général, cela est satisfait pour une viscosité spécifique comprise sur cette gamme :

$$1.1 < \eta_{sp} < 1.4 \quad (4.12)$$

En général, les mesures sont faites à l'aide de viscosimètre comme vous les avez vu en hydrodynamique, le plus courant étant le viscosimètre de Cannon-Ubbelohde (cf TD hydrodynamique pour son fonctionnement).

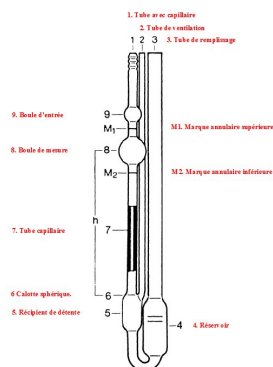


FIGURE 4.7 – Viscosimètre de Ubbelohde. [internet]

4.1.2.2 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

De toutes les techniques de détermination de masse molaire, celle-ci est la plus importante. La CES, appelée aussi *chromatographie par perméation de gel* (d'où la notation GPC en anglais), est une chromatographie en phase liquide. Cette technique permet de lier le temps de rétention d'un composé par une phase stationnaire à sa masse molaire en se basant sur un critère différent des autres chromatographies : l'*exclusion stérique*.

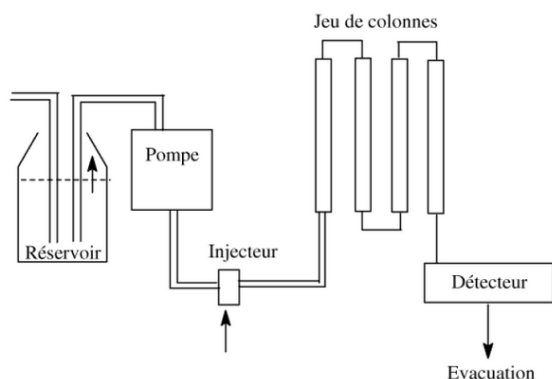


FIGURE 4.8 – Appareillage de CES.

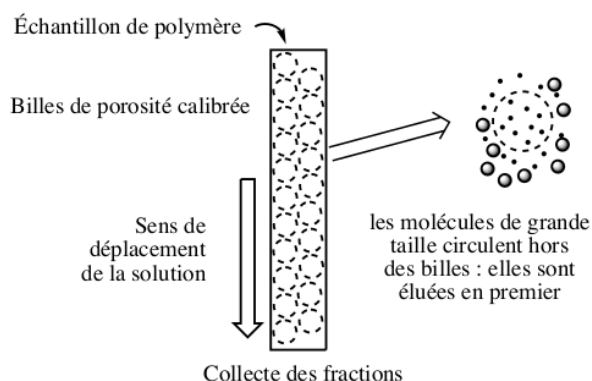


FIGURE 4.9 – Principe d'une colonne de CES. [17]

L'expérience est simple, une phase mobile est injectée en tête de colonne en même temps que votre échantillon de polymère. Un débit volumique constant est maintenu au travers de la colonne. Cette colonne présente une phase stationnaire particulière, qui est caractérisée par :

- longueur de la colonne
- la granulométrie, au sens de la distribution de taille de pore accessible.

Ceci impose que vous ayez déjà une idée de la distribution en masse de votre échantillon afin de choisir une colonne chromatographique ayant une granulométrie adaptée.

Une dernière chose à prendre en compte est bien entendu le fait que puisque la vitesse d'écoulement est constante, le temps de rétention t_R est proportionnel au volume d'élution V_e .

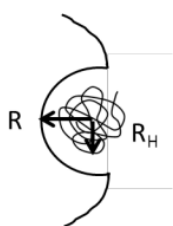
$$t_R = \frac{V_e}{v \cdot S} \implies t_R \propto V_e \quad (4.13)$$

où v vitesse d'écoulement et S la section de la colonne.

Le volume d'élution est donc la quantité de solvant qu'il faut injecter pour qu'une molécule donnée traverse la colonne. C'est donc la *caractéristique* d'une macromolécule donnée (une macromolécule = un volume d'élution)! De ce fait, un chromatogramme correspond à un graphe du type observable en fonction du volume d'élution.

Ainsi, une expérience de CES est caractérisée par différent type de volume par macromolécule.

- V_0 : Volume d'exclusion de la colonne correspondant au volume hors des billes,
- V_p : Volume des pores.

FIGURE 4.10 – Représentation d'une pelote statistique dans un pore de la phase stationnaire (R est le rayon du pore et R_H , appelé rayon hydrodynamique de la pelote, constitue une mesure du rayon de la pelote). [17]

Raisonnement sur les temps de rétention nécessite de prendre en compte les paramètres suivants :

- la phase mobile est généralement choisie pour être un « bon solvant » où l'on va caractériser la pelote gonflée par un rayon R_H correspondant à son rayon hydrodynamique,
- la phase stationnaire est constituée de pores de rayon R qui peuvent soit être occupé par le solvant, soit être occupé par un polymère.

En se basant sur ces considérations de taille, l'occupation d'un pore par un polymère d'une "taille" (R_H) donnée est déterminé par un critère binomial simple :

$$R_H > R \implies \text{pore n'est pas occupé}$$

$$R_H < R \implies \text{pore peut être occupé}$$

De ce fait, on s'attend à ce que les molécules de solvants aient un volume d'élution de $V_0 + V_p$ tandis que les macromolécules plus grosses que les rayons des billes ont un volume d'élution de V_0 .

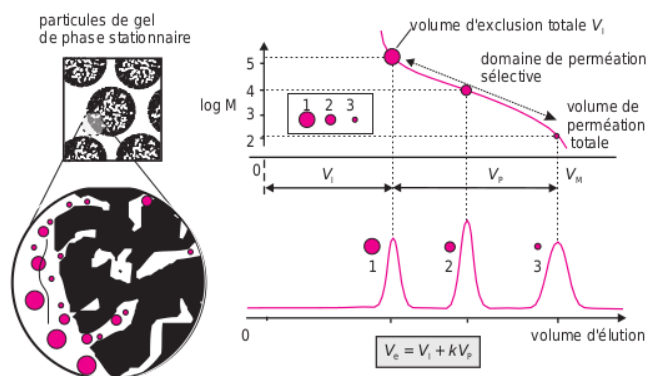


FIGURE 4.11 – Relation en taille (masse molaire) et temps de rétention sur la colonne. [9]

ATTENTION !

Les molécules de plus "grande taille" sortent donc en premier (cf Fig. 4.11).

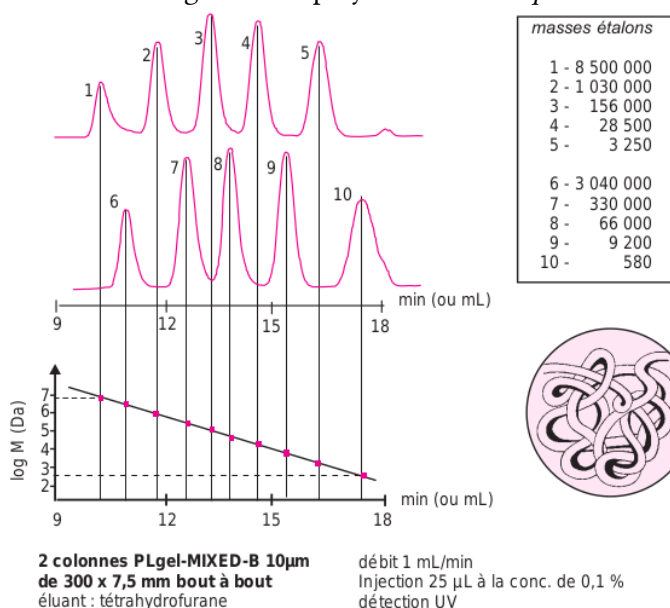
Ceci est un raisonnement purement *géométrique*, il va de soit qu'une analyse thermodynamique serait plus raisonnable pour rationaliser ces observations.

Quelques paramètres classiques de CES sont résumés ci-dessous :

Paramètre	Valeurs
Gamme d'application	$200 - 10^7 \text{ g mol}^{-1}$
Vitesse d'écoulement	1 mL min^{-1}
Phase mobile (éluant)	« bon solvant »
Phase stationnaire	gels de polyoxyde propylène (eau); styrène réticulé ou silice modifiée (organique).
V_0, V_p	$\sim 40 \%$
Porosité [Diamètre]	$10 - 400 \text{ nm}$
Type de détection	Réfractométrie différentielle, spectrométrie UV - IR, diffusion de la lumière, viscosimétrie

L'une des choses les plus importantes en CES est la manière de construire la relation entre V_e et $\bar{M}$. Pour cela, il faut *étalonner* l'appareil. Plusieurs techniques existent et sont proposées ci-dessous :

- l'utilisation d'une gamme de polymère *isométriques*.

FIGURE 4.12 – Courbe d'étalonnage d'aspect linéaire d'une colonne de perméation de gel. Ici, deux mélanges complémentaires de polystyrène ont été employés sur une large gamme de masse molaire [10^7 ordres de grandeurs]. [9]

- l'utilisation de *l'étalonnage universel* qui se base sur l'hypothèse que le rayon hydrodynamique V_H d'un polymère est lié à la viscosité intrinsèque et à sa masse molaire par une relation de proportionnalité :

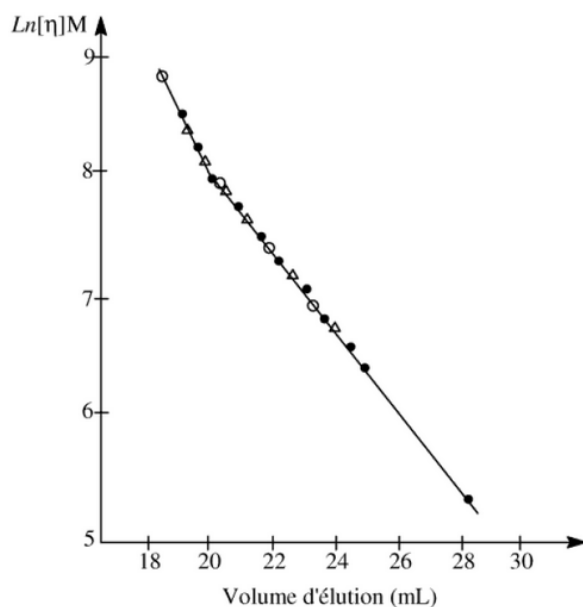


FIGURE 4.13 – Courbe d'étalonnage universel. [7]

$$V_H \propto [\eta] \cdot M \quad (4.14)$$

Or si deux polymères sont élués en même temps, cela signifie qu'ils ont un même volume hydrodynamique (cf raisonnement au-dessus). De ce fait, deux polymères (indexés 1 et 2) de même volume d'élution sont liés par la relation

$$[\eta_1] \cdot M_1 = [\eta_2] \cdot M_2 \quad (4.15)$$

En utilisant la relation empirique de *Marc-Houwink-Sakurada* (eq. 4.10), on a une correspondance direct entre M_2 et M_1 dans la mesure où a et K sont connus pour chacun des polymères.

ATTENTION !

Il peut arriver qu'il n'y ait pas besoin d'étalonnage. Cela dépend du type de détection, certains *détecteurs par viscosimétrie* ou *photo-gonio-diffusomètre* sont capable d'estimer directement la masse molaire.

EXERCICE : tiré du sujet C 2018, Partie 2. C.

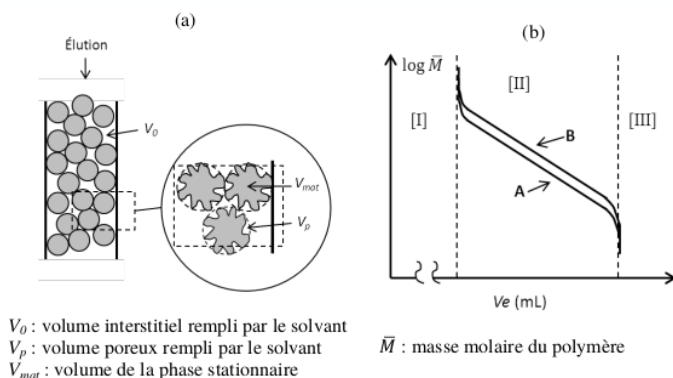


FIGURE 4.14 – (a) Représentation de la colonne de SEC. (b) Deux courbes d'étalonnage classique A et B pour des polymères de nature chimique différente.

- Q1** Expliquer ce qu'on appelle « bon solvant » d'un polymère. Réaliser un schéma illustrant cette propriété.
- Q2** Expliquer pourquoi une pelote statistique dans un « bon solvant » est plus stable qu'une chaîne macromoléculaire étirée.
- Q3** Discuter de l'évolution de la stabilité d'une chaîne macromoléculaire au sein d'un pore (Figure 4.10) quand la taille des pores de la phase stationnaire varie.
- Q4** Expliquer le principe de fractionnement des macromolécules sur le support de la colonne de chromatographie d'exclusion stérique (ou exclusion par la taille). L'explication pourra être illustrée par un schéma.

- Q5** Faire un schéma représentant la pelote statistique en « mauvais solvant ».
- Q6** Indiquer les rétentions anormales risquant de se produire lors de l'utilisation d'un « solvant θ ».
- Q7** Sachant que les macromolécules sont éluées à des temps différents selon leur taille, donner une expression du volume d'éluion V_e en fonction de V_0 , volume interstitiel rempli par le solvant, de V_p , volume poreux rempli par le solvant, et de f , fraction du volume poreux accessible aux macromolécules ($0 < f < 1$).
- Q8** Indiquer les différentes étapes permettant de tracer une courbe d'étalonnage classique dans le cas de l'analyse chromatographique de polymères par SEC.
- Q9** Préciser à quoi correspondent les zones [I], [II] et [III] de la courbe d'étalonnage classique (Figure 9b).

