

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université de Saïda D<sup>r</sup> Moulay Tahar**  
**Faculté de Sciences**  
**Département de Chimie**



**SUPPORT DE COURS**  
**ETUDE DES POLYMÈRES ORGANIQUES**

**Filières : Chimie Organique**

**Niveau: Master 2**

**Responsable du module : Dr. Moulkheir AYAT**

**Proposée par :**

**Dr. Moulkheir AYAT**

**Année Universitaire**

**2021-2022**

**AVANT-PROPOS**

Cet ouvrage, publié dans sa première édition, s'adresse principalement aux étudiants des de licence et de Master de chimie organique. Il intéressera aussi chercheurs dont les travaux font appel aux notions de base de la science des polymères et à tous ceux qui utilisent les polymères dans l'une de leurs multiples applications et souhaitent optimiser le choix de ces matériaux. Cette nouvelle édition, met en valeur à l'étude des polymères organiques synthétiques qui sont appelés «matériaux polymères naturelles ou synthétiques».

Les polymères sont des substances chimiques naturelles ou synthétiques, trop souvent restreintes aux seules matières plastiques, qui ont connu un essor spectaculaire au cours du XX e siècle. Aujourd'hui, ils sont valorisés pour leurs propriétés d'usage dans de multiples applications quotidiennes. L'intérêt scientifique et économique des polymères est donc très important.

Dans le domaine de cet ouvrage, nous nous sommes limités à l'étude des polymères organiques synthétiques qui sont appelés «matériaux polymères ». Leur connaissance figure aux programmes :

- des classes préparatoires aux grandes écoles ;
- de la licence, du master et du doctorat (LMD) des universités ;

Nous pensons que ce livre peut aussi s'adresser à tous ceux qui s'intéressent aux matériaux polymères ou les utilisent. Les matériaux polymères peuvent être classés de différentes manières suivant leur architecture, leurs méthodes de synthèse, leurs caractéristiques physiques et leurs utilisations. La science des polymères est pluridisciplinaire puisqu'elle couvre à la fois des aspects de chimie de synthèse, de chimie physique (cinétique, thermodynamique...) et enfin de physico-chimie (caractérisation).

Cet ouvrage a été divisé en six chapitres, Il comporte des cours détaillés en chimie des polymères :

Le premier chapitre est consacré aux notions générales et les différents types de monomères et polymères afin de permettre aux étudiants d'acquérir les définitions de base de la chimie des polymères. Dans le deuxième chapitre, le cours proposé traite la structure des polymères et la configuration des chaînes macromoléculaire.

Le troisième chapitre est basé sur la classification des réactions de synthèse des polymères et l'étude des mécanismes réactionnels de ces diverses réactions de polymérisation.

Le quatrième chapitre est consacré aux réactions de copolymérisation et les différents types de copolymères.

Le Chapitre V définit les méthodes physico-chimiques de détermination des masses molaires et de la distribution des polymères.

Enfin le Chapitre VI comporte la classification des polymères selon le comportement thermique et leur application industrielle.

## **OBJECTIFS**

- Comprendre de manière simple, par des représentations schématiques, la chimie des macromolécules.

- Déduire les différences de comportement en fonction des structures spatiales de ces constructions.

Ce volume est consacré à l'étude des principales synthèses et des réactions les plus importantes de la chimie macromoléculaire qui sont à la base de la synthèse ou de la modification chimique des matériaux polymères.

L'objectif du module sur le plan scientifique est de donner aux étudiants les bases indispensables de la science des polymères et les former aux nouvelles voies de développement en matière de synthèse, d'élaboration ou de caractérisation de matériaux polymères à propriétés spécifiques ; ainsi que les vastes domaines d'applications des polymères que ce soit dans l'industrie ou dans la vie quotidienne. Pour cela, l'étudiant du master, option chimie-organique doit:

1. Être capable d'identifier les facteurs qui confèrent aux polymères les propriétés caractéristiques.
2. Être familier avec les polymères cités comme exemple (structure chimique, unité répétitive, monomère utilisé, etc.).
3. Comprendre la classification des polymères selon les différents critères.
4. Savoir les méthodes physico-chimiques de détermination des masses moyennes des polymères ( $M_n$ ,  $M_w$ , d'un polymère).
5. Savoir une technique d'analyse thermique (DSC), sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère et déterminer les transitions de phase majeures thermiques dans les polymères (température de transition vitreuse, température de fusion et la température de cristallisation).

Ce manuscrit est la synthèse de nombreux ouvrages et documents accessibles en ligne en respectant le programme proposé par le ministère d'enseignement supérieur.

Nous espérons avoir atteint notre objectif et nous accueillerons avec intérêt les remarques et suggestions qui nous seront adressées à l'adresse suivante: **ayatmoulkheir1@yahoo.fr**

## Table de matières

I-Notion de monomères .....	
Notion de polymères.....	
Origine des polymères naturels et synthétiques:.....	
Fonctionnalité:.....	
Structure et réactivité des monomères.....	
II- Structure des polymères (linéaires, ramifiés et réticulés) .....	
III- Configuration des chaînes macromoléculaires (Tacticité, Isomérisation) .....	
IV- Classification des réactions de synthèse de polymères.....	
IV-1-Polymérisation en chaînes (cationique, anionique, radicalaire) .....	
IV-2-Polycondensation.....	
IV-3-Etudes des mécanismes réactionnels de ces diverses réactions de polymérisation.....	
V- Réactions de copolymérisation.....	
V-1-Différents types de copolymères.....	
V-2- Mécanismes des réactions de copolymérisation.....	
V-3-Rapport de réactivité.....	
VI- Masses molaires et distribution des polymères ( $M_n$ , $M_v$ , $M_w$ , $I_p$ , $DP_n$ ).....	
VII- Méthodes physico-chimiques de détermination des masses molaires .....	
VIII- Polymères amorphes et cristallins ( $T_g$ , $T_m$ , $T_c$ ) .....	
IX-Classification des polymères thermoplastique, thermodurcissables, Élastomères, Élastomères thermoplastiques .....	
X-Cristallinité des polymères (polymères cristallins et semi-cristallins) .....	
XI-Application industrielle des polymères.....	

## Bibliographie

## Introduction

Les polymères sont des substances constituées de molécules dont la taille est plus grande que celle de la majorité des espèces moléculaires. Ils existent dans la nature ou peuvent être synthétisés, ils sont aujourd'hui devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de :

- leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis,
- leur faible coût,
- leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques, ...

Le développement industriel des polymères synthétiques commence avec la fabrication du nitrate de cellulose (1833). Celui-ci est obtenu par action de l'acide nitrique sur la cellulose, polymère naturel, pour produire un explosif.

Le coton nitré solubilisé dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther sulfurique permet, par évaporation, d'obtenir le « collodion », pellicule transparente, qui a des applications en médecine. Par extrusion, le collodion forme aussi un fil possédant des propriétés textiles.

En 1865, HYATT synthétise la première matière plastique : le « celluloïd » par action du camphre sur la nitrocellulose. En France et en Allemagne, à partir de l'acétate de cellulose est fabriqué un nouveau « celluloïd » ininflammable qui permet de fabriquer des fibres artificielles.

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, de nouvelles substances sont obtenues à partir des goudrons de houille et des produits de pyrolyse du bois. Un de ces produits, le phénol, réagit avec le formol pour former une résine : la « bakélite ». Cette synthèse a été réalisée par BAEKELAND (1909). Jusqu'en 1920, les polymères sont considérés comme étant constitués d'agglomérats de petites molécules liées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, cette hypothèse est contredite par STAUDINGER (Prix Nobel 1953) qui après l'étude d'échantillons de caoutchouc naturel, affirme que ce dernier est constitué de molécules d'isoprène associées entre elles par des liaisons covalentes.

CAROTHERS confirme ces résultats en 1926, après avoir mis au point la synthèse de nouveaux produits comme les polyamides (nylon 6.6). Ainsi naît **LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE**. En 1942, FLORY (Prix Nobel 1974) et HUGGINS établissent des théories pour expliquer la thermodynamique des solutions de polymères. Parallèlement, de nouvelles méthodes de synthèse apparaissent grâce au développement de catalyseurs (ZIEGLER et NATTA, Prix Nobel 1953 ; CHAUVIN, SCHROCK et GRUBBS, Prix Nobel 2005). Une meilleure compréhension des propriétés des polymères a été possible grâce à l'introduction des lois d'échelles par de GENNES (Prix Nobel 1991). Aujourd'hui, l'accent est mis sur le développement de nouvelles techniques de polymérisation (Polymérisation Radicalaires Contrôlées) en vue d'obtenir des polymères d'architecture variée et de

structure bien définie. De plus, les polymères biodégradables ou issus de la biomasse sont de plus en plus utilisés pour certaines applications.

La valorisation des polymères synthétiques usagés par leur incinération ou leur recyclage constitue également une des actions entreprises en vue de répondre à des préoccupations environnementales.

La production industrielle des polymères de synthèse se développe à partir de la seconde guerre mondiale. On distingue plus particulièrement : le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polystyrène (PS) et ses dérivés, le polyéthylène (PE) haute densité (HD) ou basse densité (BD), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Les applications des polymères sont nombreuses : l'agroalimentaire, les emballages, la santé, l'automobile, l'aérospatial, le bâtiment... Toutefois, l'assimilation courante que l'on fait entre « Polymères » et « Matières Plastiques » est très restrictive. Ainsi les polymères sont également utilisés comme superabsorbants dans les couches pour bébé ou comme agent gélifiant dans les gels douches, les shampoings, les encres ou les peintures.

Enfin, il convient de souligner l'importance des matériaux composites où un polymère est associé à une charge inorganique (fibre de verre, particules colloïdales, ...).

La synergie des deux constituants conduit à des nouvelles applications dans la construction navale, aéronautique...

## I. Définitions

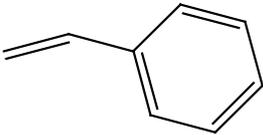
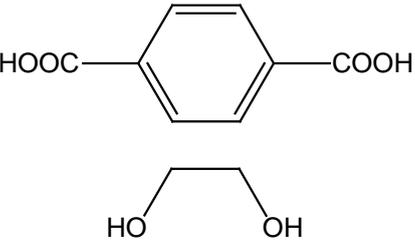
**Macromolécule:** Un matériau composé par l'assemblage d'un grand nombre d'unités structurales répétitives appelées motifs constitutifs (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée (au moins  $500 \text{ g.mol}^{-1}$  mais pouvant aller jusqu'à plusieurs millions de  $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

**Monomère:** Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère les monomères sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées.

**Unité de répétition, ou motif constitutif** est la plus petite unité constitutive et qui dérivent de molécules de faible masse molaire dont la répétition conduit à une macromolécule régulière.

**Polymère:** matériau constitué d'un mélange de macromolécules (entités moléculaires de grande taille). Ce n'est pas un corps pur car les macromolécules qui le composent ne comportent pas toutes le même nombre de motifs constitutifs.

Nom de polymère	Monomère	Motif constitutif
PS (polystyrène)		$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \right)_n$
PET (polyéthylène Téréphtalate)		$\left( \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right)_n$

**Homopolymère:** Un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques, formés à partir d'un seul type de motifs de répétition et la polymérisation se fait avec un seul type de monomère).

**Copolymère:** Un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou parfois plus de deux sortes différentes qui, selon les cas, sont disposés de différentes manières le long de la chaîne (la polymérisation se fait avec deux ou plusieurs types monomères différents).

**Polymérisation:** réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

**Degré de polymérisation DP « n »:** le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule ou dans une chaîne polymère. Dans un polymère, les macromolécules n'ont pas toutes le même degré de polymérisation. Soient  $M$  et  $M_0$  la masse molaire d'une chaîne et d'un motif constitutif (généralement exprimées en g/mole), respectivement.  $DP = M / M_0$ .

**Degré de polymérisation moyenne en nombre DPn:** La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue a priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n » pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle degré de polymérisation moyenne en nombre, soit  $\overline{Mn}$  la masse molaire moyenne en nombre du polymère et  $M_0$  la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation moyenne en nombre est :  $DPn = \overline{Mn} / M_0$

**Oligomères:** macromoléculaire dont le degré de polymérisation est petit (2 à 20), lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**. Dans le cas où DP est très faible (cas des petites molécules), il est aisé de synthétiser et d'obtenir un matériau où toutes les molécules ont exactement la même masse (le matériau est dit mono dispersé ou isomoléculaire). Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un polymère réel, où la masse des chaînes est distribuée. Les matériaux polymères réels sont plus ou moins poly dispersés (ou polymoléculaires).

**Masse moléculaire d'un polymère:** le produit du DP avec la masse moléculaire du motif monomère. La masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué des molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires. quelque soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

## II. Structure et réactivité des monomères

Une molécule organique est en général composée d'un squelette carboné constituée de liaison carbone-carbone simples, qui est pratiquement inerte chimiquement et sur lequel ont fixé un certain nombre de groupes fonctionnels. Ceux-ci contrôlent dans une très large mesure la réactivité chimique et les propriétés de la molécule. La présence d'un groupe fonctionnel spécifique sur une molécule lui confère

un ensemble de propriétés qu'elle partage avec les autres composés portant ce même groupe. On dit que cet ensemble de molécules constitue une famille de composés chimiques. Les groupes fonctionnels constituent des points de forte ou de faible concentration électronique susceptibles d'être attaqués par des réactifs spécifiques.

Les formules développées planes explicitent l'enchaînement des atomes. Elles sont utilisées de manière systématique bien qu'elles négligent des éléments importants comme l'arrangement spatial et l'aspect électronique. Les formules développées respectent la valence des atomes constitutifs, qui sont reliés entre eux par des liaisons simples, doubles ou triples.

## II.1. Réactivité des alcènes

A la différence des alcanes, les alcènes possèdent un véritable groupe fonctionnel; la double liaison est beaucoup plus réactive que les enchainements saturés des alcanes et la plus part des réactions se situent donc à son niveau.

Le caractère principal de la double liaison est celui de non-saturation (ou d'insaturation), auquel correspond la possibilité de réactions d'addition, facilitées par la faible énergie de la liaison  $\Pi$  (60 kcal / mole).

D'autre Part, la forte densité électronique localisée au niveau d'une double liaison, ainsi, que la « disponibilité » et l'accessibilité des électrons  $\Pi$  (géométrie des orbitales  $\Pi$ ), ont pour conséquence que les attaques seront essentiellement le fait de réactif électrophiles ( $H^+$ ,  $Cl^+$ ,  $R^+$ ,.....).

Enfin, la double liaison, en raison, même de sa réactivité, constitue un point vulnérable de l'enchaînement carboné, dont certaines, réactions entraînent la coupure entre les deux carbones doublement liés (oxydation).

Pour la double liaison  $C=C$  est encombrée, moins l'alcène est réactif.

## II. 2. Ordre de réactivité des alcènes



(Le symbole  $>$  signifie « plus réactif que »)

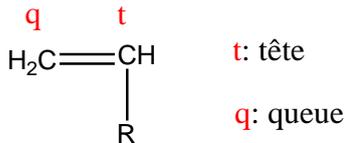
Dans le cas d'alcènes tri ou tétrasubstitués, il peut être nécessaire de travailler à température ou pression plus élevées.

## II.3. Structures de configuration

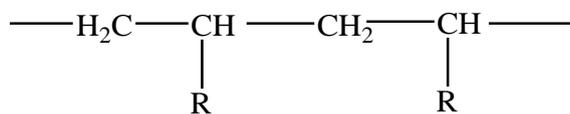
Elle décrit la façon dont les atomes s'enchaînent à l'intérieur d'un monomère ou entre quelques monomères.

### II.3.1. Isomères plan

Ils correspondent à différentes formules développées. On considère le cas d'homopolymères tel que des monomères vinyliques monosubstitués de formule générale  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ , où R est substituant autre que H. l'atome de carbone portant le substituant R est à la "tête" du monomère tandis que l'atome de carbone portant les deux atomes d'hydrogène est à la "queue". Il existe plusieurs possibilités d'enchaînement des unités monomères (motifs configurationnels), on distingue: Les enchaînements Tête à Queue dits aussi enchaînement réguliers

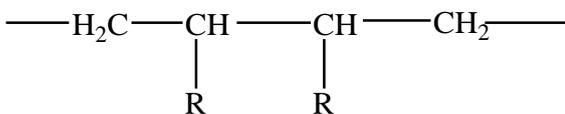


– Tête à queue

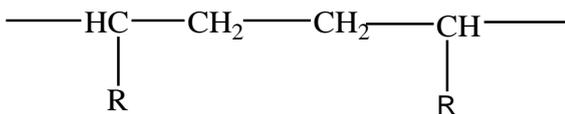


Les enchaînements Tête à Queue et Queue à Queue dits aussi enchaînements irréguliers

– Tête à tête



– Queue à queue



L'enchaînement tête à queue est généralement prépondérant pour des raisons de résonance et d'effet stérique.

- Résonance: Dans les polymérisations en chaîne ionique ou radicalaire, le centre réactionnel est sur le carbone substitué en raison de la possibilité de stabilisation par résonance et de délocalisation électronique liées au substituant.

- Stérique: Dans les enchaînements tête à queue, les substituants sont séparés par un groupe méthylène: on évite ainsi les problèmes d'encombrement stérique.

### II.3.2. Isomères spatiaux

La stéréoisomérisie caractérise les différents arrangements spatiaux des atomes ou des substituants. Elle est le résultat de la présence dans les monomères d'un site permettant plusieurs dispositions des atomes dans l'espace:

- Centre chiral carbone asymétrique qui influence la tacticité des chaînes
- Double liaison: isomérisation cis/trans

Un alcène est d'autant plus stable que la double liaison C=C est plus substituée.

Dans le cas de 2 diastéréoisomères Z et E, le stéréoisomère le plus stable (moins réactif) est celui dont les groupes les plus volumineux portés par chaque atome de la double liaison sont en trans plutôt qu'en cis. L'isomère cis est plus réactif que le trans

#### **II.4. Fonctionnalité des monomères:**

La fonctionnalité d'un monomère est une caractéristique très importante, On appelle fonctionnalité d'un monomère, le nombre de sites réactifs qu'il contient, c'est-à-dire le nombre de liaisons de covalence qu'il peut créer. Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. Les monomères, composés de faible masse molaire susceptibles de se polymériser, se différencient par la nature et le nombre de leur groupe fonctionnel. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites réactifs (ou sites actifs) capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de participer à la réaction de polymérisation.

Lors de la polymérisation par condensation, la fonctionnalité est égale au nombre de groupes fonctionnels présents sur le mer. On désigne par groupe fonctionnel un arrangement d'atomes constituant la partie du monomère susceptible de réagir en présence d'un second monomère. Plus les monomères possèdent de liaisons fonctionnelles, plus la contraction de polymérisation sera importante. Les monomères sont les éléments de base des polymères de synthèse. Tous les polymères de synthèse sont obtenus par des réactions qui provoquent leur enchaînement en longues chaînes. Pour que les molécules de monomère puissent s'insérer dans la chaîne polymère par deux liaisons chimiques ils doivent donc être au moins bifonctionnels, c'est à dire comporter soit deux fonctions chimiques, soit une double liaison susceptible de donner lieu à des additions, la polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison, soit encore un cycle capable de s'ouvrir. Les macromolécules sont composées de monomères reliés par des liaisons covalentes: la réactivité chimique des monomères dépend donc des groupes fonctionnels qu'ils contiennent.

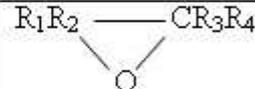
Une macromolécule ne peut être obtenue que pour une fonctionnalité supérieure ou égale à deux ( $f \geq 2$ ). Il faut au minimum une fonctionnalité égale à 2 ( $f = 2$ ) pour que l'extension des chaînes continue.

Les monomères ayant une fonctionnalité égale à 2 ( $f = 2$ ), permet la synthèse de polymères linéaires ou ramifiés. Ceux-ci sont fusibles et solubles dans les solvants organiques, sont des matériaux thermoplastiques. Ils peuvent être amorphes ou semi-cristallins.

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2 ( $f > 2$ ), entraîne la formation des réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère conventionnel. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieur à 2 génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles. Ces matériaux sont des thermodurcissables, Ils sont infusibles et insolubles mais peuvent être gonflés par des solvants judicieusement choisis qui établissent des interactions chimiques avec les groupements contenus dans le polymère.

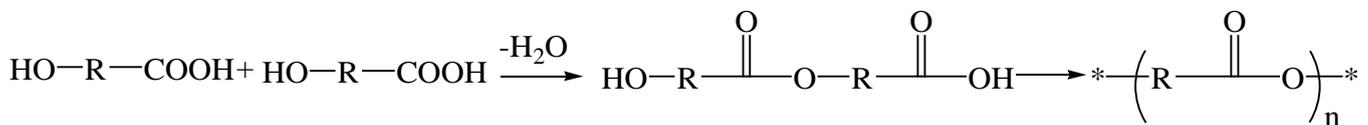
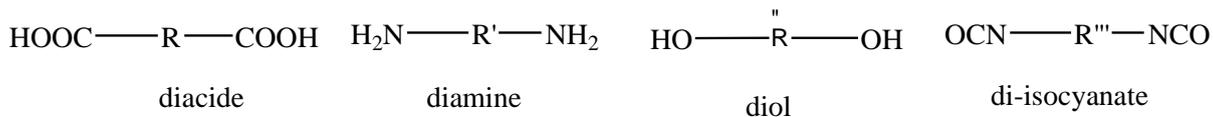
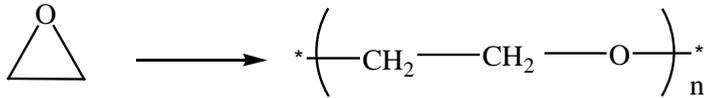
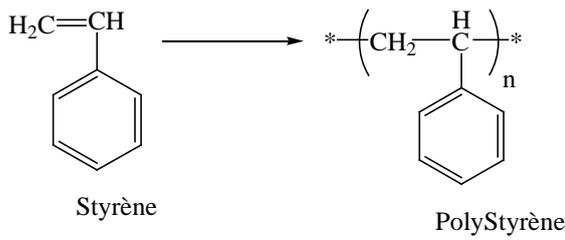
Les monomères ou les mélanges de monomères ayant une fonctionnalité inférieure à 2 ( $f < 2$ ), conduisent à des macromolécules de faibles masses molaires ou des oligomères non utilisables comme matériaux. Les oligomères sont des chaînes formées à partir d'un faible nombre de monomères. Le tableau 1 regroupe les principaux groupes fonctionnels en chimie macromoléculaire vinyliques. Les exemples de groupements fonctionnels utilisés dans la polymérisation sont illustrés dans le **Tableau 1**

**Tableau:1.** Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire vinyliques.

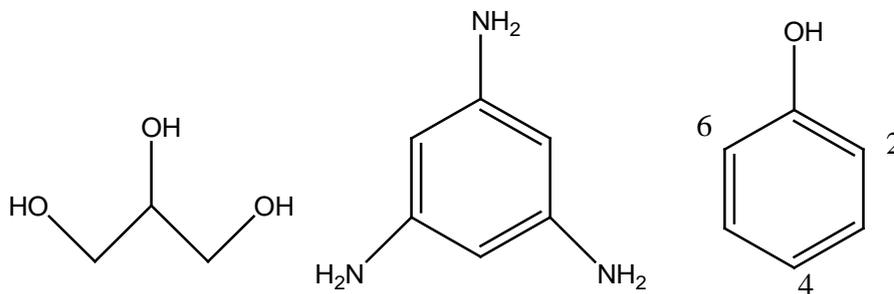
Groupes réactifs	Structure chimique	Fonctionnalité	Structure des homopolymères
Vinyle	$R_1R_2C=CR_3R_4$	2	Linéaires ou ramifiés
Hydroxyle	$R_1R_2R_3C-O-H$	1	Oligomères ou bas $M_n$
Carbonyles	$R_1R_2C=O$	2	Linéaires ou ramifiés
Amine	$R_1R_2C-NH_2$	1 ou 2	Linéaires ou ramifiés
Oxiranne		2	Linéaires ou ramifiés
Silanol	$R_1R_2R_3Si-OH$	1	Oligomères ou bas $M_n$

Généralement  $f$  peut prendre les valeurs suivantes ;

□  $f=2$ , c'est le cas des liaisons doubles (éthylène, propylène, styrène, esters acryliques.....), des cycles tendus susceptibles de s'ouvrir (oxirane, lactames, lactones, cyclosiloxanes, oxazolines.....), et des molécules difonctionnelles (dialcool, diacide, diisocyanate, diamine...).



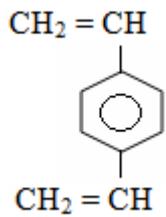
□ **f = 3**, c'est le cas des monomères trifonctionnels, comme: le Glycerol, le 1, 3, 5-Benzenetriamine et le phenol.



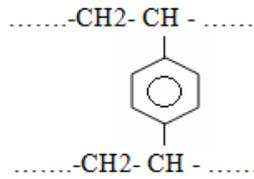
Le Phénol de fonctionnalité =3, Le groupe -OH a un effet « activant » qui facilite les substitutions électrophiles. Le remplacement (substitution) d'un atome d'hydrogène H du cycle benzénique par un autre atome ou groupe d'atomes se porte préférentiellement sur les positions 2, 4 et 6 (par rapport au groupe -OH) de ce cycle: à l'existence des trois **sites réactifs** (ou **sites actifs**) 2, 4 et 6 sur chaque molécule de phénol

Les positions 2 et 6 (par rapport au groupe -OH) sont parfois encore appelées positions ortho et la position 4, position para.

□ **f = 4**, c'est le cas des molécules insaturées comportant une triple liaison et des monomères portant deux doubles liaisons telles que: le divinylbenzène, Ainsi le divinyl-benzène qui a une fonctionnalité de 4 relie 4 chaînes entre elles par l'intermédiaire d'une liaison pontale



Monomère



unité constitutive

### III. Origine des polymères

On peut classer les polymères en trois groupes selon leur origine:

Les polymères peuvent être d'origines diverses: naturelle (végétale ou animale), artificielle (polymères naturels ayant subi une modification chimique) ou synthétique (polymères obtenus selon différentes voies de synthèse).

**III.1. Les polymères d'origines naturelles** sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable et qui ont pour origine la matière vivante, sont cependant de plus en plus obtenus par des voies bactériennes ou enzymatiques dans des réacteurs à l'instar de ceux utilisés pour produire des polymères synthétiques traditionnels.

Parmi ces polymères on peut citer :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Le caoutchouc naturel
- Le glycogène, l'ADN et l'ARN.
- Les protéines (la laine, la soie ...), qui sont des polyamides formés de motifs d'acides aminés. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux lourds ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades.

**III.2 Les polymères d'origine artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

#### Exemples:

- Les esters cellulosiques (nitrate, nitrocellulose et acétate de cellulose ...etc.).
- Ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre...) ont toujours connu une certaine importance économique.

**III.3. Les polymères d'origine synthétiques**, sont obtenus selon différentes voies de synthèse, produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation, totalement effectuée par l'Homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents. Les polymères synthétiques sont synthétisés en vue d'applications variées et ce sont des matières plastiques, des élastomères, des fibres et des adhésifs.

**Exemples :**

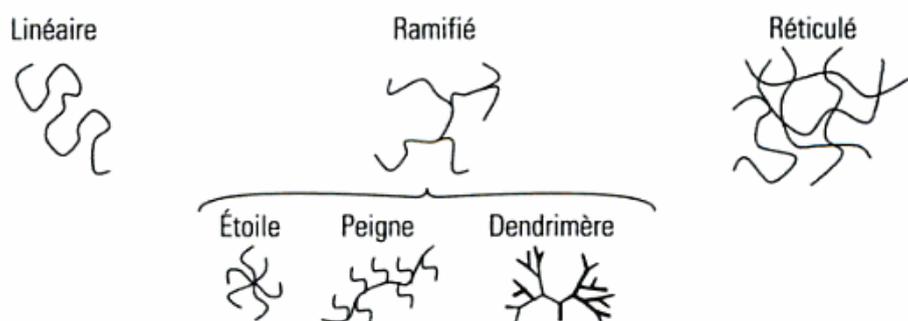
Le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides.

**IV. Structures des polymères**

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables (**Figure 1**). Selon Tomalia, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles: les polymères linéaires, ramifiés (en étoile, en peigne ou dendrimère) et les polymères réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés. C'est la fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire le nombre de liaisons covalentes que l'on peut former à partir de ce monomère, qui influence directement la structure du squelette macromoléculaire.

Les propriétés des polymères dépendent très fortement de la structure du squelette:

- Les polymères linéaires et ramifiés sont généralement solubles, leur mise en forme est possible sous l'action de la chaleur et est réversible. Ce sont les thermoplastiques (ex : polystyrène,.....)
- Les polymères réticulés (architecture tridimensionnelle) sont généralement insoluble et infusibles. On les appelle les thermodurcissables. Leur mise en œuvre est irréversible (ex : polyuréthane)



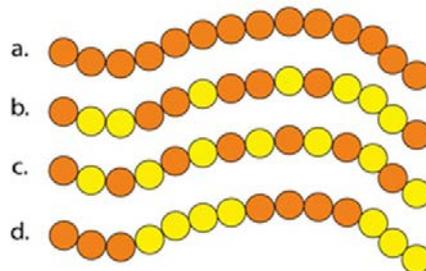
**Figure 1:** Structures des polymères selon Tomalia

## IV.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals.

Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids: il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères. La **figure 2** donne différents exemples de polymères linéaires. Les polymères linéaires sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne vivante, depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment ou par des réactions de polycondensation (polymérisation par étapes entre monomères strictement di fonctionnels). Elles se développent par enchaînement dans une seule dimension; elles se forment à partir de monomères ayant au plus deux sites actifs.



**Figure 2** : Différents exemples de polymères linéaires

(**a**: homopolymère, **b**: copolymère statistique, **c**: copolymère alterné, **d**: copolymère séquencé)

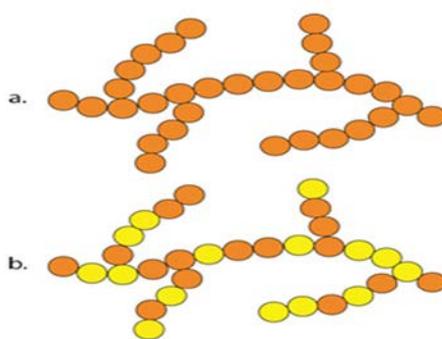
## IV.2. Polymères d'architecture ramifiée (branchés):

Les polymères ramifiés sont constitués des chaînes latérales accrochées sur une chaîne principale. Il peut arriver que sur un polymère linéaire se développe une polymérisation latérale, en branchement: on parlera alors de macromolécules ramifiées, découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien

sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

Les systèmes dendritiques constituent la troisième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry". Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia et Newkome.

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

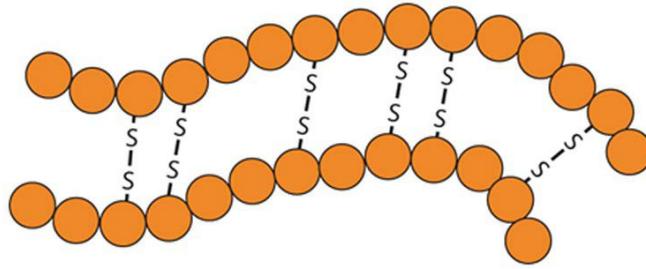


**Figure 3 :** Différents exemples de polymères ramifiés  
(**a :** Homopolymère ramifié, **b :** copolymère ramifié)

**IV.3. Polymères réticulés** peuvent être reliés entre elles, en certains points, soit par des ramifications, soit par des atomes étrangers au polymère (comme du soufre), créant des pontages appelés réticulations.

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. Les Polymères se développent dans les trois dimensions de l'espace à partir de monomères possédant au moins trois sites actifs et forment ainsi un réseau extrêmement rigide.

Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.



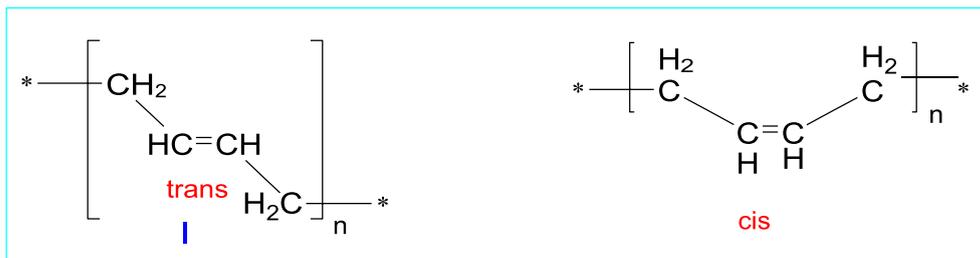
**Figure 4 :** Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

#### IV.4. Effet de structure sur la nature de polymère

##### Exemple avec le butadiène :

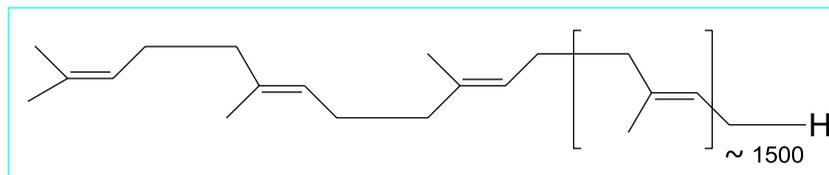
Le butadiène de formule  $C_1H_2=C_2H-C_3H=C_4H_2$ .