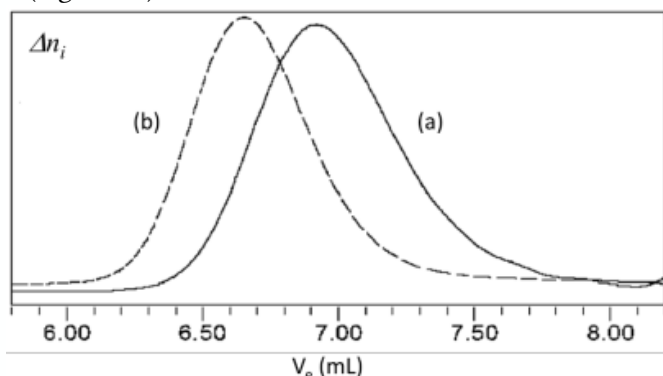


FIGURE 4.15 – Superposition des chromatogrammes de SEC pour deux polymères de PLLA (a) et (b) (les ordonnées correspondent aux variations d'indice de réfraction Δn_i).

La Figure 4.15 représente la superposition de deux chromatogrammes obtenus pour deux polymères de PLLA de masses molaires différentes.

- Q10** Indiquer le chromatogramme correspondant au PLLA de masse molaire la plus petite. Justifier votre réponse.
- Q11** Expliquer la méthode utilisée pour déterminer la valeur de la masse molaire moyenne $\bar{M}_n$ et la masse molaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ à partir d'un en nombre M chromatogramme qui serait découpé en i tranches d'intervalle ΔV_{ei} et de hauteurs h_i .
- Q12** Définir les termes polymère « isomoléculaire » et polymère « polymoléculaire ».
- Q13** Tracer l'allure de la courbe de distribution des masses molaires dans le cas d'un polymère polymoléculaire et porter sur la courbe les points correspondants à $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$. Justifier la position relative des points correspondants à $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$.

4.2 Caractérisation de la microstructure d'une macromolécule

Nous allons nous focaliser sur une seule technique ici, la résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution. CE utilisable du moment que le polymère est soluble en solution. Parmi les nombreuses techniques utilisable en chimie des polymère, il s'agit de l'unique qui permette avec précision :

- d'avoir une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structurale, stéréorégularités...);
- d'avoir une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation.

On sait qu'une macromolécule est la répétition d'un motif structuellement proche du monomère d'origine. On s'attend donc naturellement à avoir de nombreuses similitudes entre leurs deux spectres. Deux grandes contraintes s'ajoutent sur les expériences de RMN dans le cas des macromolécules qui sont principalement dû à leurs dimensions :

- la multiplicité des signaux qui impose de travailler à *haut champ* afin d'augmenter la résolution des spectres. Il est donc commun de travailler avec des RMN de 500 MHz en ^1H pour les polymères les plus simples ;
- l'augmentation de la proportion de mouvements lents participant à l'*élargissement* des pics. Ceci impose généralement de travailler à *haute température* et en *solution diluée* !

Outre ces deux aspects, la RMN des polymères en solution est relativement proche de la RMN des petites molécules organique.

La figure suivante (cf Fig 4.16) permet de se faire une idée du type d'informations que l'on peut extraire d'un spectre RMN :

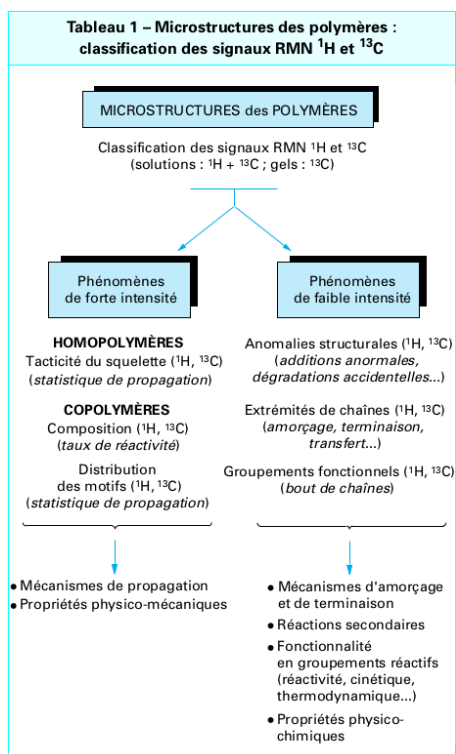


FIGURE 4.16 – Informations encodées dans un spectre RMN ^{13}C ou ^1H . [12]

Nous allons nous focaliser sur l'identification de deux propriétés structurales des polymères : après avoir traité un spectre type, nous allons voir comment traiter l'enchaînement *tête-queue* et la *tacticité*. Par analogie avec la chimie organique, cela revient à caractériser une forme de *régiosélectivité* et une forme de *stéréosélectivité*.

4.2.1 Affectation des protons en RMN ^1H

Nous allons chercher au travers de cet exercice à déterminer vérifier la pureté de l'échantillon.

EXERCICE : tiré du sujet C 2018, Partie 2. B.II

Industriellement, le procédé de polymérisation le plus utilisé pour fabriquer du PLA est la polymérisation par ouverture du cycle lactide qui est catalysée par différents composés organométalliques à base notamment d'étain, d'aluminium ou de zinc. Ce procédé permet de préparer des PLA ayant des valeurs de masses molaires supérieures à 10^6 g mol^{-1} . Des chercheurs ont développé un catalyseur à base d'aluminium : le (R,R)-alcoolate de cyclohexylsalen aluminium (ou (R,R)-cyclohexylsalen-Al-OiPr) (Figure 4.17) pour polymériser le lactide selon un mécanisme de coordination-insertion. Une première expérience a été réalisée afin d'obtenir un polymère de faible masse molaire. Après recristallisation du monomère dans le toluène, le L-lactide (0.28 g, 1.94 mmol), le (R,R)-cyclohexylsalen-Al-OiPr (noté (R,R)-1) (0.102 g, 0.162 mmol) et le toluène (12 mL) sont introduits dans un réacteur fermé muni d'un agitateur magnétique. Le réacteur est placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24 h.

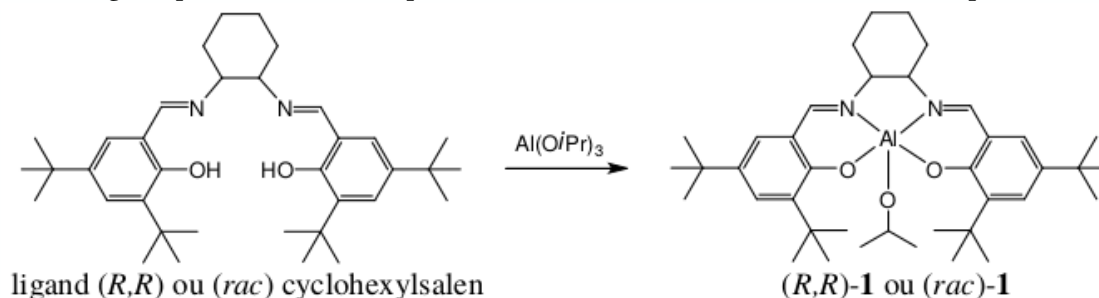


FIGURE 4.17 – Synthèse du (R,R) ou (rac) cyclohexylsalen-Al-OiPr noté (R,R)-1 ou (rac)-1. À la fin de la réaction de polymérisation, de l'acide acétique est ajouté. Après évaporation du solvant, le brut de réaction est mis en solution dans le dichlorométhane et le polymère est précipité dans un excès de méthanol froid. Après filtration et séchage sous vide à 40 °C, le polymère (poly(L-acide lactique) PLLA) est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un taux de conversion de 92 %. La caractérisation du polymère a permis d'obtenir une masse molaire en nombre $\bar{M}_n$ de $1.7 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ et un indice de polymolécularité (I_p) de 1.05. Le spectre RMN ^1H du polymère est donné Fig. 4.18.

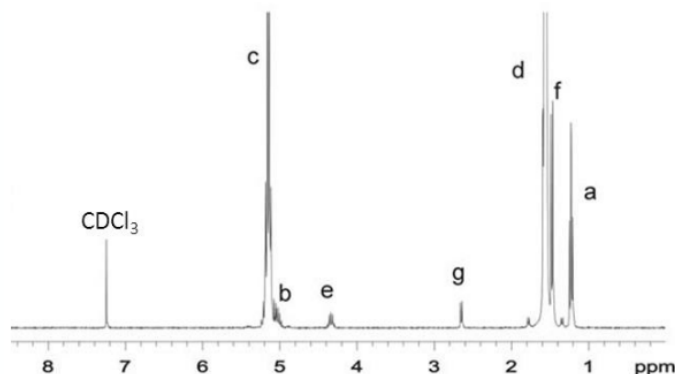


FIGURE 4.18 – Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) du PLLA.

- Q1 Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H aux groupes d'atome correspondant du polymère obtenu, en sachant que le rapport des intégrales des pics *a* et *b* vaut 6.
- Q2 La polymérisation du lactide se produit selon un mécanisme de coordination du monomère avec le complexe d'aluminium puis insertion du monomère. Proposer un mécanisme pour l'étape d'amorçage.
- Q3 Ecrire l'équation de la réaction se produisant lors des étapes de propagation de la réaction de polymérisation.
- Q4 Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide acétique et la chaîne macromoléculaire obtenue à la fin des étapes de propagation.
- Q5 Expliquer comment la masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ du polymère pourrait être calculée à partir d'un spectre RMN ^1H .
- Q6 Dans le protocole, il est indiqué qu'il est possible de solubiliser le polymère dans le dichlorométhane et que ce polymère précipite dans le méthanol. Proposer une explication.

4.2.2 Analyse de la microstructure des polymères

4.2.2.1 Enchaînement tête-queue

On cherche ici à déterminer la proportion des signaux d'absorption des spins nucléaires du fluor 19 due aux enchaînements $t-t$, $t-q$ et $q-q$ après synthèse radicalaire du polychlorure de vinylidène.

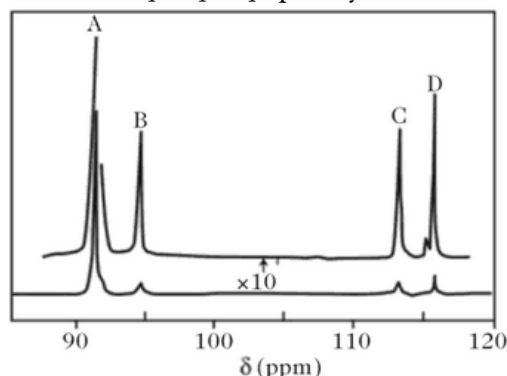


FIGURE 4.19 – Spectres de RMN ^{19}F à 188 MHz du poly(fluorure de vinylidène), en présence d'un découplage des protons. [6]

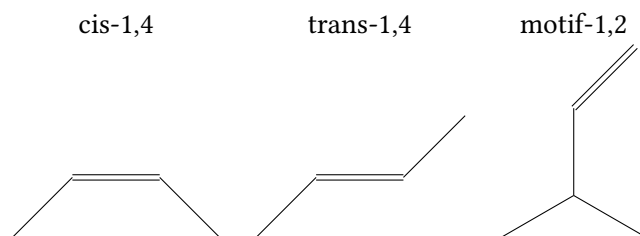
On observe le pic A est celui disposant du signal le plus fort. Il correspond aux enchaînements tête-à-queue. Les auteurs ont pu construire une affectation des pics comme suit :



L'ajout de la configuration des chaînes complique fortement les spectres RMN. Essayons de voir dans quel mesure nous parvenons à rationaliser ceci.

4.2.2.2 Détermination de la configuration

4.2.2.2.1 Enchaînement à deux centres cis-trans Le polybutadiène radicalaire admet trois motifs possibles lors de sa synthèse résumés ci-dessous :



Afin de comprendre combien de pourcent de chacune des espèces l'on dispose, les auteurs ont préalablement réalisé le spectre RMN ^{13}C (cf Fig. 4.20) des échantillons 100 % cis et 100 % trans.

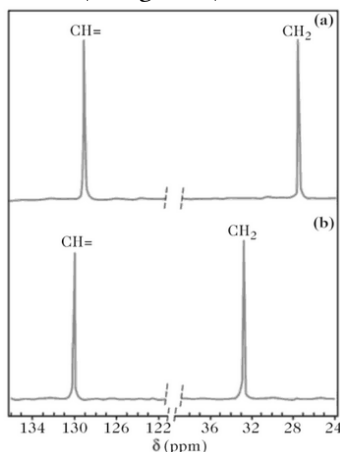


FIGURE 4.20 – Spectres de RMN ^{13}C à 50 MHz de polybutadiène [(a) cis-1,4; (b) trans-1,4] en solution dans le chloroforme deutéré à 40 °C. [6]

Il peut être observé que l'isomérisie cis-trans a principalement une influence sur les carbones saturés avec un décalage de 4 ppm.

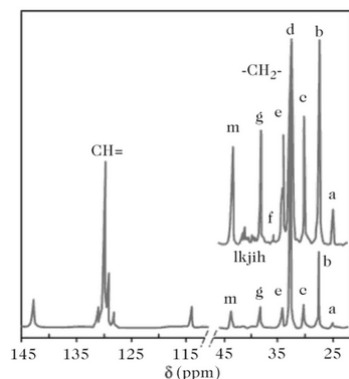


FIGURE 4.21 – Spectres de RMN ^{13}C à 50 MHz de polybutadiène radicalaire contenant des séquences cis-1,4, trans-1,4 et 1,2. [6]

Il faut regarder toutes les combinaisons de paire possible afin d'interpréter le spectre (Fig. 4.21) du carbone. On peut donc construire les correspondances suivantes :

Séquence	Pic
cis 1,4 - cis 1,4	b
trans 1,4 - trans 1,4 et cis 1,4- trans 1,4	d
1,4-1,2	a, c, e, m
1,2-1,2	f à l

TABLE 4.1 – Affectation des signaux méthylénique.

L'intégration des pics des carbones saturés a permis d'aboutir aux pourcentages respectifs suivants :

cis-1,4	trans-1,4	motif-1,2
23 %	58 %	19 %

4.2.2.2.2 Vocabulaire des agencements de deux motifs possédant un centre asymétrique En RMN, on arrive à caractériser les configurations entre deux centres stéréogènes séparés par plusieurs motifs. Un record d'une séparation par 11 motifs a été trouvé par votre fidèle serviteur. Il faut donc utiliser un vocabulaire précis pour ne pas s'embrouiller.