Pour former le polybutadiène, on peut avoir deux types d'addition, l'addition 1,2 qui donne le PBU 1,2 et l'addition 1,4 qui donne le PBU 1,4. Ce dernier possède deux isomères géométriques I et II.



**Schéma 1 :** Formes isomères cis et trans du polybutadiène

Ainsi cette différence géométrique va entraîner deux polymères de propriétés complètement différentes. Ainsi le polymère (**I trans**) est un élastomère (caoutchouc naturel) tandis que le polymère (**II cis**) est la gutta percha (utilisée pour les balles de golf).



**Schéma 2 :** Structure isoprénique 1,4-trans d'une chaîne polymère de gutta-percha

## IV.5. Stéréochimie des polymères

La formation des chaînes macromoléculaires par les réactions de polymérisation, donne lieu à de nombreuses possibilités d'irrégularités structurales.

En polymérisation vinylique les motifs monomères peuvent s'unir régulièrement dans le même sens d'enchaînement (tête à queue) ou en sens inverse (tête à tête et queue à queue).

D'où on peut distinguer plusieurs types de polymères vinyliques qui diffèrent entre eux par la configuration spatiale de leurs carbones asymétriques, ainsi si :

- Tous les carbones asymétriques ont la même configuration spatiale R ou S, on parle de polymère isotactique.
- Lorsque la configuration spatiale des atomes asymétriques est inversée à chaque addition d'une molécule de monomère, on obtient un polymère syndiotactique.
- Dans le cas où la configuration spatiale peut être alternée sans suivre aucun ordre, on obtient un polymère atactique.

## IV.6. Configuration des chaînes macromoléculaires (Tacticité Isomérisation)

### IV.6. 1. Tacticité des chaînes macromoléculaires

La tacticité est l'ordonnement de la succession des motifs configurationnels.

La polymérisation d'un monomère éthylénique monosubstitué du type  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$  peut conduire à des chaînes macromoléculaires **stéréorégulières**.

On fixe le squelette principal de la chaîne dans un plan et on regarde comment se distribuent les substituants R par rapport à ce plan:

Dans les polymères vinyliques (PS, PP, PVC...), la présence de carbone  $\text{sp}^3$  tétra substitué avec 4 substituants différents induit une activité optique due à ce carbone asymétrique.

Trois types stéréochimiques fondamentaux de polymères représentent dans la **Figure 7**. Les isomères peuvent être:

**IV.6. 1. a. Isotactiques** : Si la configuration relative des centres chiraux est la même le long de la chaîne. Tous les substituants a seront alors du même côté du plan défini par les atomes de la chaîne principale.

**IV.6. 1. b. Syndiotactiques**: Si la configuration relative alterne le long de la chaîne. Les substituants a seront alternativement d'un côté et de l'autre de ce même plan.

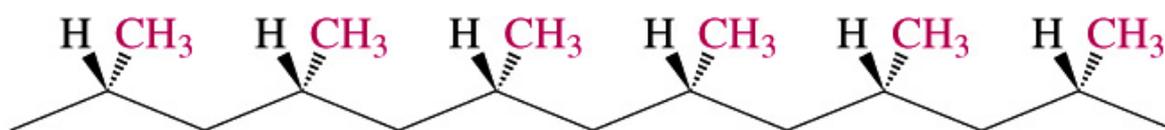
Les polymères iso- ou syndiotactiques : bonne aptitude à la cristallisation, faible solubilité, température de mise en forme élevée, charge à la rupture plus grande

**IV.6. 1. c. Atactiques** : S'il s'agit d'enchaînement aléatoire sans aucun ordre. Ce qui intéressant de noter c'est que tous ces stéréoisomères diffèrent par leur configuration.

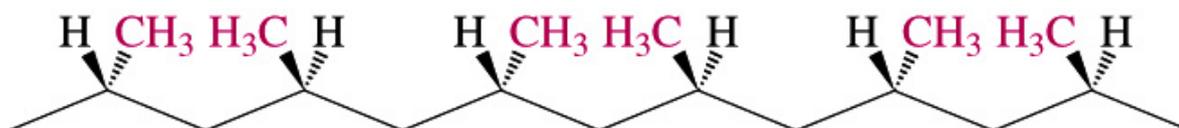
Rappelons qu'on ne peut passer d'une configuration à une autre sans briser des liaisons covalentes de la chaîne principale. La stéréorégularité joue un rôle important dans la formation de polymères dits cristallins. Un polymère isotactique présente un taux de cristallinité plus important qu'un syndiotactique.

Les polymères atactiques à des propriétés suivantes : bonne solubilité, le plus souvent amorphe, température de mise en forme basse, faible charge à la rupture.

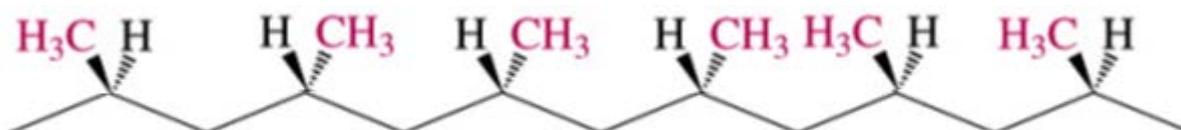
**PP isotactique:**



**PP syndiotactique:**



**PP atactique:**



**Figure 5** : Différentes tacticités d'un polymère vinylique

**V. Classification les polymères selon la structure chimique:**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

**V. a. Les homopolymères:** sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères en étoilés, linéaires et branchés.

**V. b. Les copolymères:** sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

## **VI. Classification des réactions de synthèse de polymères**

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique. Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés.

Deux grandes classes de réactions de polymérisation sont utilisées pour la synthèse de polymères.

### **VI.1. Polymérisation par étape**

La croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères (réaction de polycondensation).

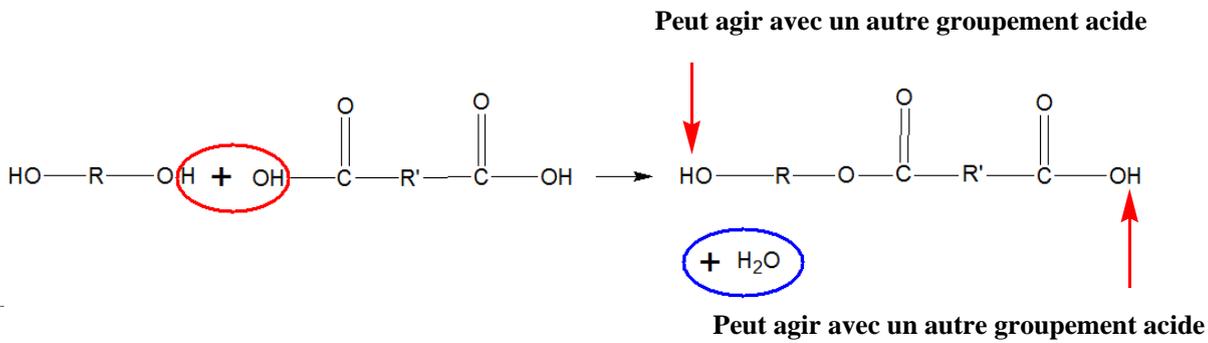
La fonctionnalité est le nombre de liaisons qu'un -mer peut former avec un autre mer, lors d'une réaction. Lors de la polymérisation par condensation, la fonctionnalité est égale au nombre de groupes fonctionnels présents sur le mer.

Si les réactifs sont monofonctionnels alors il n'est pas possible de former des polymères par condensation.

La molécule d'ester n'est donc pas un polymère car cette dernière est formée par la combinaison de deux molécules qui, une fois associées, «ferment» la molécule d'ester à une croissance ultérieure par condensation.

On peut former des chaînes de polymères par réaction entre deux molécules di-fonctionnelles qui peuvent réagir à chaque extrémité (polycondensation).

**Exemple :** Réaction d'estérification (dialcool + diacide)

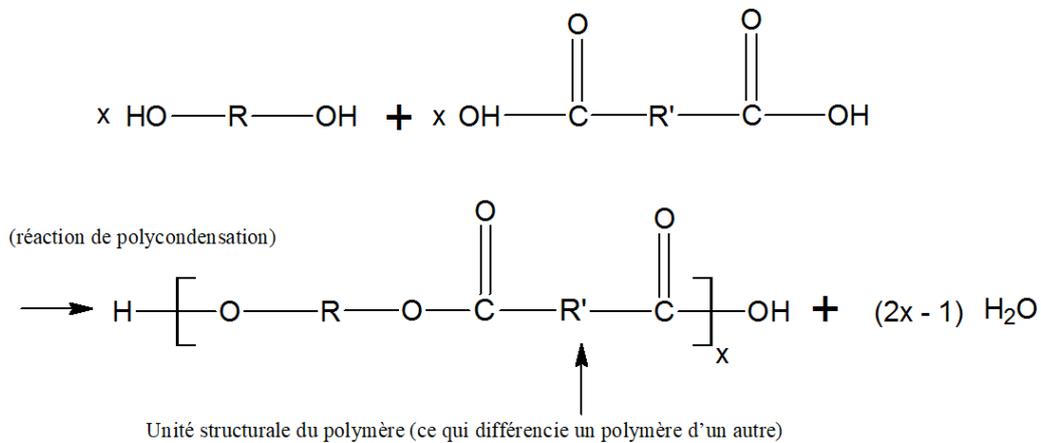


La molécule ainsi formée est toujours di-fonctionnelle (groupement alcool et acide)

Chaque molécule de monomère possède au moins 2 fonctions chimiques réactives

Formation de polyester = x molécules d'un dialcool + x molécules d'un diacide

x est qualifiée de degré de polymérisation c-à-d le nombre de fois que l'unité structurale se répète de manière identique dans la chaîne de polymère.

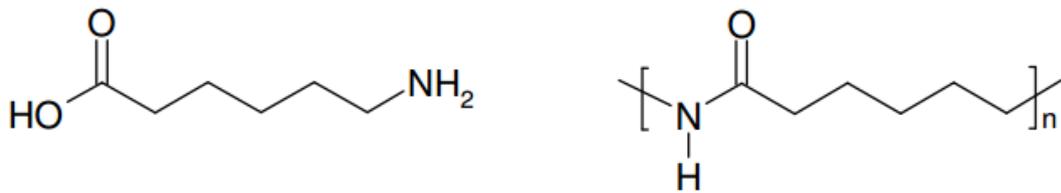


Un autre groupement fonctionnel qui est capable d'interagir dans les réactions de condensation est l'amine (-NH<sub>2</sub>).

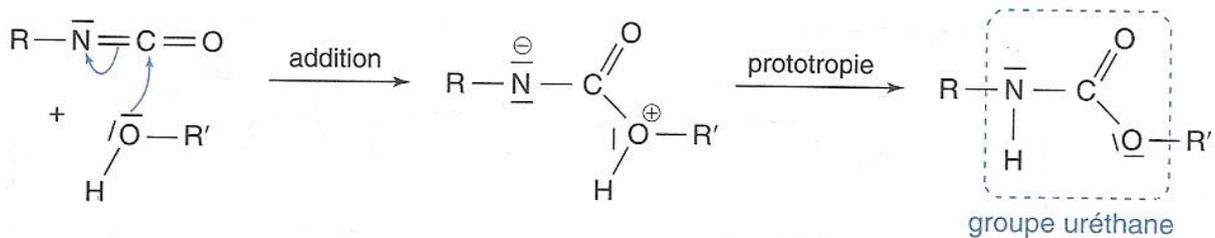
Un H de ce groupement peut réagir avec un groupement acide (OH-C=O) ou alcool (OH) pour former un polyamide ou un nylon.



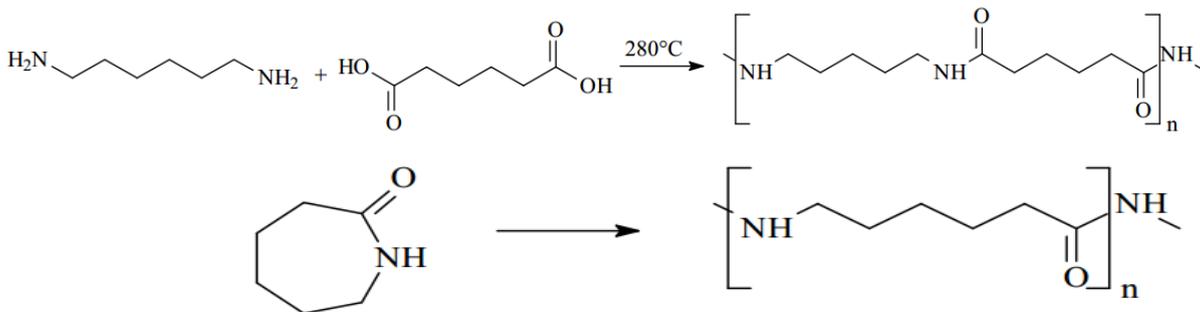
## Un seul monomère de type AB : (nylon 6)



## Polyuréthanes



## Synthèse de deux polyamides : (nylon 6,6 puis nylon 6).



## VI. 2. Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes:

- L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- La propagation: croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

Dans la polymérisation par croissance en chaîne, le catalyseur qui amorce la réaction provoque la formation d'un site actif, sur lequel se fixe rapidement une molécule de monomère et ainsi de suite. Le monomère réagit rapidement, toujours par la même addition à la chaîne qui s'allonge.

Le processus est interrompu par une réaction de terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition successive des motifs, on peut classer toute réaction de polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- Polymérisation radicalaire.

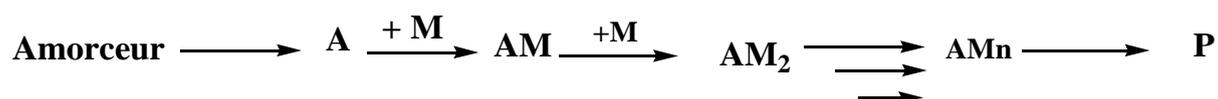
- Ionique (anionique, cationique).
- Polymérisation par des catalyseurs métalliques.

Les étapes de la polyaddition sont différentes d'un mécanisme à un autre.

## VI. 2. 1. Polymérisation radicalaire

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

### Schéma général



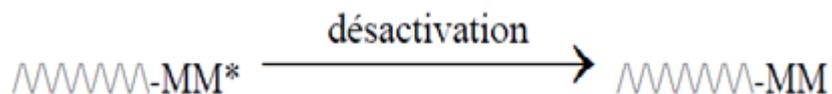
- **L'Amorçage:** elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme:



- **La propagation:** elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère est activé à d'autres monomères.

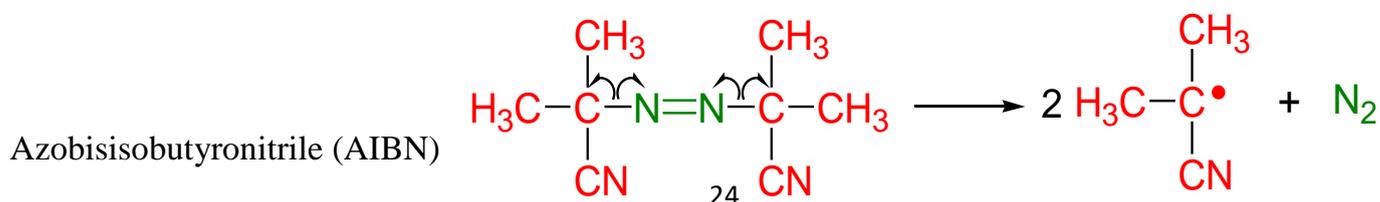


- **La terminaison:** elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.

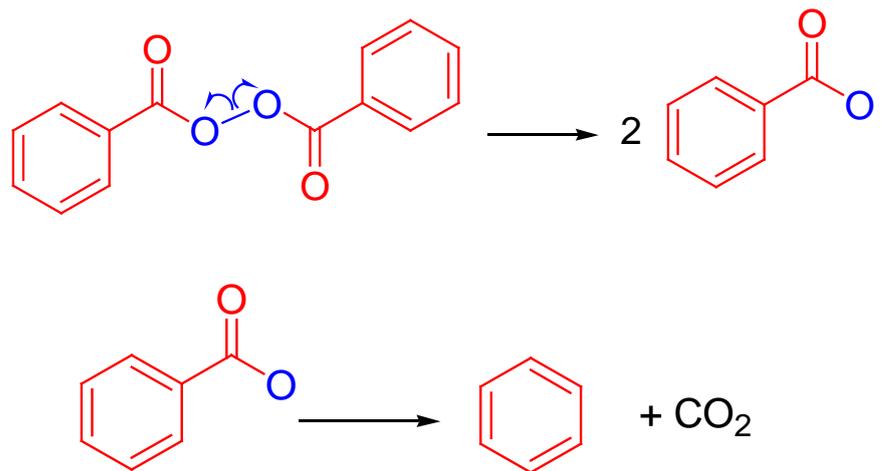


### Formation des radicaux primaires

Décomposition thermique d'un amorceur chimique

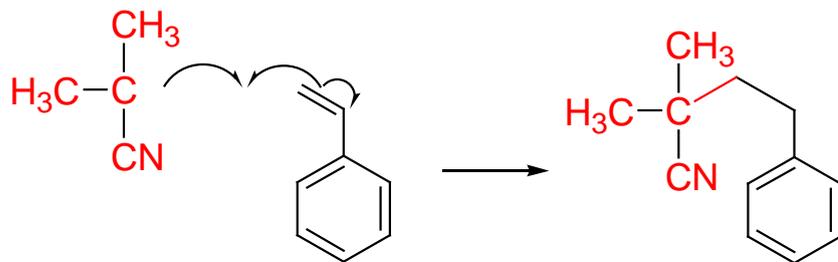


Peroxyde de benzoyle (POB)

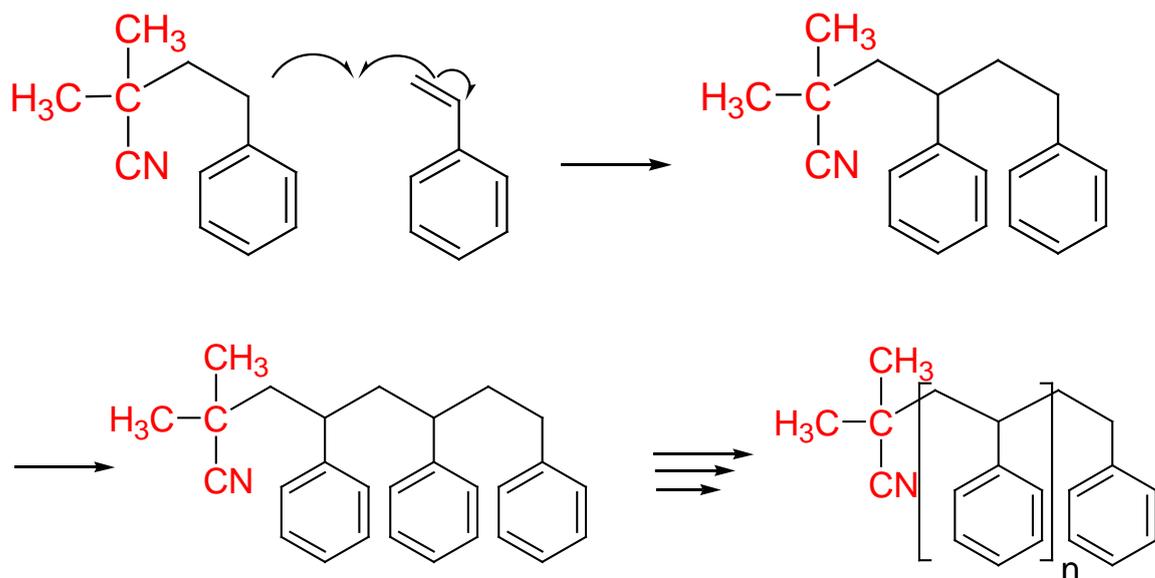


Exemple de polymérisation radicalaire de Styène

Réaction d'amorçage :

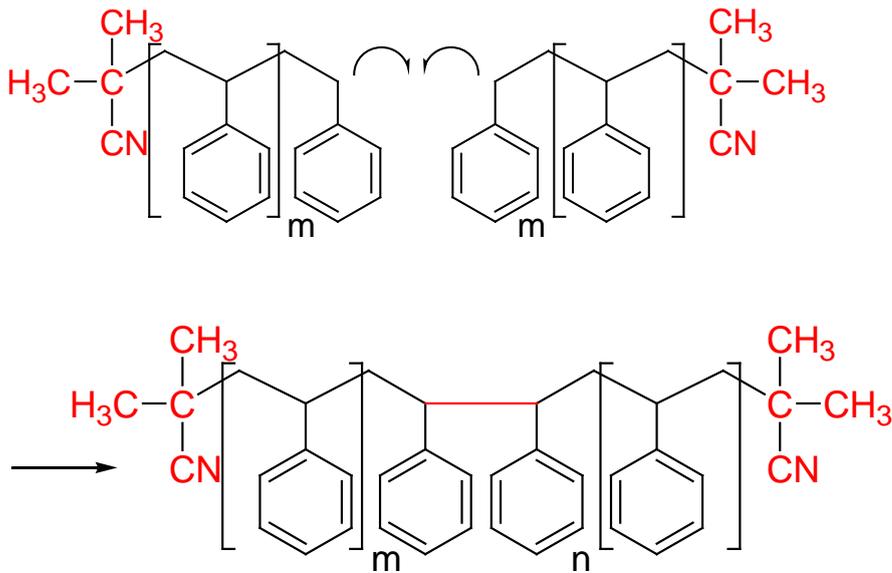


Réaction de propagation



Terminaison bimoléculaire

Couplage de deux macroradicaux



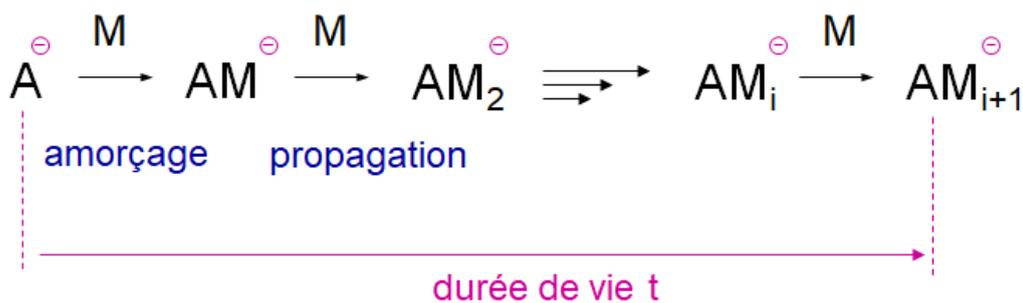
## VI. 2. 2. Polymérisation anionique

### Conditions de polymérisation

Les polymérisations sont réalisées en solution

- Solvants dipolaires, aprotiques (THF, cyclohexane, DMSO...)
- Pas de groupes réactifs avec les anions
- Le milieu réactionnel doit être anhydre
- Polymérisation sous atmosphère inerte (azote, argon)

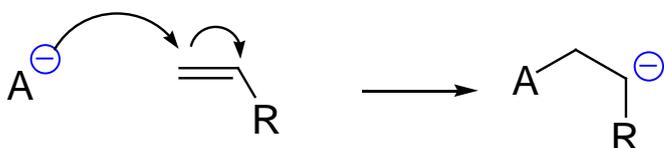
### Principe général de la croissance des chaînes



### VI. 2. 2. 1. Polymérisabilité des monomères

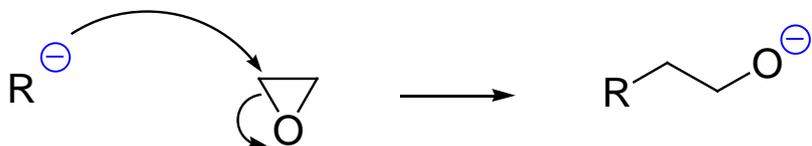
Monomères vinyliques : styrène, méthacrylate de méthyle ...

Substituant mésomère ou inducteur attracteur : diminue la densité électronique de la liaison p



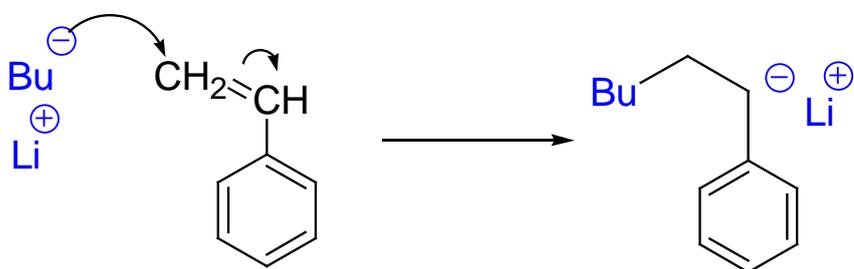


Hétérocycles oxygénés : oxyde d'éthylène, oxyde de propylène,  $\epsilon$ -caprolactone

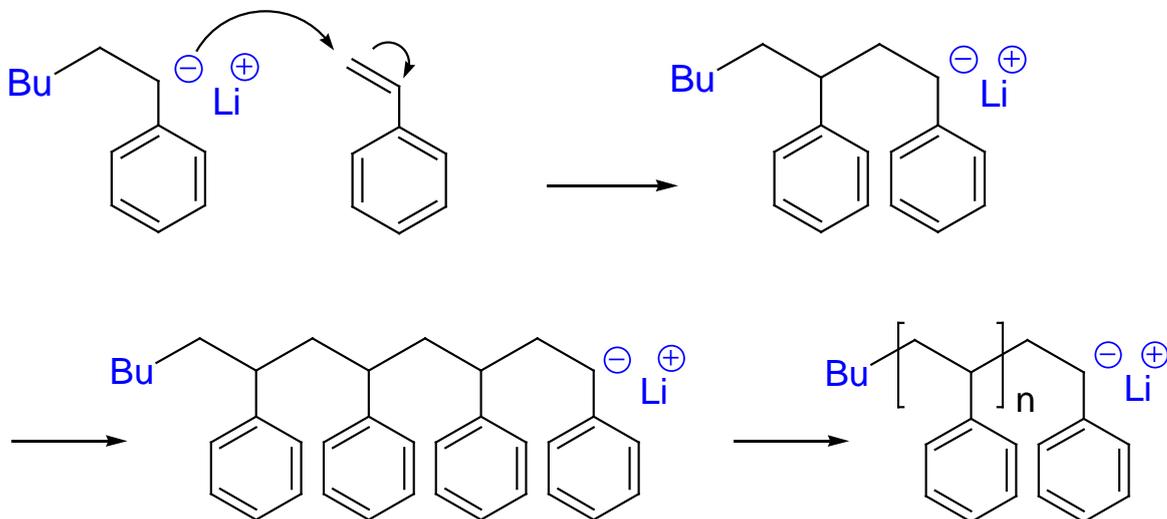


### Exemple de polymérisation anionique du styrène

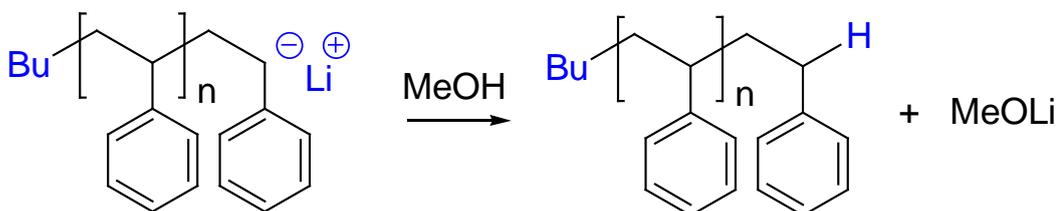
#### Amorçage par le butyl lithium



#### Propagation

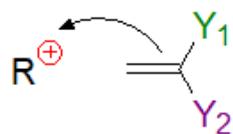


#### Désactivation de l'anion



## VI-2. 3. Polymérisation cationique

### VI-2. 3.1. Polymérisabilité des monomères



Y<sub>1</sub>

Y<sub>2</sub>

Styrène

H



Alpha-méthylstyrène

CH<sub>3</sub>



Isobutène

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

Ethers vinyliques

H

-O-R

Substituant mésomère  
ou inducteur donneur

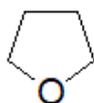
→ stabilisent le carbocation

→ augmentent la nucléophilie de la double liaison

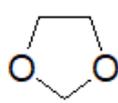
### Hétérocycles



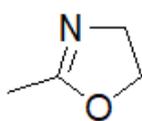
Oxiranes,



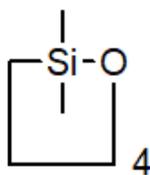
THF,



dioxolane



oxazolines



D<sub>4</sub>

### Conditions de polymérisation cationique

Les polymérisations sont réalisées en solution

- Solvants halogénés polaires (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl...)
- A très basse température (T < - 50 °C)

- Le milieu réactionnel doit être anhydre
- Polymérisation sous atmosphère inerte (azote, argon)

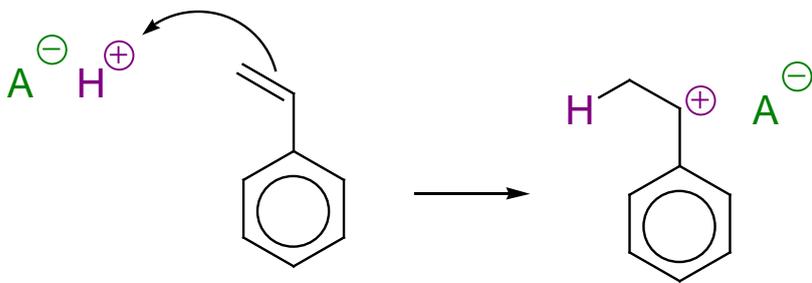
### Amorçage

#### 1 - Amorçage par les acides de Brönstedt :

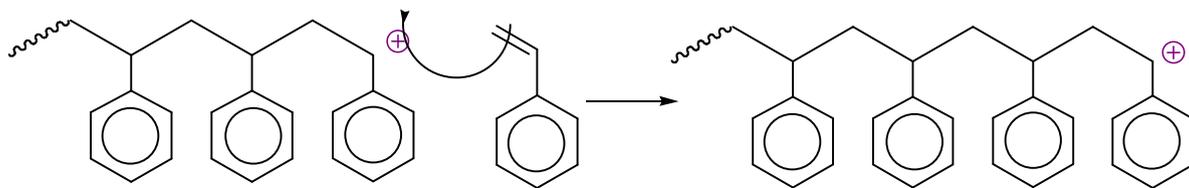
Acides forts solubles en milieu organique :

acide sulfurique	$H_2SO_4$
acide perchlorique	$HClO_4$
acide trifluorométhanesulfonique	$CF_3SO_3H$
acide trifluoroacétique	$CF_3COOH$

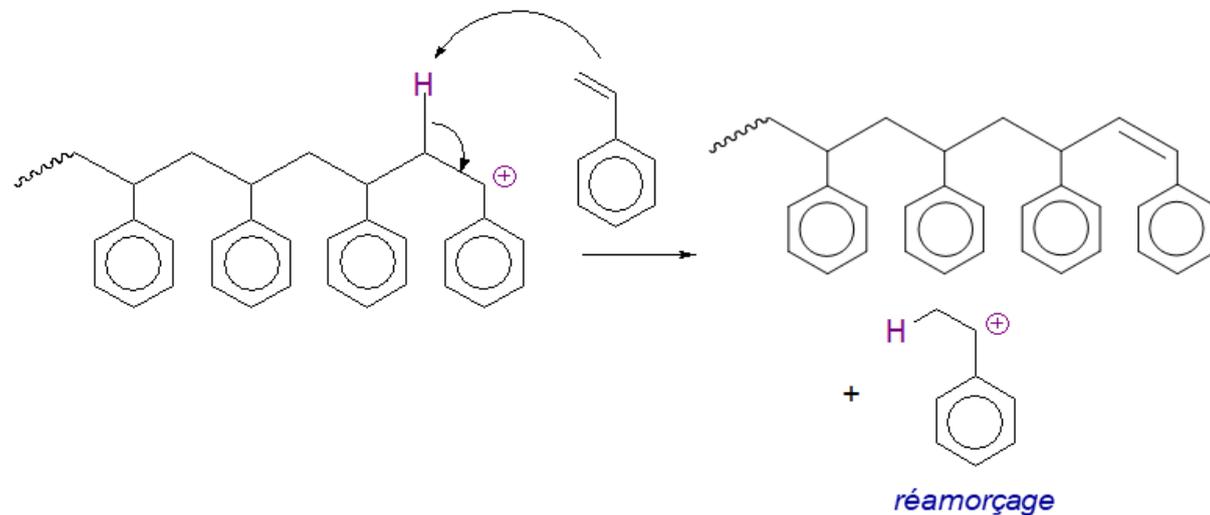
L'amorçage de la Polymérisation du styrène a lieu par protonation du monomère



### Propagation



### Réactions de transfert

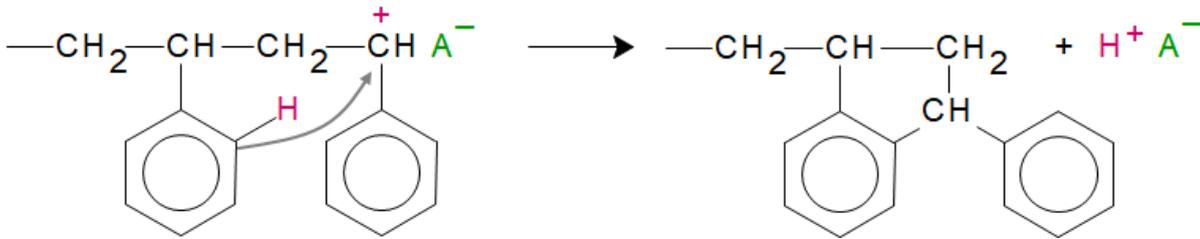


## Réactions de transfert intramoléculaire

Alkylation de Friedel-Crafts de noyaux aromatiques appartenant au polymère (réaction intra ou intermoléculaire).