L'idée sous-jacente est de caractériser la configuration d'un centre asymétrique présent sur un motif n par rapport au centre asymétrique présent sur le motif $n + 1$ (agencement entre pair).

Pour cela, deux ingrédients sont nécessaires :

- le nombre de pair que l'on considère : diade (pour deux), triade (pour trois), tétraiade (pour quatre) (suffixe -iade étant un substantif féminin caractérisant la notion d'ensemble),
- la relation au sein d'une paire. Elle peut être de deux types :

m (méso) $\Rightarrow$ la configuration est la même entre les $2C^*$
 r (racémique) $\Rightarrow$ la configuration est alterne entre les $2C^*$

Ceci aboutit à des configurations m , r (diade), mm , rr , $mr + rm$ (triade), mmm , rrr , $rrm + mrm + mrr$, $rrm + mrm + mrr$ (quadriade). Les représentations les plus courantes sont présentées ci-dessous dans le cas du PVC.

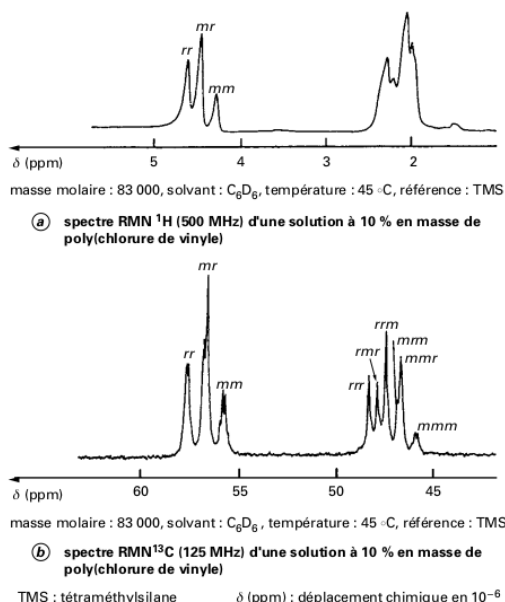


FIGURE 4.22 – Étude par RMN 1H et ^{13}C du poly(chlorure de vinyle). [12]

4.2.2.2.3 Enchaînement à un centre iso-syndio Les figures 4.22.a et 4.22.b montrent les spectres protons et carbone 13 du poly(chlorure de vinyle) de masse molaire 83000 g mol^{-1} enregistrés avec un spectromètre à haut champ (500 MHz pour le proton).

On peut construire l'affectation suivante des signaux :

Massif (δ ppm)	Commentaire	Fonction Chimique	Enchaînement
4.5	lié à un R–X	$-\text{CHCl}$	rr mr mm
2.1	en α d'un C–X	$-\text{CH}_2-$	multiples

TABLE 4.3 – Identification des signaux RMN 1H dans un PVC.

L'étude du même polymère par RMN ^{13}C , dans les mêmes conditions de température, de solvant et avec un champ de 125 MHz, montre que c'est la technique de choix pour l'étude de ce type de polymère. On remarque que les déplacements chimiques des carbones de la chaîne sont extrêmement sensibles à la microstructure du polymère puisque l'on observe ici les triades.

-iade	Symbole	Représentation type CRAM	Représentation type "Fischer"
diade	<i>m</i>		
	<i>r</i>		
triade	<i>mm</i>		
	<i>rr</i>		
	<i>mr</i>		
	<i>rm</i>		

TABLE 4.2 – Représentation des "-iades" du PVC.

EXERCICE : Application Directe [Hallary, pg 101]

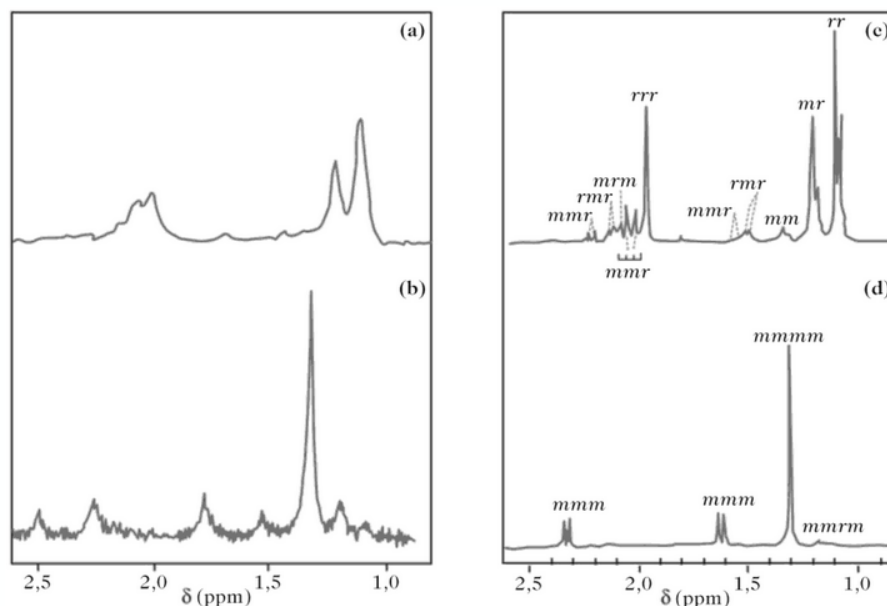


FIGURE 4.23 – Étude par RMN ^1H du PMMA dans un cas à dominance « syndiotactique » et à dominance « isotactique ». [Gauche : 60 MHz, Droite : 500 MHz]

Q1 Représenter les diades (2 sont attendues) et triades (4 sont attendues) associés au poly(méthacrylate de méthyle).

Lors de la croissance de la chaîne polymérique de PMMA, il y a une probabilité p_m que le motif ajouté ait la même configuration que le précédent.

Q2 Dans l'hypothèse que chaque acte élémentaire de polymérisation est une expérience de Bernoulli, estimer la probabilité en fonction de p_m des différents enchaînements de triade possible.

Q3 Représenter graphiquement l'évolution des configurations possibles en fonction de la probabilité p_m .

Q4 Quelles proportions de chacune des triades est attendu dans le cas d'un processus idéalement atactique ?

Q5 À l'aide des triades précédentes, déterminer quel spectre RMN (cf 4.23) correspond à une configuration à dominance « syndiotactique » et quel spectre RMN correspond à une configuration à dominance « isotactique ».

4.3 Caractérisation d'une propriété structurale des matériaux polymères : la cristallinité

Il existe de nombreuses techniques pour comparer la cristallinité d'un échantillon. Si on prend le cas du polyéthylène, on observe que les propriétés physiques : densité, enthalpie de fusion, module de réponse élastique varient en fonction de la cristallinité de l'échantillon.

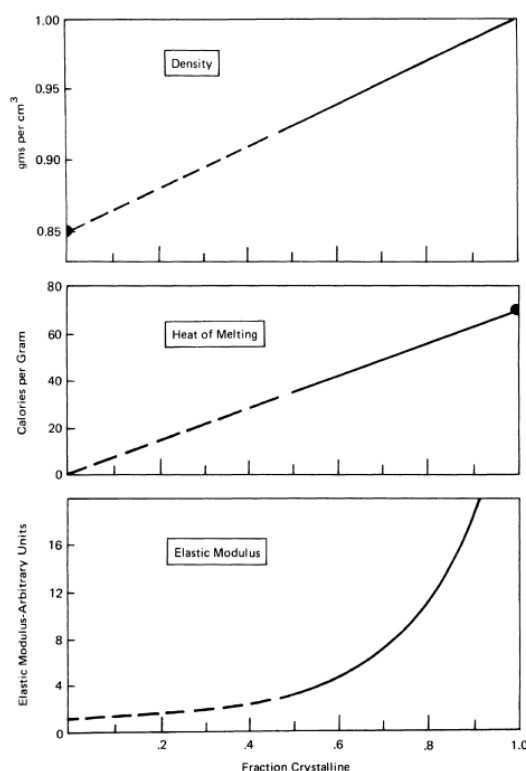


FIGURE 4.24 – Variation des propriétés du polyéthylène en fonction de la fraction en cristallite. [10]

Elles sont toutes basées sur le fait que les zones cristallines et les zones amorphes possèdent des propriétés différentes. La relation entre la propriété étudiée et la technique employée sont résumées dans le tableau ci-dessous

Propriété différente	Technique
Organisation/Structure de la matière	Diffraction des rayons X
Densité	Méthodes volumétriques
Capacité calorifique	Calorimétrie
Temps de relaxation des spins	RMN

TABLE 4.4 – Liste non-exhaustive de techniques employées pour déterminer un taux de cristallinité.

Nous allons nous focaliser sur deux techniques : volumétrie et calorimétrie.

4.3.1 Méthodes calorimétriques

Un polymère cristallisé contient en général une phase amorphe et une (des) phases cristalline(s) qui :

- possède les mêmes valeurs de capacité massique au-dessus de T_g ;
- possède des valeurs de capacité massique différentes en-dessous de T_g ;

Par exemple, dans le cas du polyéthylène, il a été mesuré à 298.15 K :

$$c_a = 2.391 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_c = 1.881 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

où a indique la phase amorphe et c indique la phase cristalline.

En général, on n'utilise pas les capacités calorifiques car il faudrait mesurer des variations d'enthalpies sur de larges plages de température. Ceci serait source de nombreuses erreurs, que ça soit par la dépendance en température des capacités thermiques ou par l'accumulation d'erreurs lors d'une éventuelle intégration numérique.

Au bilan, ceci est délicat à mettre en oeuvre. En général, la transition correspondant à la fusion est employée pour remonter au taux de cristallinité χ_c . La connaissance préalable de l'enthalpie massique de fusion ($\Delta_{fus}H_c$) du polymère pris dans un état totalement cristallisé est nécessaire pour remonter au taux de

cristallinité.

On peut aboutir par un calcul thermodynamique à pression constante à :

$$\chi_c = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}H_c} \quad (4.16)$$

en négligeant l'influence des capacités.

Une des difficulté résulte dans le choix de $\Delta_{fus}H_c$. En effet, si l'on réfléchit au principe de cette expérience, il semblerait naturel que la valeur dépende par exemple de la *longueur de la chaîne*. En général, cette valeur est tabulée pour les principaux polymères, à une valeur pour des chaînes de taille infinies.

À titre d'exemple, un cycle de mesure a été choisi qui se décompose en trois étapes :

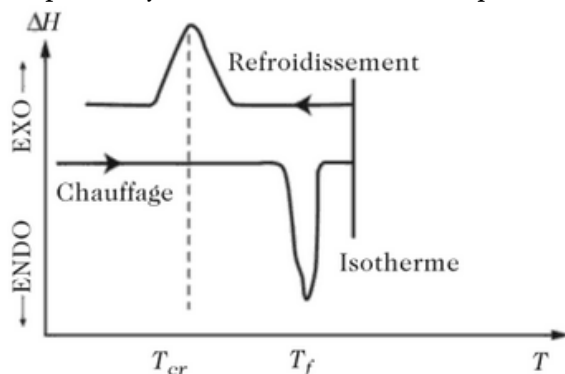


FIGURE 4.25 – Thermogramme relatifs à un polymère semi-cristallin antérieurement mis en forme par refroidissement lent à partir de l'état fondu [T_{cr} : Température de cristallisation, T_f : Température de fusion]. [6]

On réalise le cycle suivant sur ce polymère. Les rampes sont couramment entre 5 et 20 K min⁻¹ :

- un chauffage avec une rampe de température,
- un palier isotherme entre la température de fusion et la température de décomposition du polymère,
- un refroidissement avec une rampe de température.

On peut alors identifier deux températures critiques : celle associée à la formation des cristallites (exothermique) lors du refroidissement et celle associée à la fusion des domaines cristallins (endothermique).

ATTENTION !

On regarde la chaleur libérée, et non pas reçue, par le système !

La mesure de l'enthalpie permet de dresser des thermogrammes ($\Delta H = f(T)$ qui renseignent sur l'exothermicité où l'endothermicité du processus).

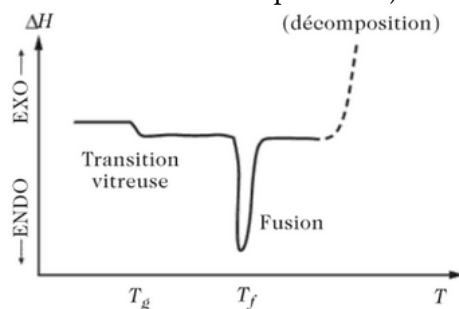


FIGURE 4.26 – Thermogramme relatif à un polymère semi-cristallin, qui a été mis en forme par refroidissement lent. [6]

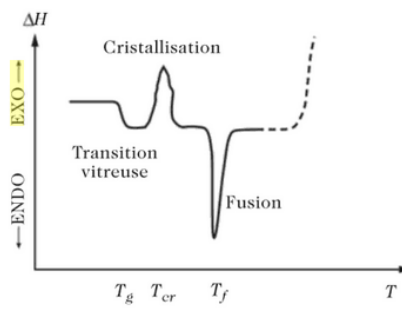


FIGURE 4.27 – Thermogramme relatif à un polymère semi-cristallin, qui a été mis en forme par refroidissement rapide. [6]

On peut par exemple comme ici comparer les enthalpies d'un système polymère qui a été d'un côté refroidi rapidement (trempe) et de l'autre lentement. On réalise ici seulement une rampe de chauffage et on observe respectivement à ...

- ... T_g une absorption d'énergie thermique correspondant à l'énergie nécessaire pour réaliser la transition vitreuse des zones amorphes.
- ... T_{cr} une libération d'énergie thermique (exothermique) due à la structuration des cristallites un peu après T_g car on donne suffisamment d'énergie au système pour sortir de son "état figé". Il peut alors

cristalliser !

... T_f une absorption d'énergie (endothermique) correspondant au passage de l'état caoutchoutique à l'état fondu.

4.3.2 Méthodes volumétriques

Cette technique est une technique de mesure relative, elle nécessite donc d'avoir été préalablement étalonnée. La sensibilité de la technique dépend d'une seule chose, la différence de densité entre la phase amorphe et la phase cristalline. Quelques ordres de grandeurs sont donnés pour des polymères de synthèse classique (cf Tab. 4.5).

Polymère	$\bar{\rho}_a$	$\bar{\rho}_c$	$\Delta\bar{\rho}$
polyéthylène	0.854	1.007	0.153
polypropylène isotactique	0.852	0.937	0.085
polypropylène syndiotactique	0.856	0.900	0.044

TABLE 4.5 – Indication de la masse volumique moyenne $\bar{\rho}$ de quelques polymères synthétiques dans l'état amorphe et l'état cristallin (à 20 °C en g cm⁻³). [6]

Pour comprendre comment la technique fonctionne, il suffit de prendre un système simple (de masse m , volume V) caractérisé par seulement deux phases : la phase amorphe (indexée a) et une phase cristalline (indexée c). On notera V_k , v_k et χ_k le volume, le volume massique et la fraction massique de la phase k . On peut alors écrire :

$$m = m_a + m_c \quad (4.17)$$

$$V\bar{\rho} = V_a \cdot \bar{\rho}_a + V_c \cdot \bar{\rho}_c \quad (4.18)$$

$$\bar{\rho} = \chi_a \cdot \bar{\rho}_a + \chi_c \cdot \bar{\rho}_c \quad (4.19)$$

En utilisant la conservation de la matière $\chi_c + \chi_a = 1$, on aboutit à :

$$\chi_c = \frac{\bar{\rho}_a - \bar{\rho}}{\bar{\rho}_a - \bar{\rho}_c} \quad (4.20)$$

On mesure $\bar{\rho}$, pour obtenir la fraction volumique de cristallites, il faut connaître les densités des échantillons de phases purs. En général, pour avoir $\bar{\rho}_a$, on extrapole la valeur à température ambiante des valeurs du polymère à l'état fondu.

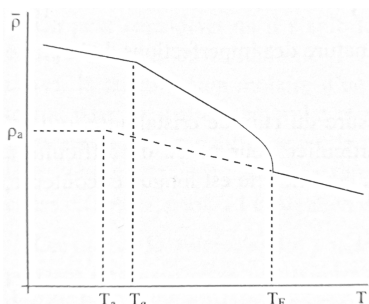


FIGURE 4.28 – Méthode d'extrapolation de $\bar{\rho}_a$.

Pour avoir $\bar{\rho}_c$, on peut estimer soit par des mesure absolue (DRX, ..) ou par la connaissance de l'organisation cristalline des cristallites (paramètre de maille, ..).

Chapitre 5

Propriétés des matériaux

Un matériaux doit répondre à un cahier des charges précis en fonction des applications auquel il est destiné.

On cherche avant tout à obtenir des structures macromoléculaires qui part de simples modifications structurales, de géométrie, d'état de réticulation, de cristallinité, permettent d'obtenir les propriétés physique désirées.

Les modèles décrivant les propriétés ci-dessous seront brièvement donné mais leur étude approfondie dépasse le cadre de ce cours. Nous mettrons l'accent sur le lien *structure-fonction*.

5.1 Propriétés thermiques

Du fait de la nature multiphasique des polymères, les polymères sont caractérisés par une transition appelée la *transition vitreuse*.

5.1.1 Transition vitreuse

Nous avons vu qu'un polymère peut être dans un état *amorphe* ou *semi-cristallin*. En fonction de ces états, il existe différentes températures caractéristiques.

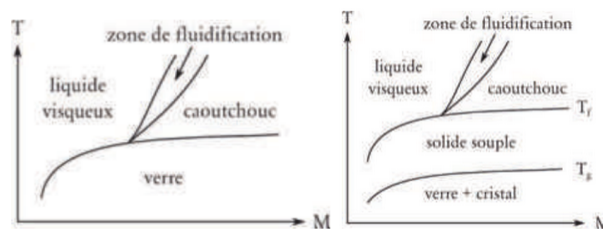


FIGURE 5.1 – Températures de transition en fonction de l'état de cristallisation [gauche : amorphe, droite : semi-cristallin]. [1]

On a deux températures caractéristiques :

- la *température de transition vitreuse*, notée T_g , commun aux polymères amorphe et semi-cristallin ;
- la *température de fusion*, notée T_f , présente seulement dans les matériaux semi-cristallin ;

La première caractérise les domaines amorphes tandis que la seconde caractérise les domaines cristallisés.

Les deux températures caractéristiques ne sont pas de même nature. Il faut avoir conscience que :

- la température de transition vitreuse est un paramètre *cinétique* ! On dit parfois qu'elle est associée à un phénomène d'*hystérèse*. Elle dépend donc de l'*historique* du polymère.
- la température de fusion est un paramètre *thermodynamique*.

Il a été montré expérimentalement que l'on a toujours $1.1T_g < T_f < 2T_g$ en K. La première inégalité est assez intuitive si vous comparez la stabilité thermodynamique entre la phase amorphe et la phase "cristalline".

5.1.2 Interpréter l'existence d'une transition vitreuse

Pour comprendre et interpréter la température vitreuse, il faut toujours avoir en tête qu'il s'agit d'un paramètre *dynamique*.

Il y a deux façons possible de l'interpréter de manière intuitive :

- comme *mesurant un temps*. La température caractérise entre autre la capacité de votre système à passer par plusieurs états de conformation différents. Si vous refroidissez votre système trop rapidement et qu'il descend en dessous de T_g , vous allez bloquer le système dans un état conformationnel hors-équilibre. C'est un état "vitreux".
- comme *mesurant un volume d'exclusion dynamique*. Le volume d'exclusion dynamique caractérise l'espace du polymère qui est accessible au chaîne mais non occupé. Pour des températures en dessous de T_g , le volume d'exclusion est trop faible et empêche le "mouvement" des chaînes de polymère. À T_g , celui-ci vaut entre 2 et 3 % du volume total. Enfin, au-dessus de T_g , les chaînes ont suffisamment d'"espace" pour se mouvoir.

On peut donc chercher à caractériser T_g en fonction de :

- la vitesse de refroidissement,
- la rigidité structurale des macromolécules,
- la structure et la cohésion des macromolécules entre elles.

5.1.3 Observables associées à la transition vitreuse

La transition vitreuse est une transition du *second ordre* (contrairement aux changements d'états du corps pur qui sont dites du *premier ordre*). Ceci signifie qu'il n'y a pas de discontinuités observées dans les dérivées premières de l'énergie libre (entropie, pression, volume, potentiel chimique, ...).

Il existe plusieurs façons de caractériser la transition vitreuse : *analyse enthalpique différentielle*, *analyse thermomécanique*, *analyse de la dilatation thermique*, *analyse de l'indice de réfraction* voire par RMN ou RPE.

5.1.3.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

On utilise en général la capacité calorifique à pression constante pour caractériser la transition vitreuse.

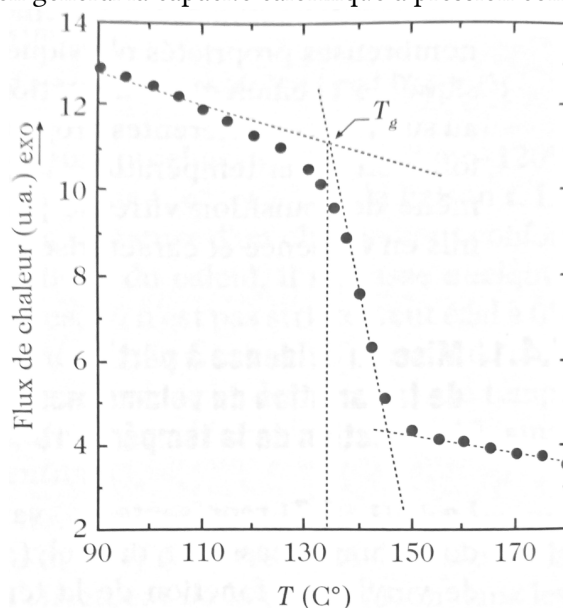


FIGURE 5.2 – Thermogramme d'une résine époxyde. T_g est pris comme la température au point d'inflexion de la courbe. [6]

ATTENTION !

Le caractère cinétique de T_g impose d'indiquer la vitesse de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon !

5.1.3.2 Volume massique

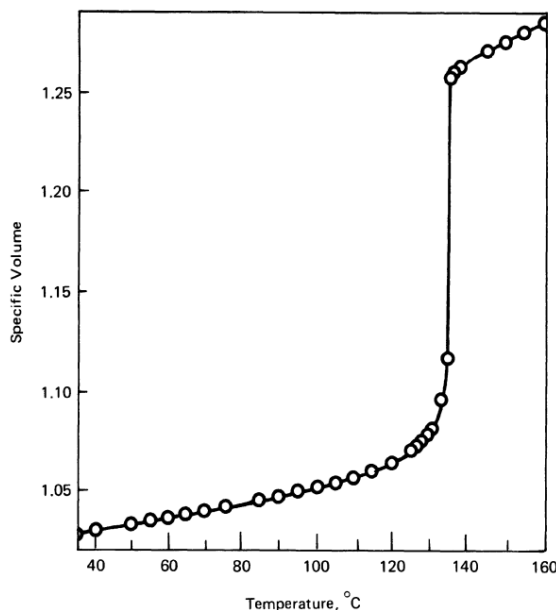


FIGURE 5.3 – Variation du volume massique du poly(acétate de vinyle) en fonction de la température de l'échantillon. [10]

On a une importante variation de la densité moyenne entre les trois états des polymères. La pente $\frac{dV}{dT}$ du thermogramme est liée au *coefficient de dilatation thermique* :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.1)$$

On observe ici que :

$$\beta_c > \beta_g \quad (5.2)$$

c : caoutchoutique, g : vitreux.

Quelques ordres de grandeurs typique peuvent être donnés [3] :

$$\beta_c = (8.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

$$\beta_g = (3.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

Ceci est en accord avec les corps purs habituels, l'état solide vitreux se dilate moins qu'une phase caoutchoutique mou.

ATTENTION !

Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus T_g est faible. Ce n'est donc pas un paramètre thermodynamique !

5.1.4 Paramètres influençant la température vitreuse

5.1.4.1 Effet de la masse molaire

La température de transition vitreuse a été estimée en fonction de la variation de la masse molaire moyenne en nombre. Il a été montré expérimentalement et il est possible de démontrer que la température de transition vitreuse suit une loi de la forme :

$$T_g = A - \frac{B}{\overline{M}_n} \quad (5.3)$$

où A , B sont des coefficients positifs. Ils valent à titre d'exemple $A = 373\text{K}$ et $B = 1.8 \cdot 10^5 \text{K g}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Les variations de la température de transition vitreuse ont été mesurées en fonction de la masse molaire en nombre pour le 1,4-polybutadiène et polystyrène.

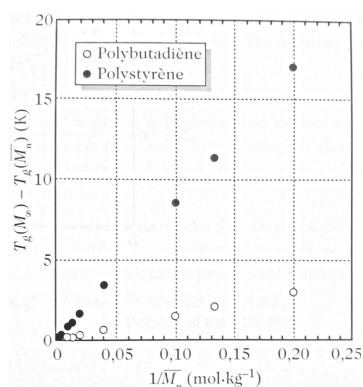


FIGURE 5.4 – Courbe de dépendance de T_g en fonction de la masse molaire totale de polystyrènes linéaires et polybutadiènes linéaires. [6]

On observe que la variation du nombre moyen de chaîne a une plus grande influence sur le polystyrène que sur le polybutadiène !

ATTENTION !

Ceci est à rationaliser avec la structure du polybutadiène et du polystyrène.

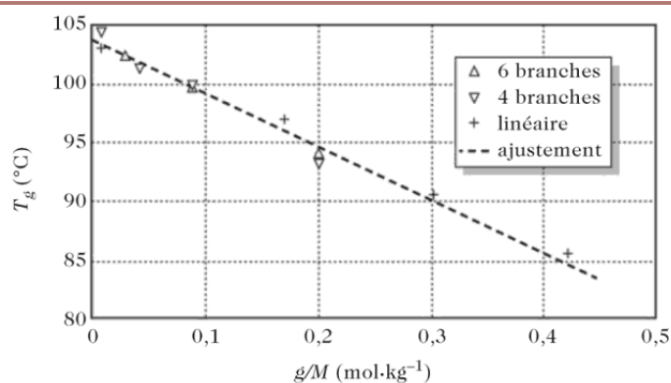


FIGURE 5.5 – Courbe de dépendance de T_g en fonction de la masse molaire totale de polystyrènes linéaires et en étoiles. [6]

On a expliqué préalablement que T_g est associé à la possibilité des extrémités de chaînes à se mouvoir en fonction du volume accessible. Ceci a été observé expérimentalement (cf Fig 5.5) en regardant l'influence du rapport $\frac{g}{M_n}$ (avec g le nombre d'extrémités de chaînes) sur T_g . Ce n'est donc pas le nombre de chaîne qui joue un rôle, mais bien le nombre d'extrémité de chaînes !

Il faut retenir que la transition vitreuse évolue en :

$$\Delta T_g = -\Delta \left[\frac{g}{M_n} \right] \quad (5.4)$$

5.1.4.2 Effet de la rigidité de la chaîne principale

Polymère	T_g
polyéthylène	-100 °C
polyoxoéthylène	-83 °C
polyoxyméthylène	-50 °C
poly-1,4-oxyphénylène	+85 °C

TABLE 5.1 – Effet de la rigidité de la chaîne principale sur T_g . [3]

La présence d'une délocalisation électronique ou d'atomes électronégatifs (effet gauche) a pour effet de rigidifier la chaîne principale. Ceci a pour conséquence d'augmenter la température de transition vitreuse.

5.1.4.3 Effet de la tacticité

La cohésion du polymère dépend de la nature des substituants, une dépendance de la température de transition vitreuse vis-à-vis de l'agencement dans l'espace de ces substituants existe.