Favorisée à "haute température".

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



## 2- Amorçage par les acides de Lewis :

$\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  comportent une lacune électronique sur le métal (accepteur de doublet électronique).

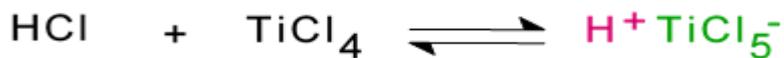
### Amorçage direct

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



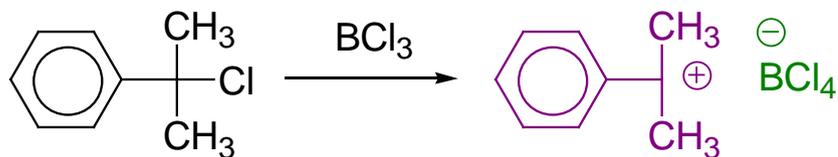
En fait, processus rare. On utilise souvent un cocatalyseur

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

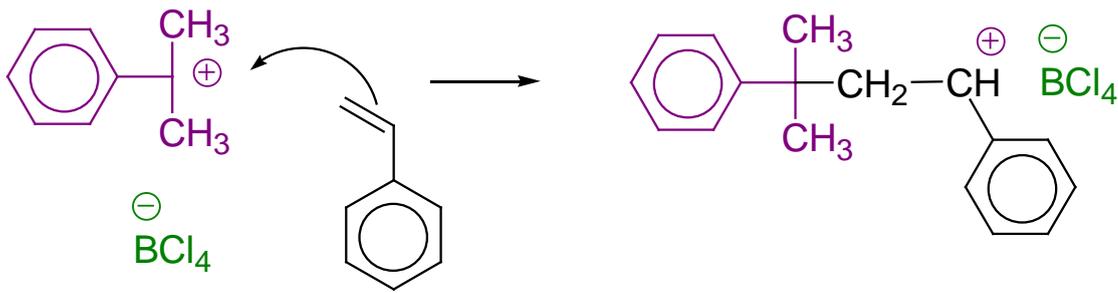


Amorçage par un cocatalyseur générateur de carbocations

### Equilibre d'ionisation:



### Amorçage :



## VII. Réaction de copolymérisation

A la différence des homopolymères, les copolymères sont constitués de deux ou plusieurs types de monomères. Ils ont été obtenus par des réactions:

- de copolymérisation : radicalaire ou ionique  
Styrène / butadiène  
Chlorure de vinyle / acétate de vinyle  
Isoprène / Isobutène
- de copolycondensation : copolyamides, copolyesters

### VII. 1. Introduction

La copolymérisation est utilisée pour modifier les propriétés d'un polymère de base, par introduction sur la chaîne d'un autre monomère jouant le rôle d'un additif "interne". On obtient alors un macromonomère.

La copolymérisation est une polymérisation de deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contiennent à la fois ces deux espèces de motifs monomères. Lorsque deux monomères sont associés dans un même enchaînement, le produit formé s'appellera un dimère et plus de deux monomères et selon le nombre de monomère associé, le produit formé s'appellera un trimère, tétramère, pentamère.....etc.

#### VII. 1.1. Différents types de polymères

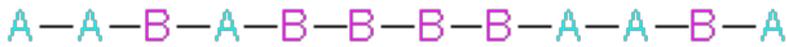
Soient deux monomères, que nous appellerons A et B. A et B peuvent servir à faire un homopolymère ou un copolymère de différentes façons :

Il existe deux types de polymères :

- 1-. Les homopolymères
- 2-. Les copolymères



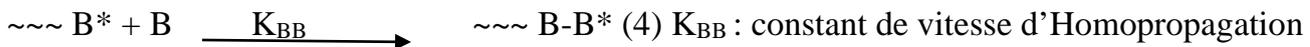
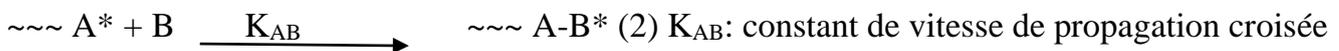




## VII .2 . Equation de composition

L'équation donnant la composition d'un copolymère statistique est valable quel que soit le type d'amorçage choisi (radicalaire, ionique, catalyseurs complexes). Dans tous les cas, la composition globale comme la succession des motifs dans la chaîne sont déterminés essentiellement par les vitesses d'addition des monomères sur les centres actifs. De plus cette vitesse est surtout fonction de la nature de la dernière unité de la chaîne ; il n'y a pas donc aucune raison pour que cette dernière soit identique à la concentration en monomère dans le milieu réactionnel.

Considérons donc deux chaînes en croissance portant l'une un centre actif A\* et l'autre un centre actif B\*. Sur chacune d'elle peut venir s'ajouter soit le monomère A soit le monomère B. Quatre réactions peuvent donc se dérouler, elles possèdent chacune une vitesse de propagation propre :



Les vitesses de disparition ou de consommation de A et B de chacun des monomères s'écriront :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_{AA} [A^*][A] + K_{BA} [B^*][A] \quad (I-1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = K_{BB} [B^*][B] + K_{AB} [A^*][B] \quad (I-2)$$

En divisant membre à membre les équations (I-1) et (I-2) on obtient le rapport des vitesses avec lesquelles les deux monomères entrent à chaque instant dans le copolymère, c'est-à-dire la composition du copolymère formé :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{A}{B} \cdot \frac{K_{AA} [A^*] + K_{BA} [B^*]}{K_{BB} [B^*] + K_{AB} [A^*]} \quad (\text{I-3})$$

Lorsqu'un régime stationnaire de copolymérisation est établi appliquons l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) aux deux centres actifs A\* et B\* en notant que BA\* peut être assimilé à A\* et que AB\* peut être assimilé à B\*. Il est important de noter que seules les réactions de propagation croisée sont à considérer ici car lors des réactions d'Homopropagation, Les vitesses d'apparition et de disparition des centres actifs sont identiques.

$$\frac{dA^*}{dt} = K_{BA} [B^*][A] - K_{AB} [A^*][B] = 0$$

$$\frac{dB^*}{dt} = K_{AB} [A^*][B] - K_{BA} [B^*][A] = 0$$

$$\text{d'où } \frac{[A^*]}{[B^*]} = \frac{K_{BA} [A]}{K_{AB} [B]}$$

En combinant avec l'équation (I-3) et en introduisant les rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$

On obtient l'équation dite de Mayo-Lewis :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A}{r_B} \cdot \frac{\frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (\text{I-4})$$

L'équation de composition peut s'écrire différemment en introduisant les fractions molaires ( $f_A$  et  $f_B$ ) de A et de B dans le mélange de comonomères et les fractions molaires ( $F_A$  et  $F_B$ ) de A et de B dans le mélange de copolymère.

On note :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{A}{B} \cdot \frac{K_{AA} [A^*] + K_{BA} [B^*]}{K_{BB} [B^*] + K_{AB} [A^*]}$$

$$f_A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \text{ Avec } (f_A + f_B = 1) \text{ et } F_A = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} \text{ (} F_A + F_B = 1 \text{).}$$

L'équation de composition devient alors:

$$F_A = \frac{r_A \cdot f_A^2 + f_A \cdot f_B}{r_A \cdot f_A^2 + 2f_A \cdot f_B + r_B \cdot f_B^2} \quad (\text{I-5})$$

Les équations (I-4) et (I-5) expriment la composition instantanée du copolymère en fonction de la composition instantanée du mélange de comonomères.

## Détermination des rapports de réactivité

Les rapports de réactivités sont déterminés à partir de l'équation (I-4) de composition:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A}{r_B} \cdot \frac{\frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (\text{I-4})$$

On pose  $a = \frac{[A]}{[B]}$  et  $b = \frac{d[A]}{d[B]}$  avec  $[A]$  et  $[B]$  les concentrations molaires de A et de B dans le mélange

de comonomères et  $d[A]$  et  $d[B]$  les concentrations molaires de A et de B dans le copolymères.

L'équation de composition s'écrit:

$$b = \frac{r_A \cdot a + 1}{r_B \cdot \frac{1}{a} + 1} = a \cdot \frac{r_A \cdot a + 1}{r_B + a}$$

Soit:  $r_B + a = r_A \cdot \frac{a^2}{b} + \frac{a}{b}$  équation qui peut être mise sous la forme:

$$a - \frac{a}{b} = r_A \cdot \frac{a^2}{b} - r_B$$

## VIII- Masses molaires et distributions des polymères

Un polymère est dit uniforme ou isomoléculaire lorsque toutes les macromolécules qui le composent ont la même masse molaire.

Dans le cas contraire le polymère est dit non uniforme ou polymoléculaire; on définit alors des grandeurs moyennes.

La masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué des molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires.

Quelque soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{m}{N} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \sum X_i \cdot M_i$$

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \sum \frac{W_i}{M_i}$$

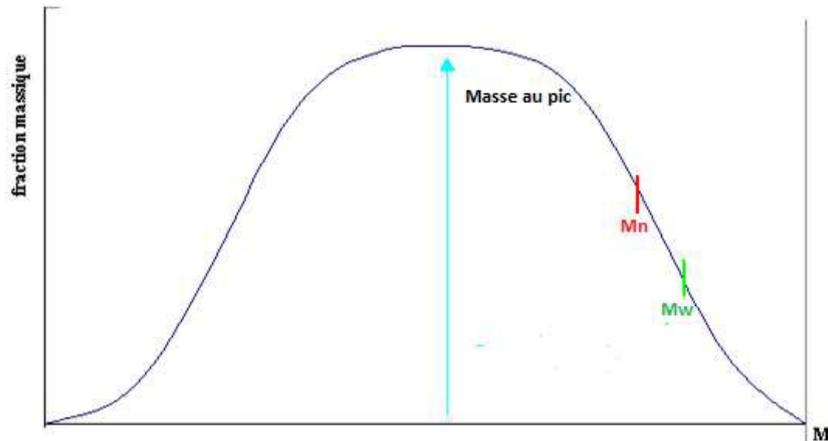
où  $n_i$  est le nombre de moles,  $X_i$  est la fraction molaire

$W_i$  est la fraction massique

$\overline{M}_w$  : La masse molaire moyenne en poids d'un polymère est donnée par la relation:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{1}{\sum X_i \cdot M_i^{-2}}$$

Où  $W_i$  est la fraction massique.



**Figure 6 :** Distribution des masses dans un échantillon de polymère

### Masse moléculaire des polymères

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire.

**Le degré de polymérisation** moyen  $\overline{DP}$  ou  $\overline{X}$  d'une macromolécule est le nombre total d'unités monomères constituant cette macromolécule. Lorsque le DP est inférieur à 30, on parle **d'oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**.

Un polymère est donc constitué de molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires (**figure 7**). Quelle que soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

### Degré de polymérisation

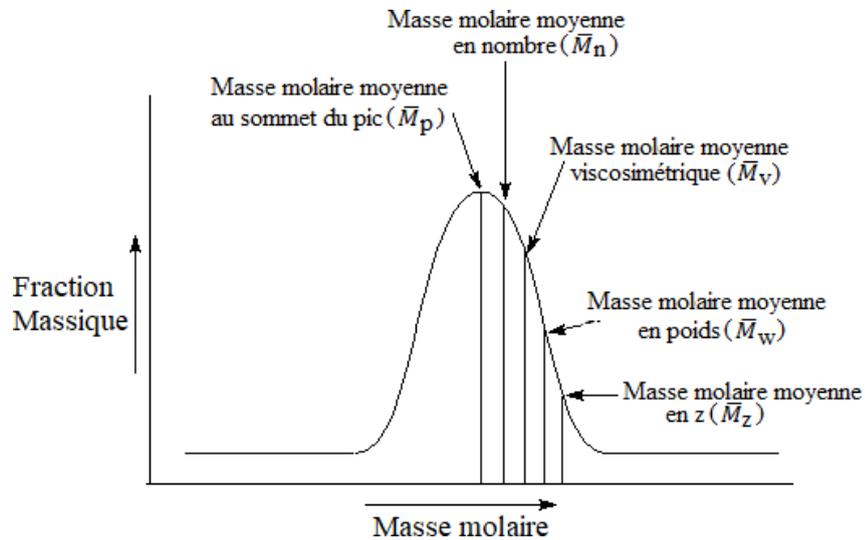
Le degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  correspond au nombre de motifs (monomères) par chaîne, est donné par la relation :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

**Indice de polydispersité:** dit aussi indice de **polymolécularité** qui mesure la largeur de la dispersion des masses, Il correspond au rapport  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ .

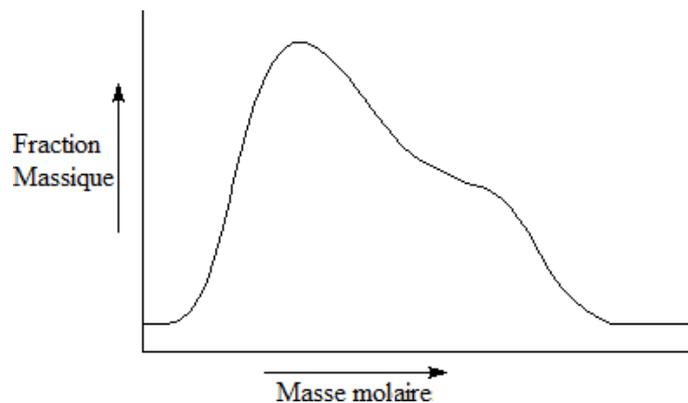
Généralement on trouve un  $I_p$  compris entre 2 et 20 car  $\overline{M}_w > \overline{M}_n$

Quand  $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ , on a  $I_p = 1$  ; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon iso moléculaire.



**Figure 7:** Distribution et relation entre les masses molaires moyennes d'un polymère polydispersé  
 Les masses molaires moyennes d'un polymère polydispersé, par leur définition mathématique varient dans l'ordre suivant:  $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z$

Les distributions ne sont généralement pas aussi parfaites (en cloche), elles se présentent souvent sous forme de ce qu'on appelle « Distributions Renégates » comme le montre les deux figures ci-dessous.



Ce type de distribution résulte de ce qu'on appelle **effet de gel** ou **effet d'autoaccélération**, que l'on peut trouver dans les polymérisations radicalaires des monomères vinyliques.

## IX. Méthodes physico-chimiques de détermination des masses molaires

Diverses techniques expérimentales sont disponibles pour déterminer le poids moléculaire d'un polymère (**tableau 2**). Parmi celles-ci, la chromatographie par exclusion stérique, la spectrométrie de masse MALDI et les méthodes basées sur les propriétés de la solution. Pour ces dernières, il s'agit notamment de méthodes basées sur les propriétés colligatives, la diffusion de la lumière et la viscosité. Ces différentes méthodes ne donnent pas le même poids moléculaire moyen. En effet, différents poids moléculaires moyens sont obtenus parce que les propriétés mesurées sont utilisées différemment pour des polymères de tailles différentes. Certaines méthodes sont utilisées dans le cas des polymères de plus grande taille, tandis que d'autres sont utilisées pour des polymères de plus petite taille. Le résultat est que les poids moléculaires moyens obtenus sont tournés en conséquence vers les molécules de plus grande ou de plus petite taille. Différentes méthodes (absolues et relatives) de détermination de la masse molaire d'un échantillon de polymère sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Méthodes de détermination des masses molaires moyennes des polymères (**WM. Kulicke, C. Clasen, Viscosimetric Determination of the Molar Mass, Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. Springer Laboratory. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 69-89, (2004)**).