Polymère	polyméthacrylate de méthyle		1,4-polyisoprène	
Tacticité	syndiotactique	isotactique	cis	trans
T_g [°C]	150	45	-72	-58

TABLE 5.2 – Influence de la tacticité sur la température de transition vitreuse T_g . [2]

Dans le cas du PMMA, on observe que si tous les substituants sont "alternes" dans l'espace, T_g est plus important. Ceci peut venir du fait qu'il y a moins d'encombrement stérique entre les chaînes, permettant d'avoir des chaînes plus proches qui s'accompagnent d'une rigidification de la chaîne principale.

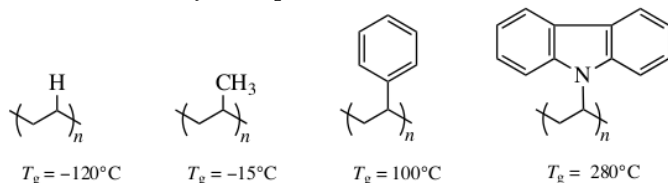
EXERCICE : Application Directe

En vous appuyant sur la structure du polyisoprène cis et trans, rationaliser la différence de T_g observée.

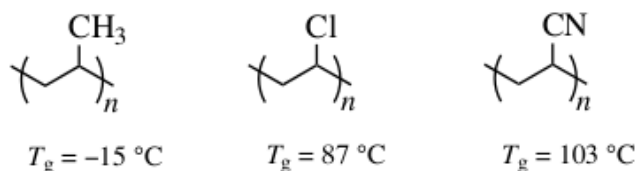
5.1.4.4 Effet des substituants

L'encombrement, la nature des fonctions a une influence énorme sur la température de transition vitreuse.

- Une augmentation de T_g avec la taille des substituants qui peut s'expliquer par une *diminution du volume d'exclusion dynamique*.

FIGURE 5.6 – Influence de la taille du substituant sur T_g . [2]

- Une augmentation de T_g avec la polarité du substituant qui peut s'expliquer par une meilleure interaction intermoléculaire avec les chaînes latérales. Les mouvements de chaînes résultant sont plus lents.

FIGURE 5.7 – Influence de la polarité du substituant sur T_g . [2]

- Une augmentation de T_g si les chaînes latérales sont plus "courtes" :

x	Poly((4-alkyl)styrènes)	Polyméthacrylate d'alkyle
1	93	115
2	~ 70	66
3	~ 30	35
4	6	17
6	-27	-5
8	-45	-45
10	-65	-70

TABLE 5.3 – Sensibilité de T_g à la présence d'enchaînements $-(CH_2)_x-$ en chaîne latérale. [6]

EXERCICE : Application Directe

Représenter la structure des deux polymères et rationaliser les données ci-dessus.

ATTENTION !

L'effet de la longueur des chaînes latérales est à prendre avec des pincettes. Pour $x = 16$, on observe que $T_g = +15^\circ\text{C}$ pour le polyméthacrylate d'hexadécyle. Ceci provient du fait que les chaînes latérales peuvent former des cristallites qui contraignent la chaîne principale. On a donc une augmentation des temps caractéristiques de mouvement de la chaîne principale se traduisant par une augmentation de

T_g .

5.1.4.5 Effet de la réticulation

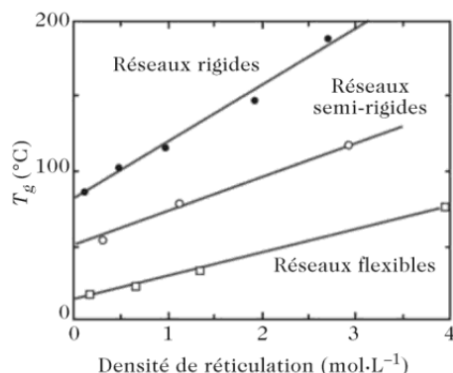


FIGURE 5.8 – Variation de T_g en fonction du degré de réticulation pour trois séries de résines époxydes. [6]

On observe que T_g augmente linéaire avec le degré de réticulation. De plus, l'effet de la réticulation est d'autant plus fort que la rigidité de réseau est grande.

Encore une fois, ceci est lié à la relation temps-température propre à T_g .

5.1.4.6 Effet des plastifiants

Les industriels cherchent à utiliser de petites molécules pour généraliser l'emploi d'une même macromolécule. Ceci permet :

- d'adapter un même matériau à plusieurs utilisations. Par exemple, le PVC est « rigide » (ex : fenêtre, etc) et « souple » à la fois (ex : tuyau d'arrosage, etc). Le « PVC souple » n'est que le même polymère mais dont T_g est inférieur à la température ambiante.
- de diminuer la température de mise en forme du polymère. Ceci permet de limiter la dégradation thermique du matériaux mais aussi d'en diminuer les coûts.

Un bon plastifiant doit répondre aux conditions suivantes :

- être miscible au sein du polymère,
- être peu volatil et posséder une faible diffusion moléculaire au sein du polymère,
- posséder une très faible température de transition vitreuse devant celle du polymère considéré.

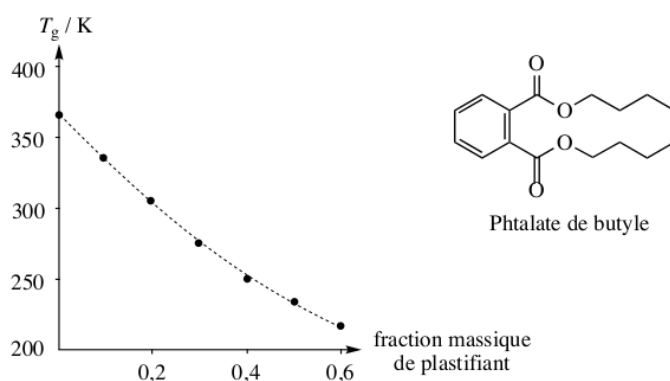


FIGURE 5.9 – Effet du phthalate de butyle sur l'abaissement de T_g . [6, 2]

Par exemple, le phthalate de butyle ($T_{eb} = 370^\circ\text{C}$, $T_g = -70^\circ\text{C}$) est employé pour assouplir le PVC. Le graphique 5.9 montre l'effet de cette molécule sur l'abaissement de la température de transition vitreuse.

5.1.4.7 Effet de la cristallinité

EXERCICE : Sujet E3A 2011

Les propriétés des copolymères dépendent très fortement de la composition chimique et de la nature des enchaînements des unités monomères. Elles font notamment varier le taux de cristallinité et la température de transition vitreuse, et par conséquent la facilité de mise en oeuvre du matériau. La figure représente les variations du taux de cristallinité et de la température de transition vitreuse du copolymère éthylène/propylène en fonction de la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.

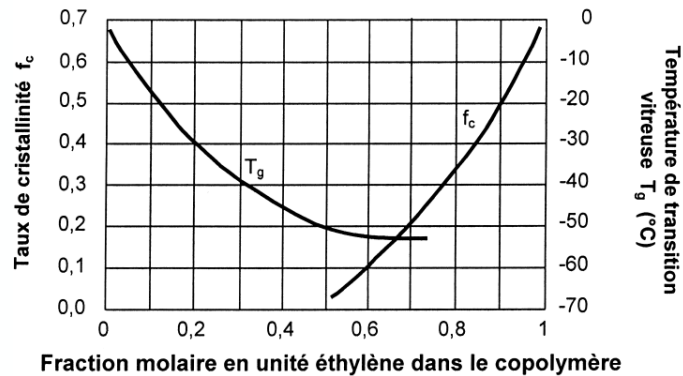


FIGURE 5.10 – Effet de la teneur en éthylène sur le taux de cristallinité et la température de transition vitreuse.

Q1. Justifier l'augmentation du taux de cristallinité avec la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.

Afin d'obtenir un matériau ayant une bonne tenue aux basses températures, les copolymères éthylène/propylène ont une température de transition vitreuse voisine de -50 °C .

Q2. Rappeler la définition de la température de transition vitreuse et indiquer quelle doit être la fraction molaire en unité éthylène pour que le copolymère ait une température de transition vitreuse de -50 °C .

5.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en compression ou dilatation sont mesurées dans des éprouvettes de traction, généralement cylindrique de section S constante. L'opérateur exerce une force unidirectionnelle, notée F , orthogonale à la section (on parle de *traction uniaxiale*).

L'opérateur stresse le matériau en lui appliquant une contrainte, noté σ et mesure la réponse du matériau : l'allongement relatif noté ϵ . La contrainte et l'allongement relatif sont respectivement définis comme :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [\text{Pa}] \quad (5.5)$$

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad [\emptyset] \quad (5.6)$$

Comme de nombreux domaines de la physique (ex $U = R \cdot i$, etc), on peut définir un *coefficient de réponse* qui permet de lier la réponse et contrainte. Ce coefficient de réponse est le *module d'Young*, noté E [Pa] et est défini comme :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (5.7)$$

On appelle cette loi la *loi d'Hooke*.

ATTENTION !

On trouve souvent un indice 1 qui est par convention, l'indice correspondant à la direction longitudinale de l'éprouvette de traction.

Commençons par analyser les principaux comportements observés. L'analyse de la réponse mécanique doit passer par l'emploi d'un vocabulaire spécifique, qui doit être maîtrisé :

- *rigidité*, résistance à la déformation,
- *dureté*, résistance à la pénétration,
- *fragilité*, aptitude à se briser sous les chocs,
- *ductilité*, aptitude au filage,
- *malléabilité*, aptitude au laminage.

5.2.1 Analyse des domaines de réponse lors de l'application d'une contrainte constante

On va caractériser la rigidité d'un matériau : le polystyrène. Le polystyrène est un thermoplastique vitreux caractérisé par une extrême fragilité. On va s'intéresser à sa *rigidité*, c'est-à-dire sa réponse à la contrainte.

5.2.1.1 Observations

Trois domaines peuvent être observé :

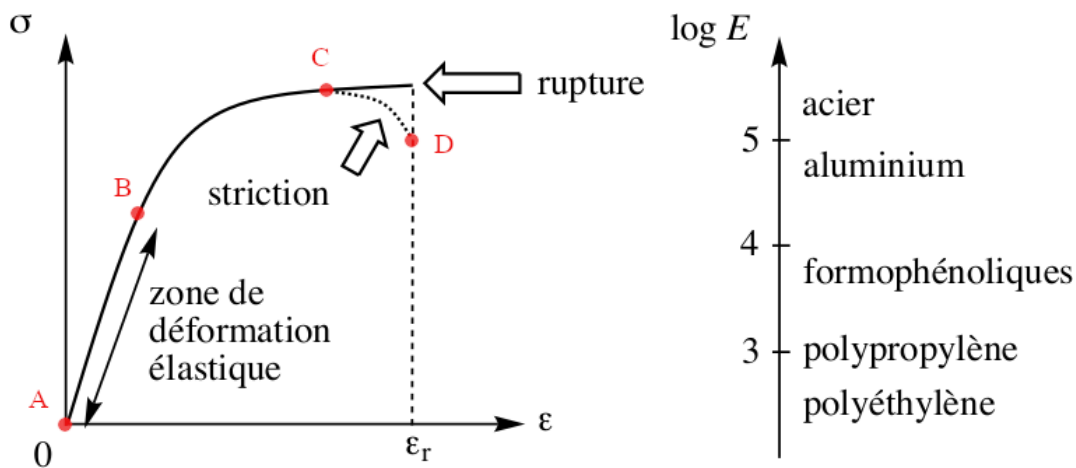


FIGURE 5.11 – Réponse classique d'un matériau à une contrainte mécanique. [2]

A-B Domaine *élastique*, il correspond au domaine de contrainte où le système se déforme de manière réversible.

B Limite *élastique*

B-C Domaine *plastique*, il correspond au domaine de contrainte où le système se déforme irréversiblement.

C-D Zone de *striction*, il correspond à un domaine où le matériaux a tendance à se contracter sous l'effet d'un étirement. On ne le retrouve pas dans tous les matériaux.

D *Rupture*, qui correspond au relachement de la contrainte par fracture du matériaux. On notera l'allongement associé ϵ_r .

Le module d'Young correspond à la *pente* du domaine élastique.

5.2.1.2 Couplage thermomécanique dans les polymères thermoplastiques

On va analyser la réponse d'un polystyrène choc HIPS (mélange de polystyrène cristallin et de polystyrène greffé avec du polybutadiène) à un test d'impact multiaxial (au lieu d'étirer, un impacteur cylindrique est employé pour mesurer la fragilité de l'échantillon).

LE HIPS se caractérise par une température vitreuse de 105 °C.

5.2.1.2.1 Influence de la température sur les courbes de contraintes

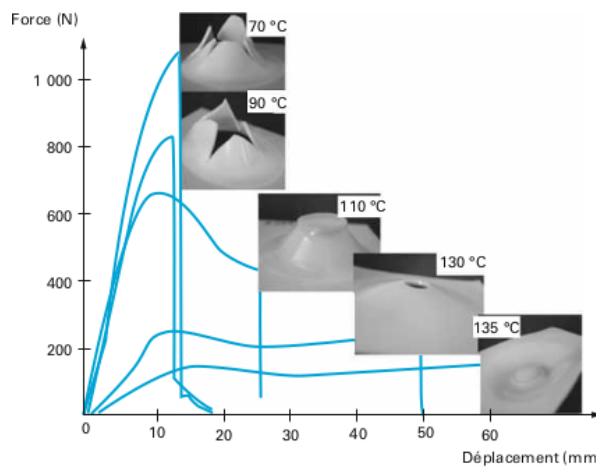


FIGURE 5.12 – Influence de la force sur l'impacteur et faciès de rupture pour une vitesse de 1 m s^{-1} exercée sur le déplacement du matériau HIPS. [14]

Le graphique 5.12 nous montre que pour une température θ :

- $\theta < 90 \text{ °C}$: le matériau a un comportement fragile
- $90 < \theta < 110 \text{ °C}$: le matériau a un comportement "ductile",
- $110 < \theta < 130 \text{ °C}$: on observe une transition du comportement vers un comportement *élastique*.

En résumé, on visualise le passage progressif de comportements *élastique-fragile*, *élastique-plastique* pour finir sur un comportement *caoutchoutique*.

En continuant au-delà de 200 °C , on parviendrait à atteindre un comportement « fluide ». On parle alors de *fluage*.

Le même type de réponse est observé lorsque l'on réalise des expériences de tractions.

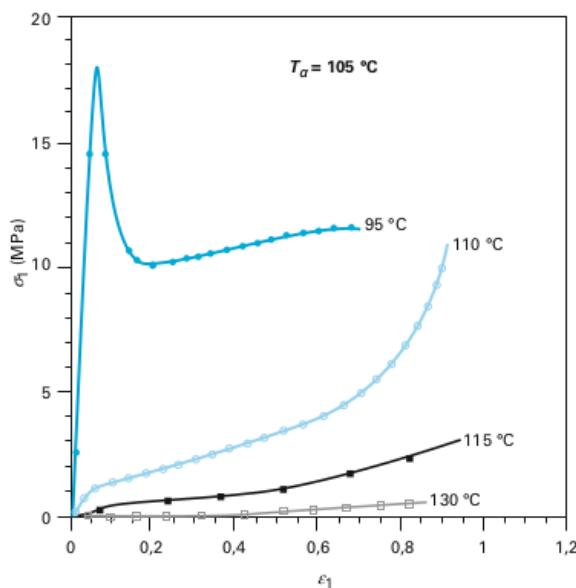


FIGURE 5.13 – Réponse en élongation longitudinale à une contrainte longitudinale en traction. [14]

5.2.1.2.2 Résumé des comportements d'un thermoplastique Il existe trois situations possible :

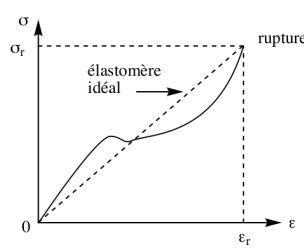
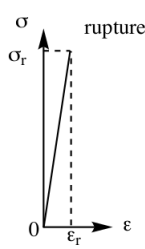
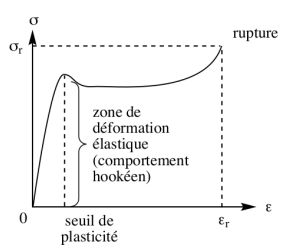
Situations	élastiques	dur-fragile	dur-ductile
Courbes de traction			
E [MPa]	30 - 40	2000-4000	1000 - 2000
ϵ_r	7 - 8	< 0.1	< 1
σ_r [MPa]	30 - 40	6 - 7	70 - 80

TABLE 5.4 – Ordres de grandeurs et allure des courbes de traction pour les différents type de matériaux polymères. [2]

5.2.2 Influence de la structure sur la réponse mécanique des matériaux

5.2.2.1 Influence de la tacticité sur le module d'Young

EXERCICE : Application Directe [CCP PC 2006]

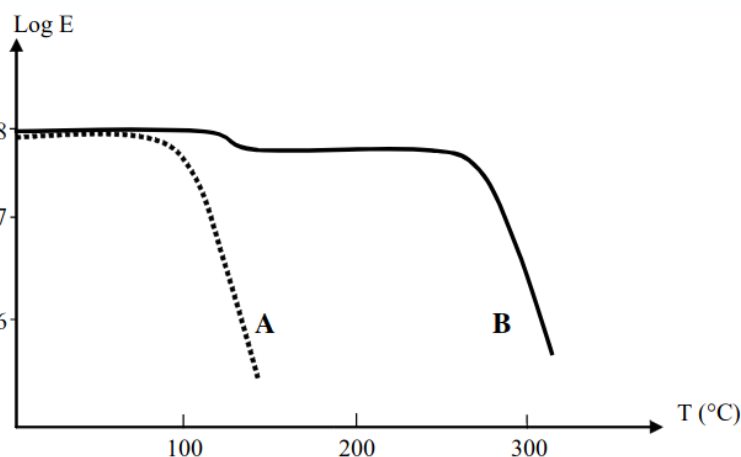


FIGURE 5.14 – Variation avec la température du module d'Young pour deux polystyrènes de tacticités différentes.

On compare les propriétés thermomécaniques du polystyrène obtenu par synthèse radicalaire avec celles d'un polystyrène syndiotactique homologue en terme de masse molaire et de polymolécularité.

Q1 En inscrivant les atomes de carbone de la chaîne principale dans un plan, donner une représentation de la chaîne de polystyrène syndiotactique.

Q2 La figure 5.14 représente la variation avec la température du module d'Young pour les deux polystyrènes précédemment décrits. Attribuer en le justifiant chacun des comportements présentés à une tacticité particulière.

5.2.2.2 Modulation de la réponse par copolymérisation

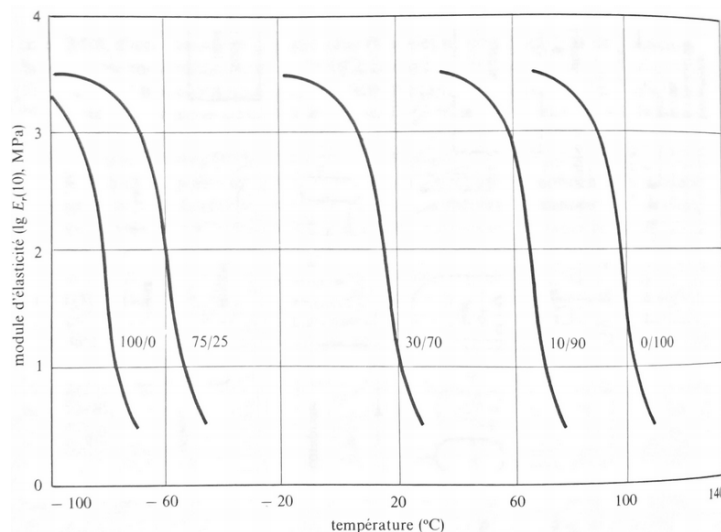


FIGURE 5.15 – Courbe de variation du module d'élasticité des copolymères statistiques butadiène-styrène en fonction de la température. Le ratio butadiène/styrène est indiqué. [8]

En copolymérisant le styrène, le butadiène, les industriels sont parvenus à obtenir une meilleure résistance au choc du polystyrène.

On voit que l'ajout de polybutadiène qui rend les chaînes "plus flexible" entraîne une translation d'une valeur du module d'Young vers les basses températures. On passe donc d'un comportement *thermoplastique* à T_g élevé à un *élastomère*.

5.2.2.3 Influence de la cristallinité

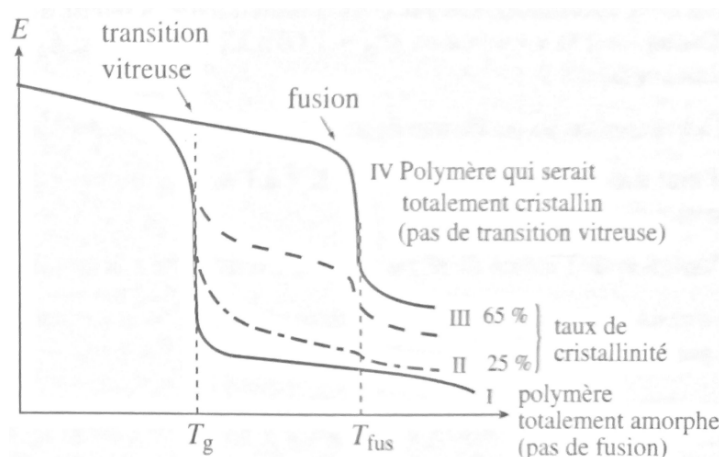


FIGURE 5.16 – Variation du module d'Young E en fonction de la température pour différents taux de cristallinité. [3]

On observe que si le polymère est :

- totalement cristallin, alors il n'a pas de température de fusion,
- totalement amorphe, alors il ne dispose pas de température de cristallisation,
- tous les cas intermédiaires sont présent en fonction du taux de cristallinité.

La cristallinité a donc pour effet d'augmenter E , donc de rendre le matériaux plus dur et fragile.

5.3 Propriétés conductrices

5.3.1 Quelques idées sur la conduction des polymères

Les polymères sont généralement considérés comme des *milieux diélectriques*, c'est-à-dire des milieux qui se polarisent de manière réversible sous l'action d'un champ électrique. De ce fait, les polymères ne sont pas conducteurs (flux de charge, processus irréversible) ce qui explique leur emploi dans les gaines des câbles électriques.

Le tableau suivant vous donne quelques ordres de grandeurs de la conductivité électrique des polymères par rapport à des matériaux standard de la chimie.

Matériaux	Caractère	σ [S m^{-1}]
Argent Cuivre	Conducteurs	$6.3 \cdot 10^7$ $5.8 \cdot 10^7$
Germanium pur Silicium pur	Semi-conducteurs	1 10^{-3}
Alumine Polyméthacrylate de méthyle Polyéthylène Polystyrène Silicium pur	Isolants	$10^{-10} - 10^{-12}$ $10^{-12} - 10^{-16}$ $10^{-13} - 10^{-16}$ $< 10^{-14}$ 10^{-3}

FIGURE 5.17 – Ordre de grandeur des conductivités à température ambiante pour différents matériaux. [3, 13]

Nous allons cependant nous focaliser sur la conduction électrique, car elle est un enjeu aujourd'hui en microélectronique et une source d'innovation dans le domaine des polymères.



FIGURE 5.18 – Quelques applications en électronique [Circuit imprimé rigide, flexible, 3D]. [13]

La conductivité des polymères est assez mal comprise, mais deux origines possibles ont été identifiées :

- les impuretés,
- la délocalisation électronique.

On peut donner un ordre de grandeur de l'influence de la délocalisation électronique puisque un polyester aromatique est de l'ordre de 10^6 fois plus conducteur qu'un polyester aliphatique. Nous pouvons donc nous intéresser aux facteurs influençant la conduction des polymères.

5.3.2 Facteurs influençant la conduction

Nous allons dresser une liste non exhaustive de paramètres pouvant influencer la conduction des matériaux polymères.

5.3.2.1 Additifs et impuretés

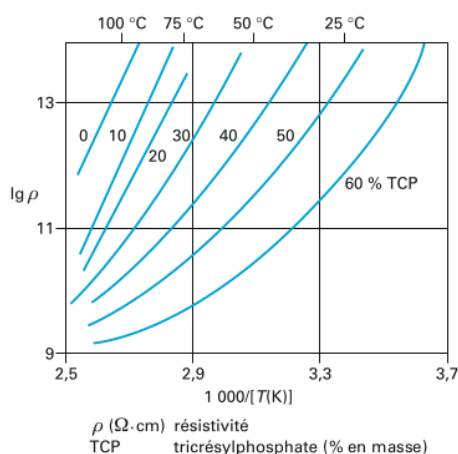


FIGURE 5.19 – Évolution du logarithme de la résistivité pour différentes teneurs en plastifiant (tricrésylphosphate) dans le poly(chlorure de vinyle). [13]

Les impuretés et additifs permettent d'enrichir les structures isolantes en électron. De ce fait, la présence de toute impureté a pour effet de doper la conductivité de votre matériau.

À titre d'exemple, on peut :

- ajouter des particules de graphite,

- ajouter du pentafluorure d'arsenic sur le polyacétylène.

5.3.2.2 Température

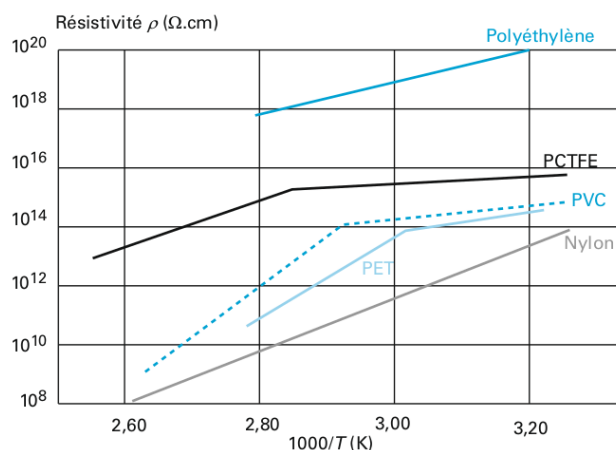


FIGURE 5.20 – Évolution du logarithme de la résistivité en fonction de la température. [13]

On observe que la conductivité augmente avec la température.

EXERCICE : Application Directe

À l'aide d'une approche type théorie des bandes, justifier les comportements illustrés 5.20.

5.3.2.3 Humidité

Thermoplastique	Absorption d'eau [% en masse]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
Poly(tétrafluoréthylène)	0.01	$> 10^8$
Polyamide 6-6	1.3	10^{14} à 10^{15}
Polyuréthane	0.6	10^1

FIGURE 5.21 – Absorption d'eau typique de quelques matériaux polymères et leur résistivité associée. Epaisseur du matériaux était de 0.3 cm. [13]

Les polymères peuvent parfois être très hygroscopique (par exemple les polyesters, polyamides, polyuréthanes, etc). L'augmentation du taux d'humidité au sein de matériaux a pour effet d'augmenter la conductivité du matériau par rapport à son équivalent sec.

5.3.3 Étude de la conductivité par délocalisation électronique - cas du polyacétylène

EXERCICE : Extrait de Centrale PC 2007

En 1974, des chercheurs japonais et américains (J. HEEGER, A.G MAC DIARMID et H. SHIRAKAWA) découvrent le premier polymère présentant des propriétés conductrices notables : le polyacétylène obtenu par polymérisation de l'acétylène (ou éthyne), ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 2000.

La théorie de Hückel permet une approche de la conduction du polyacétylène

Q1 Préciser les approximations de la méthode de Hückel; donner la définition d'une intégrale coulombienne α , d'une intégrale d'échange β .

Q2 Écrire le déterminant séculaire de l'éthylène, du buta-1,3-diène et de l'hexa-1,3,5-triène en introduisant la variable réduite :

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

où E représente l'énergie d'une orbitale moléculaire π .

Q3 Déterminer les valeurs de E pour l'éthylène et le butadiène en fonction de α et de β .

Pour un polyène linéaire conjugué à n carbones (n pair), les énergies des orbitales moléculaires (nu-

mérotées par ordre d'énergies croissantes) sont données, dans le modèle de Hückel, par la formule :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos \left[\frac{p\pi}{n+1} \right]$$

où p est un entier variant de 1 à n .