**Tableau.2.** Méthodes de détermination des masses molaires moyennes des polymères

<b>Méthodes absolues</b>	<b>Masse molaire moyenne</b>	<b>Masse molaire limites</b>
Diffusion statique de la lumière	Mw	> 100 g/mol
Rayons X et diffusion neutronique	Mw	> 500 g/mol
Ultracentrifugation (ou sédimentation)	Mw, Mz	> 1000 g/mol
Ebullioscopie, Cryoscopie	Mn	<20 000 g/mol
Osmométrie à membrane	Mn	> 5000 g/mol, <1 000 000 g/mol
Osmométrie à pression de vapeur	Mn	<50 000 g/mol
Dosage des bouts de chaîne	Mn	<40 000 g/mol
MALDI-TOF-Spectroscopie de masse	Mn, Mw, Mz	<200 000 g/mol
<b>Méthodes relatives</b>	<b>Masse molaire moyenne</b>	<b>Masse molaire limites</b>
Chromatographie d'exclusion stérique	Mn, Mw, Mz	> 1000 g/mol
Viscosimétrie	Mv	➤ 1000 g/mol
Fractionnement	Mn, Mw, Mz	> 1000 g/mol

### Masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ :

Elle correspond à la masse totale de la totalité des oligomères d'un échantillon divisée par le nombre total d'oligomères dans l'échantillon. Ce paramètre  $\overline{M}_n$  donne une idée de la flexibilité et de l'adhésion du polymère, propriétés qui sont liées à la proportion de constituants de faible masse moléculaire.

Les méthodes de mesure du  $\overline{M}_n$  sont celles qui mesurent les propriétés colligatives des solutions, la RMN, l'UV-visible, la CES, MALDI-TOF.

$$\overline{M}_n = \overline{m}_n N_A = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \text{ avec } \overline{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} : \text{ masse moléculaire en nombre}$$

### Masse molaire moyenne en poids ou en masse $\overline{M}_w$ :

Elle est basée sur le constat selon lequel une molécule de masse élevée contient davantage de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une molécule de faible masse. Celle-ci reflète la quantité de constituants de masse moléculaire élevée, qui ont une incidence particulièrement sur la résistance mécanique du polymère.  $\overline{M}_w$  est déterminé par CES, à partir des mesures de diffusion de la lumière, MALDI-TOF.

$$\overline{M}_w = \overline{m}_w N_A = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \text{ avec } \overline{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i} \text{ masse moléculaire en poids}$$

### Masse molaire moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$

$$\overline{M}_v = [\sum_i w_i M_i^a]^{1/a}$$

Elle est déterminée à partir de mesures de la viscosité de la solution pour différentes concentrations en polymère dissous. Contrairement aux autres masses molaires moyennes, elle n'est pas une valeur absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température.

où  $w_i$  est la fraction massique des molécules de masse molaire  $M_i$ , et  $a$  est l'exposant de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

### Masse molaire moyenne en $\overline{M}_z$ et $\overline{M}_{z+1}$

Elle est déterminée par ultracentrifugation (de l'allemand Zentrifuge, d'où la lettre  $z$ ).

Celle-ci est basée sur la centrifugation (ou la sédimentation) à très grande vitesse.

Dans le champ de pesanteur, la vitesse de sédimentation de particules en suspension est directement proportionnelle à leur masse.

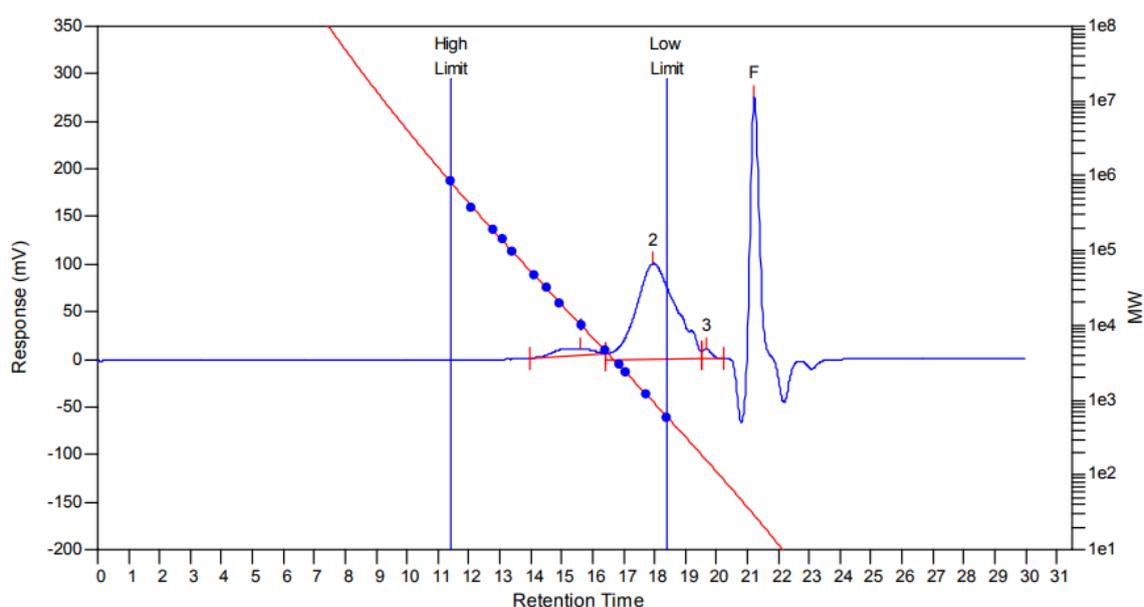
$$\overline{M_z} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i} ; \overline{M_{z+1}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}$$

### Masse molaire au sommet du pic Mp:

Elle correspond à la masse molaire correspondant au sommet d'un pic sur un chromatogramme. Cette masse molaire n'a pas d'intérêt en soi si ce n'est un intérêt indicatif. Elle correspond à la longueur des chaînes qui est en plus grande concentration.

Un exemple est donné ci-dessous sur la polymérisation du Alpha-MethylStyrène (AMS) avec l'Isobutyl vinyle ether (IBVE)) catalysée par la Maghnite–Na<sup>+</sup>. (**Publication M. Ayat et al, Journal of Polym. Bull. (2018). <https://doi.org/10.1007/s0028-018-2328-8>**)

Le polymère obtenus a été analysé par chromatographie par exclusion stérique (CES)



**Figure 8 :** Chromatogramme GPC du poly ( $\alpha$ -MS-co-IBVE)

#### MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	17062	12493	15558	19219	23084	15053	1.24534
2	936	686	1004	1441	1952	948	1.46356
3	158	155	143	153	156	139	0.922581
4	0	0	0	0	0	0	0

$\overline{M_n}$  est sensible principalement aux fractions de faibles masses molaires tandis que  $\overline{M_w}$  et en particulier  $\overline{M_z}$  sont sensibles à des fractions de masse molaire élevée.

Pour les polymères monodispersés, toutes les masses molaires moyennes sont identiques.

Le rapport  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , appelé indice de polydispersité (noté  $I_p$ ), une autre caractéristique des polymères, est un indicateur de la distribution des masses molaires des différentes molécules au sein du polymère.  $I_p$  est toujours supérieur ou égal à 1. Pour un polymère parfait (monodispersé), où toutes les molécules auraient la même longueur (et donc même masse molaire),  $I_p$  serait égal à 1.

L'indice de polydispersité augmente à mesure que la polydispersité du polymère diffère.

Les matériaux polymères présentent généralement une distribution de longueur de chaîne. Or, les longueurs moyennes de chaînes ou les poids moléculaires moyens de ces matériaux influencent fortement leurs propriétés. La taille des molécules polymères en termes de degré de polymérisation moyen plutôt que par la masse moléculaire, on a:

$$\overline{M}_n = m\overline{X}_n \quad \overline{X}_n = \overline{DP}_n = \text{degré de polymérisation moyen en nombre}$$

$\overline{M}_w = m\overline{X}_w \quad \overline{X}_w = \overline{DP}_w = \text{degré de polymérisation moyen en masse où } m = \text{masse moléculaire de l'unité structurale.}$

## IX.I. Détermination de la masse moléculaire moyenne

Il existe deux méthodes pour mesurer les masses moléculaires moyennes:

- **Méthodes absolues:** Les quantités mesurées sont théoriquement liées à la masse moléculaire moyenne => Relations connues

- **Méthodes relatives :** Une quantité qui est en rapport avec la masse moléculaire est mesurée, mais la relation exacte doit faire l'objet d'une calibration grâce à une méthode absolue.

### IX.I.1. Méthodes absolues

#### IX.I.1.A. Analyse du groupe de terminaison

Techniques d'analyse standardisées pour déterminer la concentration en groupes de terminaison (telles que la RMN, l'UV-Visible, le titrage et la formation de dérivés,...). Ces techniques ne permettent de trouver, que la masse moléculaire moyenne en nombre.

La condition la plus importante d'application de cette méthode : il faut connaître à la fois la structure et la nature des groupes terminaux du polymère.

Quand le poids moléculaire augmente, la concentration en groupes de terminaison diminue, et la sensibilité de la mesure chute rapidement. Par conséquent, ces méthodes sont limitées à des  $\overline{M}_n < 10000$ .

### IX.I.1.B. Propriétés thermodynamiques colligatives

Toute substance pure (par ex, un solvant) possède des propriétés physiques propres:  $T^\circ$  fusion,  $T^\circ$  ébullition, tension de vapeur, densité, etc. La présence de solutés en solution modifie les propriétés physiques du solvant : tension de vapeur, température d'ébullition, température de fusion et pression osmotique. L'amplitude de la variation est directement liée à la concentration en soluté (ex. l'addition de l'éthylène glycol dans l'eau (50/50) abaisse son point de fusion à  $-13,3^\circ\text{C}$  et reste liquide alors que l'eau toute seule à cette température serait congelée).

En plus de l'abaissement de la pression de vapeur du solvant (loi de Raoult), un soluté non volatil (tel que les polymères) exerce trois influences principales:

- 1) Il entraîne une élévation de la température d'ébullition d'une solution.
- 2) Il provoque un abaissement de la température de congélation.
- 3) Il induit une pression osmotique.

Ces quatre effets ne dépendent que du nombre de particules du soluté présentes et non pas de leur nature chimique dans la solution. C'est pour cette raison que ces propriétés sont qualifiées de colligatives ("qui dépendent de l'ensemble"). Dans le cas de la mesure de la masse moyenne des polymères, on dénombre trois méthodes thermodynamiques colligatives :

- **Cryoscopie et ébulliométrie :**

Consistent à quantifier l'abaissement du point de congélation (cryoscopie) ou l'élévation du point d'ébullition (ébullioscopie) d'un solvant lorsque le polymère (soluté) est ajouté. La méthode est basée sur le fait que la dissolution du polymère dans un solvant exerce sur les points de congélation ou d'ébullition du solvant un effet qui dépend de la masse moléculaire moyenne du polymère. Ces méthodes sont appliquées à des polymères de  $\overline{M_n} < 20\,000$ .

La masse molaire est calculée à partir des formules (sachant que le soluté est le polymère), Cryoscopie:  $\Delta T = K_f m_{\text{soluté}}$  ; ébullioscopie :  $\Delta T = K_{\text{éb}} \cdot m_{\text{soluté}}$  ;  $K_f$  et  $K_{\text{éb}}$  sont respectivement les constantes cryoscopique et ébullioscopique et  $m$  la molalité.

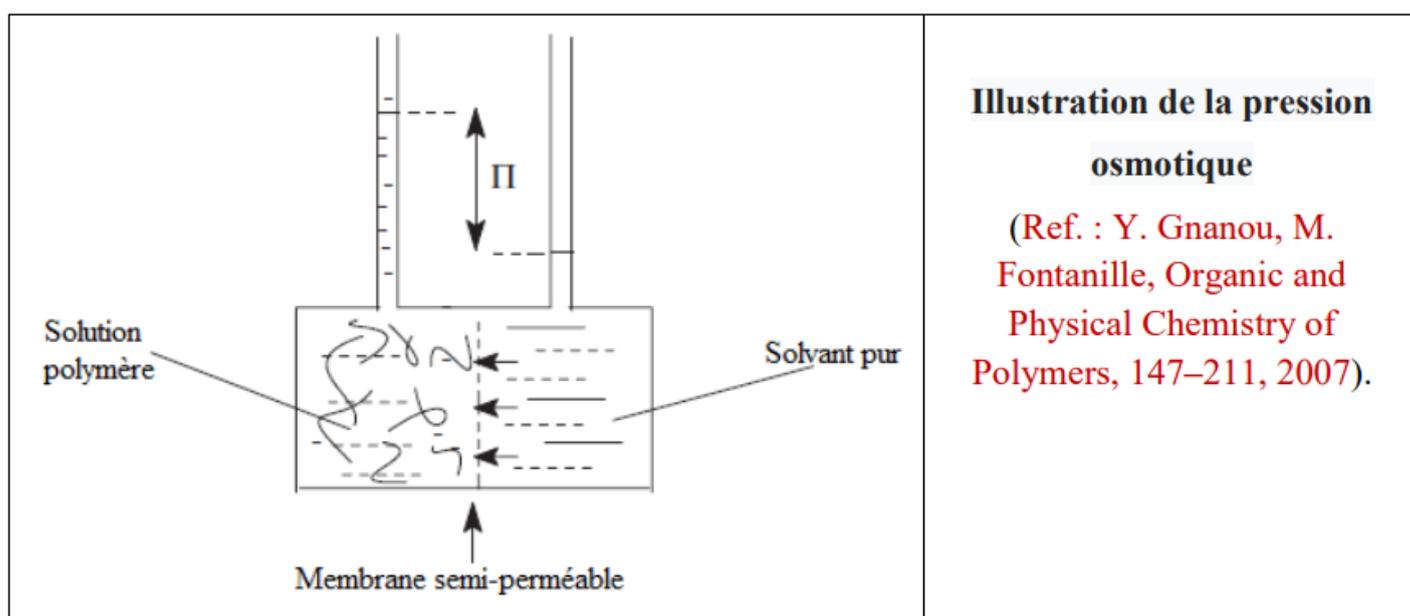
- **Tonométrie :**

Il s'agit d'un abaissement de pression de vapeur. Consiste à quantifier l'abaissement de la pression de vapeur saturante d'un solvant en fonction de la quantité de soluté (polymère) ajouté. Cette méthode n'est applicable que pour des  $\overline{M_n} < 20\,000$ .

La masse molaire est calculée à partir  $\Delta P = i \cdot C$  ou  $\Delta P = K_{\text{vap}} \cdot i \cdot m$ , où  $C$  = la concentration molaire,  $m$  = la molalité et  $i$  = nombre de particules en solution.

**Osmométrie à membrane:** C'est une technique qui donne accès, comme les précédentes, à  $\overline{M}_n$ . Elle repose sur le principe de l'osmose, c.-à-d. la tendance naturelle du solvant à traverser une membrane semi-perméable à partir d'une solution diluée (solvant) vers une solution concentrée (solvant + polymère) de manière à réaliser l'équilibre comme le montre la figure ci-après.

Le passage de solvant à travers la membrane entraîne une variation de pression entre les deux compartiments. Plus précisément, les chaînes de polymère exercent une force sur la paroi. Cette force par unité de surface est appelée pression osmotique. Cette variation de pression dépend de la concentration et de la masse moléculaire du polymère. Cette technique est applicable pour des  $M_n$  comprises entre 20 000 et 200 000. Plus la masse augmente plus la précision diminue.



Dans le cas d'un polymère, en notant  $C$  la concentration massique de la solution ( $\text{g L}^{-1}$ ), et la  $\Pi$  la pression osmotique, l'équation qui donne la masse moléculaire moyenne en nombre s'écrit:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

Pour des polymères non électrolytiques, la pression osmotique peut s'exprimer sous la forme d'une équation du Viriel :

$$\frac{\pi}{C} = RT \left( \frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \right)$$

Ainsi, la pression osmotique d'une solution de polymère permet d'accéder à la fois à la masse molaire (on montre qu'il s'agit de la masse moyenne en nombre) et au deuxième coefficient du viriel du soluté

dans le solvant considéré. Les limites de cette méthode sont liées à la sensibilité de la mesure de  $\Pi$  pour les masses élevées et à la sélectivité des membranes, dans le domaine des faibles masses. Il suffit, en effet, que les espèces de plus faibles masses molaires dans la distribution d'un échantillon donné traversent la membrane pour introduire une erreur importante sur la détermination de sa masse molaire moyenne en nombre. Elle est donc surtout utilisée dans le domaine des masses molaires comprises entre 10 000 et 100 000.