- Q4** Vérifier que cette formule s'applique aux résultats précédents et déterminer les énergies de la plus haute occupée (HO) et de la plus basse vacante (BV) de l'hexa-1,3,5-triène (la numérotation des carbones est celle de la nomenclature officielle). Représenter schématiquement ces deux orbitales.

Atome n°	1	2	3	4	5	6
HO	0.52	0.23	-0.42	-0.42	0.23	0.52
BV	0.52	-0.23	-0.42	0.42	0.23	-0.52

FIGURE 5.22 – Coefficient de la HO et la BV de l'hexa-1,3,5-triène.

- Q5** En remarquant que les orbitales HO et BV ont de valeurs de x qui opposées, montrer que l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité évolue avec n comme :

$$\Delta E = -4\beta \sin \left[\frac{\pi}{2(n+1)} \right]$$

- Q6** En utilisant $\beta = -2.62$ eV et le tableau suivant déterminer s'il existe des polymères conjugués qui absorbent dans le visible et préciser leurs couleurs le cas échéant.

Couleur	λ (en nm)
Violet	300 - 446
Bleu	446 - 520
Vert	520 - 565
Jaune	565 - 590
Orange	590 - 625
Rouge	625 - 740

FIGURE 5.23 – Relation entre couleur et domaine de longueur d'onde.

- Q7** Montrer que, quand n tend vers l'infini, les énergies des orbitales varient dans l'intervalle $[\alpha + 2\beta; \alpha - 2\beta]$ et que l'écart énergétique tend vers zéro. L'ensemble des niveaux d'énergie est alors qualifié de bande d'énergie. Que peut-on dire du remplissage de cette bande d'énergie dans l'état fondamental? En déduire que ce modèle prévoit un caractère conducteur pour le polyacétylène.

Pour améliorer le modèle, on modifie les intégrales d'échange entre deux atomes r et s des liaisons simples telles que $\beta_{rs} = k\beta$ avec $k < 1$ pour $r = 2m$ et $s = 2m + 1$ (m étant un entier non nul).

- Q8** Prévoir l'évolution de l'énergie de la HO de l'hexa-1,3,5-triène si on effectue cette modification. On pourra s'aider de la représentation schématique des orbitales.
- Q9** Prévoir de même l'évolution de l'énergie de la BV . Que peut-on dire de l'écart énergétique?
- Q10** Extrapoler au polyène infini; montrer qu'il y a éclatement de l'ensemble des niveaux d'énergie en deux bandes. On obtient alors un diagramme énergétique comparable à celui du silicium ce qui est plus conforme à la réalité.

Le polyacétylène voit sa conductivité nettement augmentée suite à l'exposition du matériau à des agents oxydants ou réducteurs, pour atteindre des valeurs proches de 10^3 S cm^{-1} à 20°C .

- Q11** Proposer une explication.
- Q12** Comparer cette valeur à la conductivité du cuivre que l'on peut calculer avec les données ci-dessous. Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées dont le paramètre de maille vaut : $a = 361$ pm. Il y a un électron libre par atome de cuivre. La mobilité à 20°C de l'électron est de $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-2} \text{ V}^{-1}$.

Données :Charge de l'électron $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ Constante de Planck $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{J s}$ Vitesse de la lumière $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{m s}^{-1}$

Chapitre 6

Thermochimie des polymères : écart à l'idéalité

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer les comportements dans le cas de solutions solvant-polymère. Nous avons vu que loi d'osmométrie prend la forme suivante :

$$\frac{\Pi}{RT \cdot c} \approx \frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \quad (6.1)$$

où nous avons interprété A_2 comme une indication de la stabilité d'un mélange entre solvant et polymère. Nous savons qu'il y a trois cas de figures, un solvant est dit :

- $A_2 > 0$: bon solvant ;
- $A_2 = 0$: solvant θ ;
- $A_2 < 0$: mauvais solvant.

Quelques exemples de bon et mauvais solvant peuvent être donnés :

Nom	Cristallinité	Bon solvant	Mauvais solvant
PS	amorphe	toluène	méthanol
PMMA	amorphe	THF	méthanol
PEG	cristallin	eau	éther

TABLE 6.1 – Solubilisation de quelques polymères de *grande diffusion* dans un bon et un mauvais solvant [21].

On va chercher à interpréter ces comportements en utilisant un modèle sur *réseau* dit de *champ moyen* : le *modèle de Flory-Huggins*.

ATTENTION !

Ces termes ne sont pas à employer devant le jury.

6.1 Origine de l'écart à l'idéalité

Considérons un mélange composé de :

- 1 polymère avec 1000 motifs, noté B ;
- 1000 molécules de solvants, notées A.

Pour simplifier les choses, nous allons considérer que chaque motif a le même volume que le solvant ($V_m(pol) = 1000V_m(solvant)$).

Nous définissons deux grandeurs, la fraction molaire et la fraction volumique dans la phase du mélange :

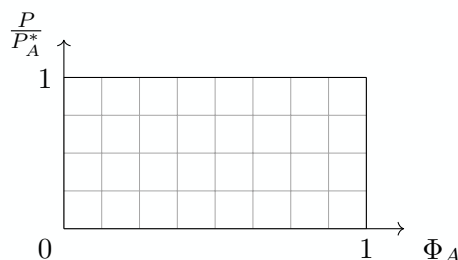
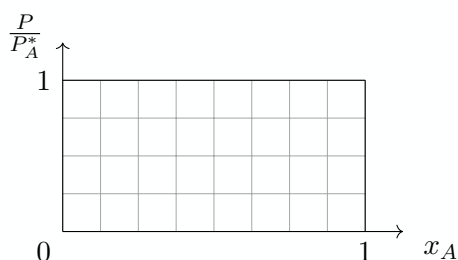
$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (6.2)$$

$$\Phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad (6.3)$$

de même pour B.

EXERCICE : Application Directe

Représenter schématiquement la *courbe d'ébullition* d'un mélange liquide-vapeur dans le cas du mélange précédent. Comparer au comportement attendu dans le cadre d'un mélange idéal.



On observe que cette différence de "taille" influence les propriétés colligatives d'un tel mélange. Le principal paramètre à en être affecté est l'*entropie de mélange*, dont nous verrons qu'il ait aisé d'en décrire l'évolution à l'aide de la fraction volumique plutôt que la fraction molaire.

6.2 Modélisation : modèle de Flory-Huggins (F.H.)

Le modèle F.H. est un excellent outil pour souligner les spécificités associées aux polymères. Ses succès dans l'interprétation des phénomènes de solubilisation en fait un modèle de référence. Le prix Nobel de chimie de 1974 a récompensé Flory pour ses travaux.

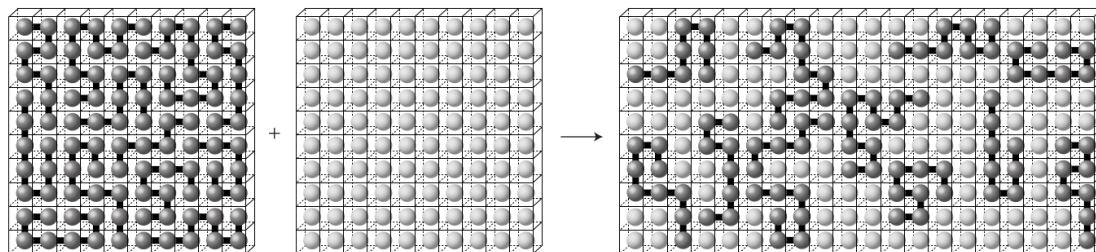


FIGURE 6.1 – Visualisation de ce que l'on appelle un "processus de mélange" dans un modèle sur réseau [19]

On décrira la variation des fonctions d'états dans le processus de mélange représenté à la figure 6.1 par :

$$\Delta X_m = X_f - (X_P + X_S) \quad (6.4)$$

avec f l'état mélangé, P l'état polymère corps pur, S l'état solvant corps pur. On parlera d'énergie de mélange pour désigner ΔU_m , d'entropie de mélange pour désigner $\Delta S_m, \dots$

Ce modèle est basé sur les approximations suivantes :

- on se place dans un ensemble thermodynamique (N, V, T) sont constants,
- une particule de solvant et un motif occupent le même volume,
- l'énergie d'interaction solvant-solvant (ϵ_{SS}), solvant-polymère (ϵ_{SP}) et polymère-polymère (ϵ_{PP}) sont assimilées à leur valeur moyenne.

Afin de faciliter les calculs, on déroulera les calculs pour un polymère *isométrique* (monodisperse, c'est-à-dire que les chaînes des n_P polymères en solution sont de taille N).

Dans la suite de ce cours, on notera S le solvant, P le polymère et on assimilera :

$$\phi_S = 1 - \phi \quad (6.5)$$

$$\phi_P = \phi \quad (6.6)$$

avec ϕ la fraction volumique.

On posera immédiatement le lien entre les grandeurs volumiques et molaires afin de pouvoir dériver le potentiel chimique par la suite :

$$n_P = n_{site} \frac{\phi}{N} \quad (6.7)$$

$$n_S = n_{site}(1 - \phi) \quad (6.8)$$

où N sera le nombre de motifs d'une chaîne, n_P le nombre de molécules de polymère, n_S le nombre de molécules de solvant, n_{site} le nombre de sites dans le réseau.

6.2.1 Entropie de mélange

On va considérer que le mélange est enthalpiquement idéal, c'est-à-dire que l'interaction $S - S$ et $P - P$ est équivalente à l'interaction $S - P$. Thermodynamiquement, cela se traduit par :

$$\Delta U_m = 0 \quad (6.9)$$

6.2.1.1 Détermination de la relation

On trouve que l'entropie de mélange peut s'écrire :

$$\Delta S_m = -k_B n_{site} \left[\frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right] \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (6.10)$$

$$= -k_B [n_P \ln \phi + n_S \ln(1 - \phi)] \quad (6.11)$$

avec k_B la constante de Boltzmann.

DÉMONSTRATION :

Démontrer la relation sur l'entropie.

6.2.1.2 Visualisation de la contribution entropique

On peut estimer l'énergie libre de mélange de ce système :

$$\Delta F_m = \Delta U_m - T \Delta S_m \quad (6.12)$$

$$= k_B T n_{site} \left[\frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right] \quad (6.13)$$

$$= k_B T [n_P \ln \phi + n_S \ln(1 - \phi)] \quad [\text{J}] \quad (6.14)$$

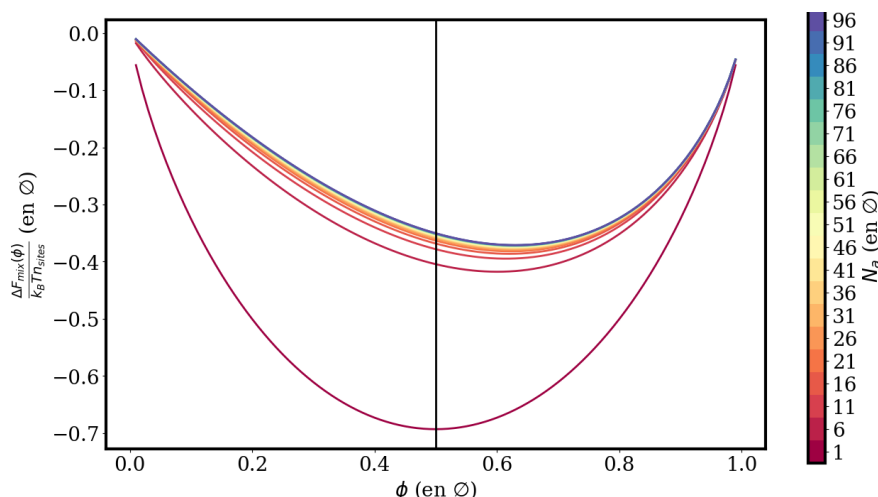


FIGURE 6.2 – Évolution de l'énergie libre de mélange en fonction de la fraction volumique en chaîne (pour différentes tailles de chaîne, notées N_a sur la colorbar).

On en conclut que :

- l'entropie stabilise toujours la formation de mélange ;
- le principal effet de la taille d'un polymère est de briser la symétrie du mélange par rapport au point $\phi = 0.5$;
- les mélanges fortement concentré en polymère sont très difficile à solubiliser.

La contrainte imposée par l'existence de liaisons chimiques entre les motifs a pour effet de limiter le gain entropique que représente un mélange (il y a moins de configurations accessibles par le système).

6.2.2 Énergie de mélange

Les interactions $S - S/P - P$ et $S - P$ sont considérées comme différentes !

6.2.2.1 Détermination de la relation

On trouve que l'énergie de mélange peut s'écrire :

$$\Delta U_m = k_B T n_{site} \chi \phi (1 - \phi) \quad (6.15)$$

$$= k_B T \chi \phi n_S \quad (6.16)$$

$$= k_B T \chi (1 - \phi) N n_P \quad [J] \quad (6.17)$$

où χ est un paramètre adimensionné, appelé paramètre de Flory, qui mesure un différentiel d'énergie d'interaction :

$$\chi \propto \epsilon_{PS} - \frac{\epsilon_{PP} + \epsilon_{SS}}{2} \quad [\emptyset] \quad (6.18)$$

DÉMONSTRATION :

Démontrer la relation sur l'énergie.

6.2.2.2 Interprétation

On trouve dans le paramètre de Flory χ , une interprétation de la stabilité enthalpique d'un mélange. Trois cas de figure sont possibles :

χ	energie de mélange	interprétation
> 0	$\Delta U_m(\phi) > 0$	l'interaction $S - S$ et $P - P$ est plus stabilisatrice que l'interaction $S - P$
$= 0$	$\Delta U_m(\phi) = 0$	l'interaction $S - S$ et $P - P$ est équivalente à l'interaction $S - P$
< 0	$\Delta U_m(\phi) < 0$	l'interaction $S - S$ et $P - P$ est moins stabilisatrice que l'interaction $S - P$

TABLE 6.2 – Interprétation du signe de l'énergie.

EXERCICE : Application Directe

Représenter l'évolution de l'énergie de mélange en fonction de la fraction volumique pour les trois cas de figure présentés dans le Tab. 6.2

6.2.3 Énergie libre de mélange

La relation complète est donnée par :

$$\Delta F_m = k_B T n_{site} \chi \Phi (1 - \Phi) + k_B T n_{site} \left[\frac{\Phi}{N} \ln(\Phi) + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \right] \quad (6.19)$$

$$= k_B T \chi (N \cdot n_P) \Phi + k_B T [n_P \ln(\Phi) + n_S \ln(1 - \Phi)] \quad (6.20)$$

$$= k_B T \chi \Phi n_S + k_B T [n_P \ln(\Phi) + n_S \ln(1 - \Phi)] \quad [J] \quad (6.21)$$

ATTENTION !

On retrouve la loi des solutions régulières dans le cas où $N \rightarrow 1$ et $V_{m,S} \rightarrow V_{m,P}$:

$$\Delta F_m = k_B T \chi x(1 - x) + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln 1 - x] \quad (6.22)$$

On va pouvoir jouer sur l'enthalpie pour voir les différents cas possible pour un polymère :

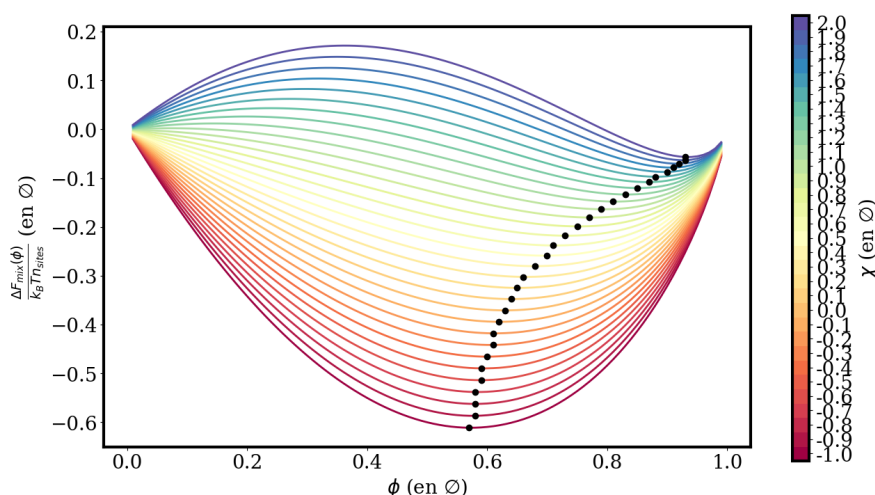


FIGURE 6.3 – Évolution de l'énergie libre de solubilisation en fonction de la fraction volumique en polymère (pour différentes valeurs de χ , dont la valeur est donnée sur la colorbar) [● indiquent le minimum local de chaque courbe].

Trois cas de figure se présente à nous :

- l'énergie de mélange est en *synergie* avec l'entropie de mélange, auquel cas il se forme un *mélange homogène*;
- l'énergie de mélange est en *faiblement antagoniste* à l'entropie de mélange, auquel cas, il se forme une phase corps pur composé de solvant et une autre phase composé d'un polymère contenant une faible proportion de solvant;
- l'énergie de mélange est en *fortement antagoniste* à l'entropie de mélange, la *démixion* du mélange est complète. On obtient deux corps purs : le solvant et le polymère.

6.2.4 Potentiel chimique d'un polymère

À partir de la fonctionnelle d'énergie libre, on va dériver le potentiel chimique pour le polymère ($\Delta\mu_P$) et le solvant ($\Delta\mu_S$). En substance, on veut caractériser l'écart à l'idéalité et en comprendre les origines :

— POLYMÈRE

$$\frac{\Delta\mu_P}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_P} \right)_{T,V,n_S} \quad (6.23)$$

$$= \underbrace{\ln \phi}_{\text{idéal}} - \underbrace{(N-1)(1-\phi) + \chi N(1-\phi)^2}_{\text{excès}} \quad (6.24)$$

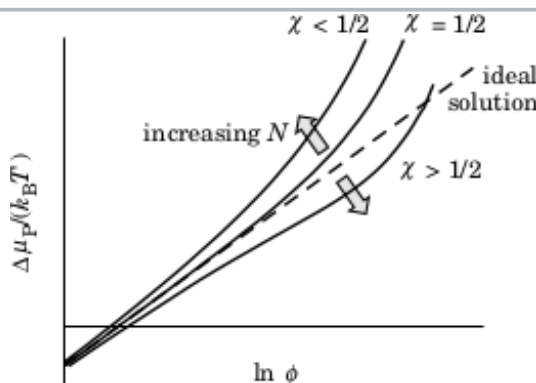
— SOLVANT

$$\frac{\Delta\mu_S}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_S} \right)_{T,V,n_P} \quad (6.25)$$

$$= \underbrace{\ln 1 - \phi}_{\text{idéal}} + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)\phi + \chi\phi^2}_{\text{excès}} \quad (6.26)$$

EXERCICE : Application Directe

Déterminer le potentiel chimique du solvant et du polymère.

FIGURE 6.4 – Allure du potentiel chimique des polymères en fonction du signe de χ [21]

Pour interpréter le plot, nous allons réécrire 6.24 dans le cas où la chaîne de polymère est grande devant la taille du solvant ($N \gg 1$) :

$$\frac{\Delta\mu_P}{k_B T} = \ln \phi + N [\chi - 1 + (1 - 2\chi)\phi + \chi\phi^2] \quad (6.27)$$

Il faut souligner les aspects physiques suivant dans ces expressions :

- la non-idéalité est minimale pour $\chi = 1/2$,
- l'augmentation de la valeur de N a pour effet d'augmenter l'écart à l'idéalité.

ATTENTION !

Devant un tel graphe, je fais le lien avec le cours de Maître Levy, et je me souviens : « Quand la non-idéalité, décris tu voudras. Un coefficient d'activité, tu utiliseras ». Et vos yeux ébahis devant la splendeur de cette formule (pour un liquide incompressible et indilatable) :

$$\mu(T, P, x) - \mu^{\circ, \infty}(T, P) = RT \ln(x) + RT \ln \gamma^{\infty}(x) \quad (6.28)$$

en prenant l'ERID comme référence.

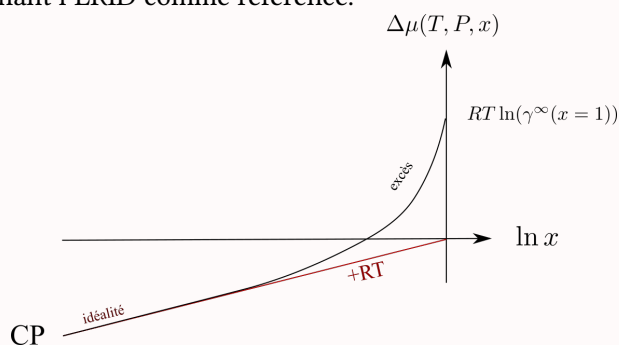


FIGURE 6.5 – Évolution schématique du potentiel chimique par rapport au corps purs dans le cas d'un soluté fortement non idéal en condition de dilution

Le modèle de Flory-Huggins permet de retranscrire ce coefficient d'activité γ sous une forme analytique.

QUE RETENIR ...

La non-idéalité fait parti de l'ADN des polymères ! Une macromolécule, de part la contrainte de ses liaisons chimiques et sa différence de taille avec le solvant, s'écarte des comportements attendus des solutions "conventionnelles".

La théorie de Flory-Huggins offre un cadre théorique simple pour appréhender ces phénomènes. Elle offre tout un vocabulaire, une représentation mentale simple des dissymétries observées en chimie des polymères.

Cependant, cette théorie souffre de plusieurs limitations intrinsèques. Pour ne citer que cette limitation, les phénomènes de *contraction de volume* ne peuvent être expliqués par celle-ci.

6.3 La pression osmotique au regard de la théorie de F.H.

Nous avons montré que le comportement d'un mélange S-P peut-être interprété thermodynamiquement en terme de signe de χ . Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement.

6.3.1 Lien entre F.H. et les mesures osmotiques

Si on considère un osmomètre composé d'une membrane semi-perméable au solvant, la pression osmotique correspond à la grandeur conjuguée du volume à nombre constant de polymère, c'est-à-dire :

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial V} \right)_{n_P, T} \quad (6.29)$$

Dans le cas d'un mélange idéal, la pression osmotique s'écrit comme :

$$\Pi_{id} = \frac{n_P}{V} k_B T = \frac{n_{site} \phi}{NV} k_B T \quad (6.30)$$

Dans le cadre d'une solution diluée, on peut retrouver l'expression dérivée dans de nombreux livres de classe préparatoire :

$$\frac{\Pi}{\Pi_{id}} = 1 + N \left[\underbrace{\left(\frac{1}{2} - \chi \right)}_{\propto A_2} \phi + \frac{1}{3} \phi^2 + \dots \right] \quad (6.31)$$

Le signe du coefficient A_2 est donné par la valeur de χ , toujours par rapport à la valeur de $1/2$. Les situations peuvent être résumées de cette manière :

A_2	$\frac{\Pi}{\Pi_{id}}$	χ	solvant
+	> 1	$< 1/2$	bon solvant
0	$= 1$	$= 1/2$	solvant θ
-	< 1	$> 1/2$	mauvais solvant

TABLE 6.3 – Relation entre le coefficient de Viriel A_2 , la pression osmotique et le coefficient de Flory-Huggins.

EXERCICE : Application directe

Dériver la pression osmotique à partir de l'expression de l'énergie libre de mélange et de la définition de la pression osmotique.

6.3.2 Lien entre Π - T

Le cadre de ce cours n'offre pas l'opportunité de discuter de l'influence de la température sur la solubilisation des polymères. Pour approfondir sur ce sujet, vous êtes invité à la lecture de [19, 20, 21].

Avant de quitter ce chapitre, il faut avoir conscience que la notion de solvant θ n'est qu'un état à une température et pression donnée. Un solvant peut être bon/ θ /mauvais en fonction de la température à laquelle vous étudiez votre système !

La pression osmotique permet de capturer en partie cette dépendance à la température. La figure 6.6 montre l'évolution de A_2 dans le cas du PS dans le cyclohexane :

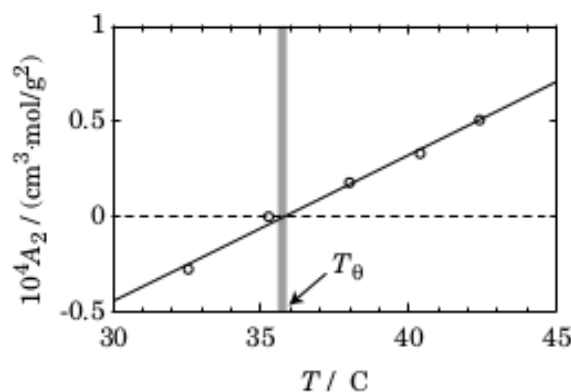


FIGURE 6.6 – Influence de la température T sur A_2 [21] pour le polystyrène (PS) dans le cyclohexane.

On observe que le cyclohexane est un bon solvant du PS qu'à des températures $T > T_\theta$, où T_θ est la température θ de ce mélange.

QUE RETENIR ...

Un solvant dans certaines conditions de P/T permet la dissolution de macromolécules. La théorie de FH permet d'en expliquer l'origine au travers du paramètre χ qui mesure la faisabilité enthalpique de la solubilisation.

L'"état" θ correspond à la température pour laquelle l'enthalpie compense l'entropie de mélange.

Bibliographie

- [1] T. Ribeyre. *Chimie, un accompagnement au quotidien, PC/PC**. DeBoeck, 1999.
- [2] B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète. *Chimie, Tout-en-un, PC/PC**. Dunod, 2004.
- [3] A. Durupthy *Chimie, Tout-en-un, PC/PC**. Hachette Supérieur, 2004.
- [4] J. Drouin *Introduction à la chimie organique*. Librairie du CEDRE, 2005.
- [5] Clayden, Greeves, Warren, Wothers *Chimie organique*. DeBoeck, 2005.
- [6] J.-L. Halary, F. Laupêtre *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin, 2006.
- [7] M. Fontanille, Y. Gnanou *Chimie et physico-chimie des polymère*. Dunod, 2014.
- [8] J. P. Mercier *Polymérisation des monomères vinyliques*. Presses polytechniques romandes, 1983.
- [9] F. Rouessac, A. Rouessac *Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod, 2004.
- [10] L. Mandelkern *An introduction to macromolecules*. Springer-Verlag, 1983.
- [11] L. Bardet *Osmométrie*. Techniques de l'ingénieur, juillet 1998.
- [12] M.-F. Grenier-Loustalot *Caractérisation des polymères par RMN*. Techniques de l'ingénieur, octobre 1996.
- [13] J.-M. Bureau *Propriétés diélectriques des polymères*. Techniques de l'ingénieur, février 2016.
- [14] N. Billon, J.-L. Bouvard *Propriétés et comportement mécanique des polymères thermoplastiques*. Techniques de l'ingénieur, juillet 2015.
- [15] P. Perrin, D. Hourdet *Polymères en solution*. Techniques de l'ingénieur, janvier 1997.
- [16] *Modélisation des polymères - Polymère en solution et qualité de solvation*. Sujet PC 2010, École Normale Supérieure.
- [17] *Synthèses à partir de l'acide lactique*. Sujet C, Agrégation externe de sciences physiques - option chimie.
- [18] J.-C. Bernier, R. A. Jacquesy *Nylon, Rilsan et Kevlar : La grande aventure des polyamides*. Culture Sciences Chimie, mars 2012 url.
- [19] Sarina Bromberg, Ken A. Dill ; *Molecular Driving Forces Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*. 2nd Edition, Garland Science, 2011.
- [20] Michael Rubinstein, Ralph H. Colby, *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003
- [21] Iwao Teraoka *Polymer Solutions : An Introduction to Physical Properties*. Wiley-Interscience, 2002
- [22] Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, 2nd edition. Longman, 1995