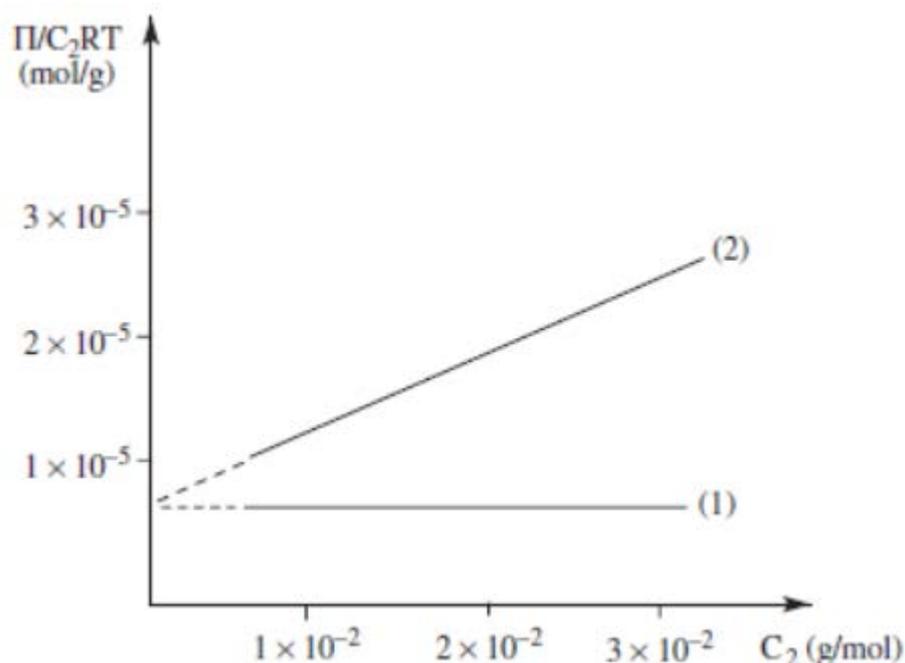
$A_2$  est second coefficient du viriel ;  $A_3$  en est le 3e, ainsi de suite. En solution diluée, en ne retenant que les deux premiers termes, on obtient :

En traçant  $\Pi/C$ , pour des solutions diluées en fonction de  $C$ , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine, par extrapolation à dilution infinie, permet d'atteindre la valeur du rapport  $RT/M_n$ , donnant ainsi accès à la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  du polymère et la pente permet la détermination du 2ème coefficient du viriel  $A_2$ .

$A_2$  coefficient du viriel est proportionnel à  $(1/2 - \chi_{12}) \chi_{12}$  représente une mesure de l'interaction polymère solvant et permet de déterminer si un solvant est bon ou mauvais par rapport au gonflement du polymère.

Mauvais solvant  $A_2 < 0$  ; bon solvant  $A_2 > 0$  ; solvant intermédiaire : solvant  $\theta$  pour lequel  $A_2=0$ .

Un exemple est illustré sur la figure ci-dessous.



Variation de la pression osmotique réduite ( $\Pi / C_2 RT \equiv 1 / M_n$ ) avec la concentration: cas du poly (méthacrylate de méthyle) dans le m-xylène (1) à 20°C (dans des conditions  $\theta$ ,  $A_2 = 0$ ) et dans le

dioxane (2) (bon solvant) (Ref. : Y. Gnanou, M. Fontanille, Organic and Physical Chemistry of Polymers, 147–211, 2007).

## IX.II. Détermination de la température ( $T_g$ , $T_f$ et $T_c$ )

### Analyse thermique : l'analyse enthalpique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.



**Schéma 3** : Appareil de la mesure de la calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie à balayage différentiel permet d'étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou les refroidit.

La machine DSC du laboratoire est « spécialisée » dans l'étude des polymères.

Le laboratoire est équipé d'une cellule DSC de marque **TA instruments**, de référence **Q20 modulée**. Ce matériel permet de travailler dans une gamme de température allant de **-90°C à 550°C** ( $\pm 0.1$  °C).

Types d'échantillons à utiliser:

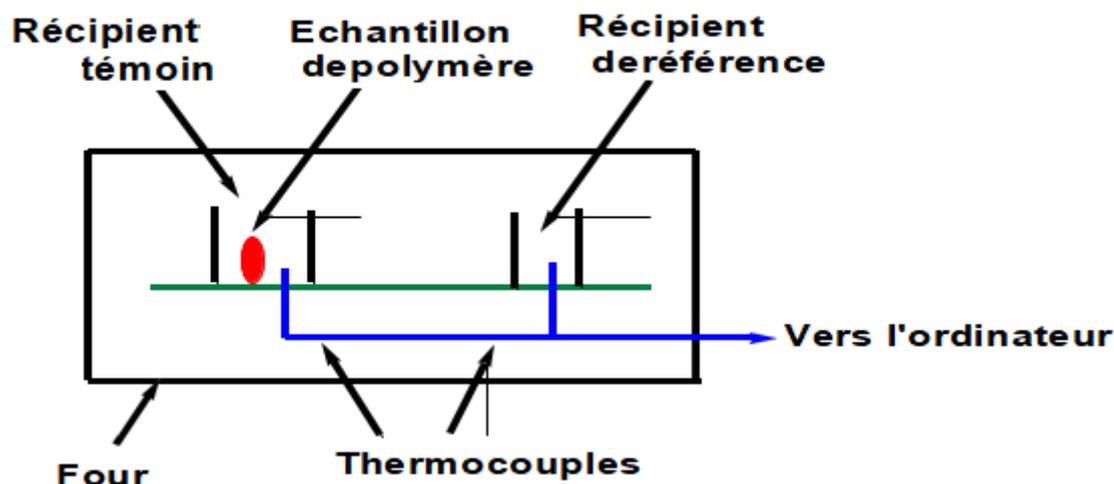
- Les échantillons sont placés dans des creusets de rayon 3 mm, scellés ou non. Le plus important est qu'il y ait un excellent contact thermique entre l'échantillon et le creuset, ce qui impose des conditions sur la forme de l'échantillon.
- Les échantillons doivent avoir une masse de 10-20mg environ et peuvent être massifs, sous forme de films, poudres, fibres ou composites.

### Services proposés et exemple d'application

- Détermination des températures de transitions vitreuse, de fusion et de cristallisation des polymères
- Détermination de la capacité thermique massique d'un matériau
- Contrôle de la polymérisation

Il y a deux récipients ou capsules scellées. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on dispose l'échantillon de polymère. l'autre laissé vide, est le récipient de référence.

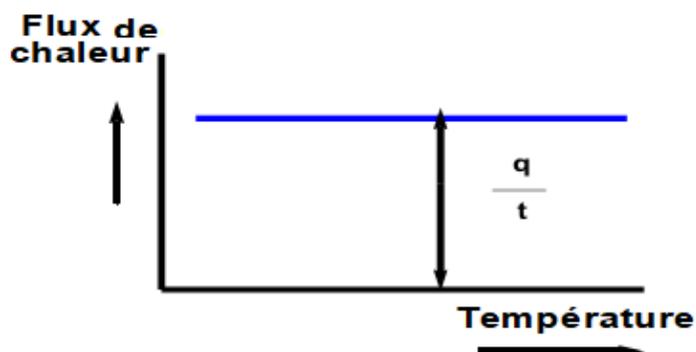
Les deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température (10°C/min par exemple). Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.



**Schéma 4** : Représentation schématique de la mesure de la température  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$

### La capacité de chaleur

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe ressemblera à ceci



**Schéma 5**: Courbe donnant le flux de chaleur en fonction de la température

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t. La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t.

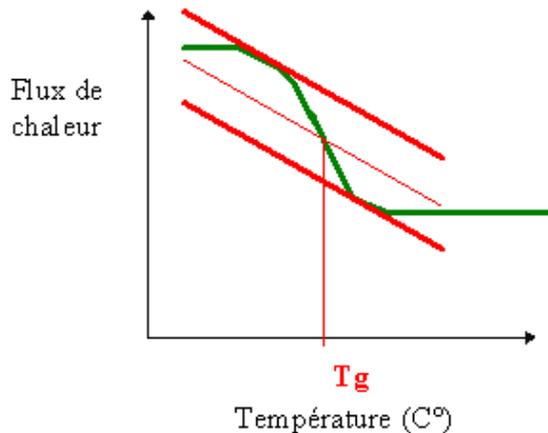
$$\text{Flux de chaleur} = \frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t}$$

$$\text{Vitesse de chauffage} = \frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\delta T}{\text{Temps}}$$

$$\text{Capacité de chaleur} = C_p = \frac{\text{Chaleur}}{\text{Augmentation de la température}} = \frac{q}{\delta T}$$

**La température de transition vitreuse**

Bien sûr, la DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus. Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:



**Schéma 6 :** Courbe donnant la température de transition vitreuse d'un polymère

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente.

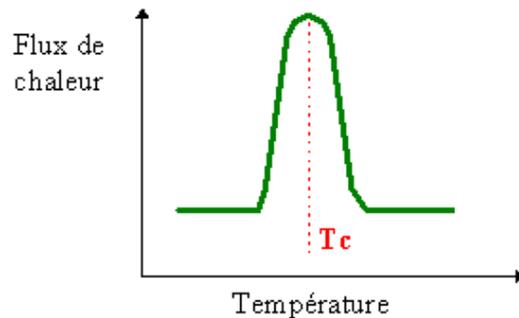
Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme vous le savez, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

### La Cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux. Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer.

Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température. La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère :  $T_c$ .

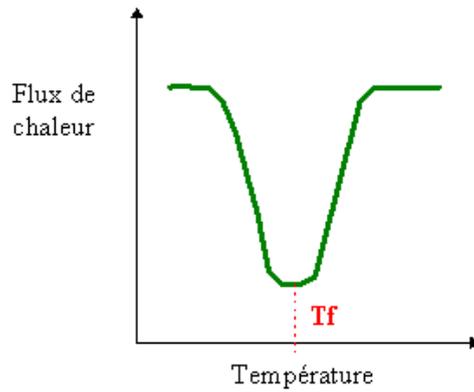


**Schéma 7 :** Courbe donnant la température de cristallisation d'un polymère

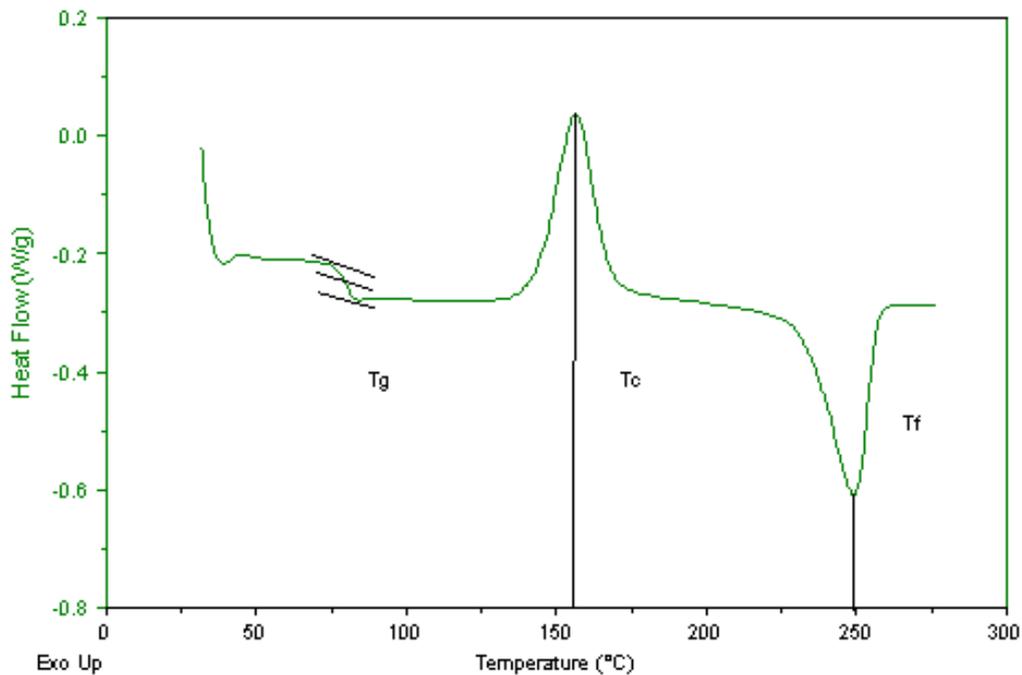
### La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation  $T_c$ , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère  $T_f$ , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.



**Schéma 8 :** Courbe donnant la température de fusion d'un polymère



**Schéma 9:** Courbe montrant les 3 températures de polytéréphtalate éthylène (PET)

**Remarques importantes**

Les courbes de DSC ne comportent pas toutes ces 3 étapes. Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes.

**Température de transition vitreuse  $T_g$ :** est la température au-dessous de laquelle le polymère amorphe acquit les propriétés de l'état vitreux, la fragilité et la rigidité.

**Température de fusion  $T_f$ :** est la température correspondante au passage d'un état solide entièrement ou partiellement cristallin à un état liquide amorphe (non cristallin).

**Température de cristallisation  $T_c$** : est la température correspondante au passage d'un état liquide amorphe à un état solide entièrement ou partiellement cristallin.

### **IX.II.1. Propriétés thermiques**

#### **La température :**

La température de transition vitreuse " $T_g$ " et la température de fusion " $T_f$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent que bien au-delà de la température de transition vitreuse. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante.

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

### **X. Classification selon l'ordre moléculaire**

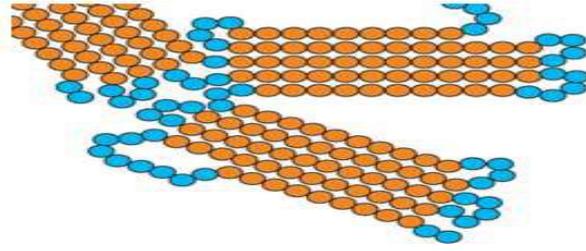
**Polymères amorphes**: organisation des chaînes désordonnée

**Polymères cristallins**: organisation des chaînes ordonnée

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constitue ainsi une phase **amorphe**. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance.

Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état **cristallin** : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Nous citerons l'exemple du polyéthylène de haute densité (PEHD) qui possède des molécules linéaires. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



**Figure 9 :** Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

La plupart des solides ont une structure cristalline et donc ordonnée. Cependant on peut trouver certains solides dont la structure n'est pas ordonnée (le verre par exemple), on parle alors de solides amorphes. Ils ne présentent pas, comme les cristaux, de fusion franche : le passage de l'état solide à l'état liquide se fait par l'intermédiaire d'une phase de plus en plus fluide, d'une pâte, comme pour le verre et les graisses (on peut parler de «fusion pâteuse»).

Les solides amorphes possèdent cependant une transition qu'on appelle «transition vitreuse» ( $T_v$ ), température en-delà de laquelle ils sont cassants, peu résistants aux chocs et au-delà de laquelle ils possèdent des propriétés élastiques et sont donc plus souples, plus résistants aux chocs.

Le cas des polymères organiques est spécial : en effet les polymères comportent des zones cristallines (portions de macromolécules ordonnées) et des zones amorphes, enchevêtrées.

### **X.1. Cristallinité des polymères**

Les zones cristallines ou cristallites ne sont présentes que dans les polymères linéaires ou ramifiés ; les polymères tridimensionnels ne présentent pas de zones cristallines.

On définit le taux de cristallinité d'une matière par:  $x = \frac{\text{masse des zones cristallines}}{\text{masse totale de l'échantillon}}$

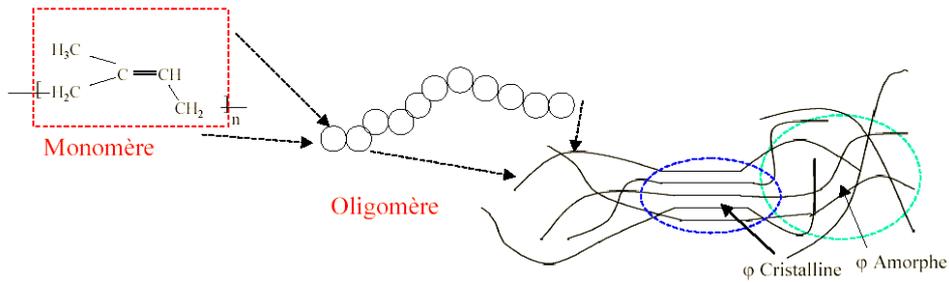
Toutes les causes favorisant un ordre possible dans le polymère favoriseront donc la cristallinité du polymère ; on peut citer :

- ordres dans la macromolécule et le motif,
- interactions intermoléculaires élevées comme les liaisons hydrogènes des polyamides,
- vitesse de refroidissement très lente.

Par contre la présence de groupements volumineux (PMMA), de ramifications et de réticulations, une vitesse de refroidissement rapide défavoriseront la cristallinité du polymère. Il faut noter que, généralement, les polymères amorphes sont transparents et que les cristallins sont translucides ou opaques.

Lors d'une réaction de polymérisation, les monomères forment en général de longues chaînes qui peuvent se replier sur elles-mêmes et/ou s'enchevêtrer avec les macromolécules voisines (**Figure 10**).

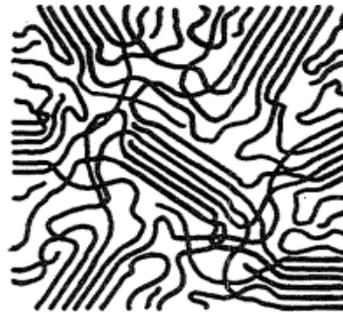
Les longues chaînes de polymères peuvent présenter des domaines cristallins et/ou amorphes selon les cas.



**Figure 10:** Constitution d'un polymère



**Structure amorphe**



**Structure semi-cristalline**

**Figure 11 :** Représentation schématique d'un polymère amorphe et semi-cristallisé

## **XI. Classification des polymères selon le comportement thermique:**

Ils peuvent être également classés en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leur structure est mono, bi ou tridimensionnelle, mais en vue de leurs applications industrielles, la classification selon leurs propriétés physico-chimique est la plus utilisée.

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

**XI. a .Les polymères thermoplastiques :** soumis à une élévation de température modérée, les polymères deviennent mous mais sans modification de liaisons chimiques, constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. Ils peuvent passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage.

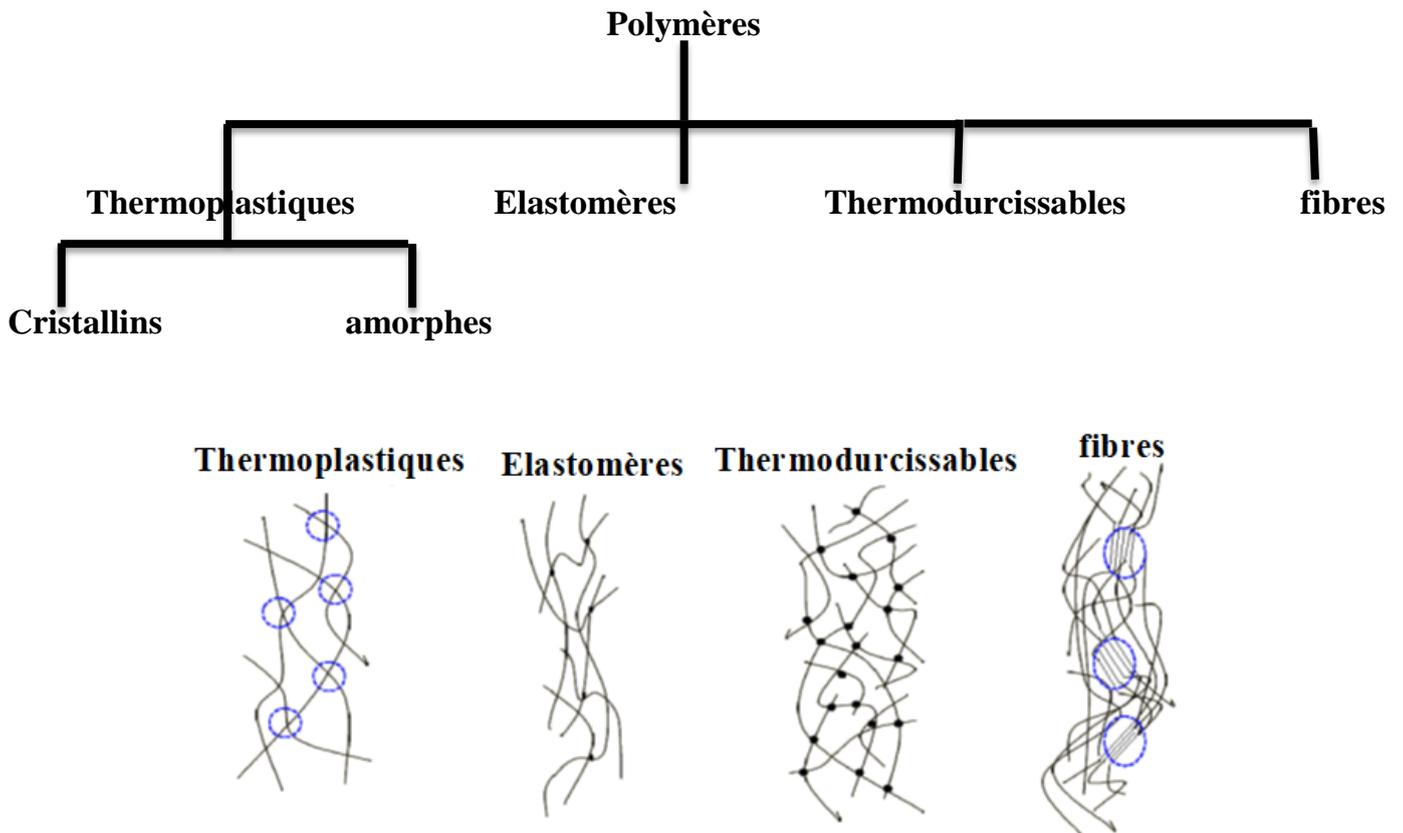
**XI. b. Les élastomères:** l'objectif des recherches actuellement est la mise au point de polymères capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, à fin de palier à la limitation thermique qui est un point faible des élastiques actuels. Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires

repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

**XI. c. Les polymères thermodurcissables :** les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulations irréversibles qui conduisent à des réseaux rigides tridimensionnels, constitués des polymères fortement réticulés. En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Ils forment un réseau tridimensionnel et on peut considérer qu'ils ne sont constitués que par une macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. Les fortes liaisons qui existent entre les chaînes confèrent à ces polymères une résistance mécanique et une résistance thermique nettement supérieures à celles des thermoplastes. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles:

Chacune de ces structures confère au polymère des comportements particuliers qui permettent de les classer suivant la **figure 12**.



**Figure 12 :** Principaux polymères. Selon le comportement thermique

## **XII. Application industrielle des polymères**

### **Obtention industrielle**

Les alcènes, surtout les premiers termes en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$ , sont des matières premières industrielles de très grande importance, à la base d'un très grand nombre de fabrications (polymères et matières plastiques, textiles synthétiques, caoutchoucs, solvants, insecticides, colorants, détergents, etc.). On les obtient par le craking des alcanes d'origine pétrolière.

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles d'utilisations figurant dans le **tableau 3**

### **XII. Principaux polymères vinyliques avec domaine d'applications**

Lorsque le monomère à double liaison contient le motif  $R-CH=CH_2$ , la polyaddition fournit des polymères appelés polymères vinyliques qui se distinguent par la nature de la chaîne latérale (voir le tableau 1 ci-dessous). Le plus simple d'entre eux, avec  $R = H$ , est le polyéthylène ou polyéthène. Un autre très répandu est le (PVC) ou polychlorure de vinyle ( $R = Cl$ ).

**Tableau 3 : Principales applications industrielles des polymères vinyliques**

<u>Monomère</u>	<u>Polymère</u>	<u>Utilisation principale</u>
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthylène	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ polyéthylène ou polythène	feuilles et films, sachets, articles de ménage, jouets,..
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ propène ou propylène	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n-$ polypropylène	fibres pour tapis, emballage, jouets, articles de ménage, articles moulés pour voitures
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)}_2$ isobutène	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n-$ polyisobutylène	(adhésifs
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{]}_n-$	pneus, chambres à air,
méthyl-butadiène ou isoprène	polyisoprène ou caoutchouc	
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ chlorure de vinyle	$\text{H}_2\text{-CHCl]}_n-$ chlorure de vinyle ou PVC	tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages, disques, revêtements
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 1,1-dichloro éthène ou vinylidène	$-\text{[CH}_2\text{-CCl}_2\text{]}_n-$ chlorure de polyvinylidène, ou PVDC	emballages alimentaires
$\text{CH}_2=\text{CH(Ar)}$ styrène ou vinylbenzène	$-\text{[CH}_2\text{-CH(Ar)]}_n-$ polystyrène	emballages, isolation, jouets, mousses, lentilles meublement,
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ acrylonitrile	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CN)]}_n-$ polyacrylonitrile, Orlon, ...	fibres textiles
$\text{CH}_2=\text{CH (OOC-CH}_3\text{)}$ acétate de vinyle	$-\text{[CH}_2\text{-CH (OOC-CH}_3\text{)]}_n-$ (acétate de polyvinyle)	adhésifs, peintures
$\text{CH}_2=(\text{COO-CH}_3\text{)CH}_3$ méthacrylate de méthyle	$-\text{[CH}_2\text{-C(COO-CH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n-$ polyméthylméthacrylate, lexiglas	transparents, vitres
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ tétrafluoroéthène	$-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$ polytétrafluoroéthylène, Teflon	revêtements thermorésistants, joints auto-lubrifiants, isolement électrique, tuyaux, ustensiles de cuisine et de laboratoire

## Références bibliographiques

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

J.P. Mercier et E. Maréchal, Traité des Matériaux, Vol. 13, Chimie des Polymères, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)

G. Odian, «La polymérisation. Principes et applications», traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994)

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

Michel Fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères 2e édition - 3e édition, Dunod, Paris, 2002, 2005, 2010, 2013

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

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

Volume 1. Physico-chimie.

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

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

Volume 11. Nouvelles tendances en chimie des polymères.

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

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

Volume 18. Chimie et procédés de polymérisation.

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

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

J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, 4e édition, 2014 Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures J.-M. Berthelot, 5e édition, 2012

Chimie PC/ PC\*. Arcostanzo F. Édard D. Loeuillet

P. WEISS Date de création du document (2009) La chimie des polymères

Georges Mazura, Les matières plastiques, Bulletin de l'union des physiciens, N°790, Vol.91 (1997), p. 93-94.

Précis de Matières Plastiques - J.-P. Trotignon et al. - AFNOR, Nathan (1996), pp. 2 et 131 Paul Arnaud - Cours de chimie organique - Premier cycle universitaire - Dunod (1994) - pp. 312 et 471.

I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).

D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).

D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, Polym. J, **17**, **117** (1985).

P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953).

P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press, Ithaca, New-York, (1971).

C. Decker, Materials Science and Technology. Vol. 18, Meiser (H.E.H., éd), VCH Verlag Weinheim, (1997).

O.W. Webster, D.Y. Sogah, Comprehensive polymer science, Vol 4, chapitre10, p. 163-169, G. ALLEN. Editor, Pergamon Press (1989).

D. W. Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier New York, (1990).

O. Billard, Thèse de Doctorat; option chimie organique et Macromoléculaire; Université Des sciences et Technologies de LILLE, (1998).

Barton, Hand book of Solubility Parameters, CRC Press, (1983).

C.M .Hansen. The three dimensional solubility parameter: II dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility and pigments .JPT (1967); 39-511.

E. Charles, Carraher.Jr, Giant molecules, Essential Materials for Everyday living and problem solving; Second Edition, A John Wiley & Sons, INC., Publication, (2003).

J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook. Ed AIP Press, Woodbury, New York, (1996).

J. E. Mark, Polymer Data Handbook, University Cincinnati, (1999).

Guide to Plastics, by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGraw Hill, Inc. New York, (1970).

J. Brandrup, E. H. Immergut. Polymer Handbook, 3d ed. Wiley Interscience, New York, (1989).

R. F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, (1970), Vol. 13.

P. Combette, I. Ernoult (2005) Physique des polymères Tome I: Structure, fabrication, emploi.

Pascal Frajman, Jean- Marc Urbain (2002) PC PC\* Chimie organique et polymères

S. Etienne, L. David Introduction à la physique des polymères, 2<sup>ème</sup> édition, (2012)

Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual (2008) L'Indispensable en Polymères

Graeme MOAD, David Henry SOLOMON, (2006) the Chemistry of Radical Polymerization

J. Bost, Matières plastiques. I. Chimie Applications, 2<sup>ème</sup> édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1985)

M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000)

G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson, Paris (1969)

G. Champetier, Chimie Macromoléculaire, Hermann, Paris (1970)

R. Deterre et G. Froyer, Introduction aux matériaux polymères, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1997)

G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris (2000)

C. Oudet, « Polymères-Structures et Propriétés-Introduction », Masson, Paris (1994)

J. Rault, « Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins », Cépaduès-Editions, Toulouse (2002)

P. Rempp et E.W. Merrill, « Polymer synthesis », Hüthig & Wepf Verlag, Bâle (1986)

المطبوعة البيداغوجية

Nom et prénom:		<b>Moukheir AYAT</b>		اللقب و الإسم
Département:		Chimie		القسم
Faculté:		Sciences		الكلية
<b>2<sup>ème</sup> Master Chimie Organique "SM"</b>				الشعبة والتخصص
<b>Support de Cours "<i>Etude des polymères organiques</i>"</b>				عنوان المطبوعة
Département de chimie Faculté de sciences Université Dr. Tahar Moulay de Saida			اللقب والاسم Moukheir AYAT	المؤلفون
Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Faculté des sciences, Département de chimie	القسم – الكلية - الجامعة	1- OUICI Houari Boumediene		الخبراء
Université Ahmed Benbella Oran 1 Faculté des Sciences Exactes et Appliquées Département de chimie.	القسم – الكلية - الجامعة	2- MEGHABAR Rachid		

**Dr AYAT Moulkheir**  
**Maitre de conférences « B »**  
**Université Dr. Tahar Moulay Saida**  
**Faculté des Sciences –Département de Chimie-**  
**E-mail : [ayatmoulkheir1@yahoo.fr](mailto:ayatmoulkheir1@yahoo.fr)**  
**Email prof. [moulkheir.ayat@univ--saida.dz](mailto:moulkheir.ayat@univ--saida.dz)**  
**Tel : 0658931955**

**A Monsieur/  
Le président du CSD de département de chimie de la Faculté des Sciences  
S/C de Madame le chef de département de chimie**

**Objet : Demande d'expertisé de polycopie pédagogique intitulé :**  
**« *Etude des polymères organiques* »**

**Monsieur,**

J'ai l'honneur de venir très respectueusement solliciter de votre haute bienveillance de bien vouloir m'accorder ma demande de dépôt d'un polycopie pédagogique en vue de l'expertisé, intitulé : *Etude des polymères organiques* destiné au étudiants **2<sup>ème</sup> Master Chimie Organique "SM"** et qui correspond au module(Matière : UEF3) du semestre 1 que j'enseigne.

Je mets à votre disposition les noms d'enseignants de spécialité en chimie organique pour expertiser mon polycopie

**Expert interne :**

1- Mr OUICI Houari Boumediene professeur et enseignant à l'université de Saida  
département de chimie

**Expert externe**

2- Mr MEGHABAR Rachid Professeur à l'université Ahmed Benbella Oran 1 Faculté des Sciences Exactes et Appliquées Département de chimie.

Dans l'attente d'une réponse favorable, veuillez agréer Monsieur, mes salutations les plus respectueuses.

Saida le 24/02/2022

L'intéressée M. AYAT

## **PROPOSITION DES EXPERTS**

**Monsieur,**

**Le président du CSD de département de chimie de la Faculté des Sciences  
S/C de Madame le chef de département de chimie**

Je mets à votre disposition les noms d'enseignants de spécialité en chimie organique et chimie des polymères pour expertiser mon polycopie

**Expert interne :**

1- Mr OUCI Houari Boumediene professeur et enseignant à l'université de Saida  
département de chimie

**Expert externe**

2- Mr MEGHABAR Rachid Professeur à l'université Ahmed Benbella Oran 1 Faculté  
des Sciences Exactes et Appliquées Département de chimie.

Saida le 24/02/2022

L'intéressée M. AYAT