Fascicule de Cours et des Exercices Corrigés de Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Dr-HDR. Karima OUSSADI
Docteur en Chimie et Physico-Chimie des Polymères
Maître de Conférences A
Université des Sciences et Technologie Mohamed BOUDIAF (USTO-MB) d'Oran
Faculté de Chimie
Département de Génie des Matériaux

Diplômée de l'Institut des Sciences exactes
(Actuellement : Département des Sciences Exactes et Appliquées)
de l'Université Es-Sénia d'Oran
(Actuellement : Université Ahmed Benbella Oran 1) en Algérie.
et De l'Université du Maine en France.

Avant-propos

Présentation de l'ouvrage

Ce manuscrit, intitulé : « Fascicule de cours et des exercices corrigés de Chimie et Physico-Chimie des Polymères » entre dans le cadre de ma spécialité en Chimie et Physico-Chimie des polymères, dans lequel je souhaite partager des connaissances acquises avec les étudiants. Il est aussi le fruit des années d'enseignement au sein du Département de Génie des Matériaux, option Génie des polymères, Faculté de Chimie, Université des Sciences et Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.

Cet ouvrage, à travers lequel j'ai traité une partie de la chimie des polymères, est destiné aux étudiants appelés à approfondir leurs connaissances dans le domaine de la chimie et physico-chimie des polymères. Tous les chapitres commencent par un rappel théorique succinct qui souligne les notions qui me semblent essentielles pour la résolution des exercices.

Structure de l'ouvrage

Cet ouvrage, de cent-quarante-six pages, est répertorié sur neuf chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la nomenclature des polymères. Le deuxième intitulé : Généralités sur les polymères. Il traite des notions générales, que tout étudiant voulant se spécialiser dans le domaine des polymères doit connaître. Le troisième et le quatrième chapitre traitent respectivement la polymérisation par étapes et la copolymérisation statistique par voie radicalaire. Les cinq chapitres qui en suivent élucident les notions de base de la physique des polymères.

Chaque chapitre est suivi d'une série d'exercices corrigés.

Les solutions sont le fruit d'un travail acharné et d'une profonde réflexion à des exercices posés sans solution dans la littérature dont j'ai cité les références.

Je tiens à remercier les Professeurs Monsieur Meghabar Rachid et Madame Aouinti Leila pour l'expertise de cet ouvrage.

Que l'étudiant, trouve ici la satisfaction et la gratitude ainsi que mon souhait le plus profond de réussite.

Table des matières

Chapitre I- Nomenclature des polymères 7
I- Introduction 9
II- Nomenclature basée sur l'origine 9
III- Nomenclature dérivée de la structure (non recommandée par l'IUPAC) 10
IV- Nomenclature basée sur la structure et recommandée par l'IUPAC 10
Exercice corrigé sur le Chapitre I- Nomenclature des polymères 12
Chapitre II- Généralités sur les polymères 15
I- Définitions 16
II- Classes des polymères 16
II-1. Les thermoplastiques 16
II-2. Les thermodurcissables 17
II-3. Les élastomères 17
II-4. Les bioplastiques 18
III-Types de polymérisation 18
III-1. Polymérisation en milieu précipitant et dispersion 18
III-2. Polymérisation en suspension ou en perles 18
III-3. Polymérisation en émulsion 19
III-4. Polymérisation en phase gazeuse 19
IV-Elaboration des matériaux polymères 19
IV-1. Caractères généraux des additifs 20
IV-1.1. Additifs améliorant les conditions de mise en œuvre 20
a) *Les stabilisants thermiques* 20
- *Les stabilisants primaires* 20
- *Les stabilisants secondaires* 20
b) Les lubrifiants 20
a- *Additifs pour modification des propriétés de surface* 21
IV-2. Les plastifiants 21
IV-3. Les charges 21
IV-5. Les émulsions 21
IV-4.1. Différents types d'émulsions 22
IV-5.2. Concentration d'une émulsion 22

IV-5.3. Stabilité des émulsions....23
V- Généralités concernant la polymérisabilité....23
VI- Calcul des masses molaires moyennes....24
Exercices corrigés sur le Chapitre II- Généralités sur les polymères 26
Chapitre III- Polymérisation par étapes, la Polycondensation....37
I- Introduction....38
II- Polymérisation par étapes de monomères bivalents (valence = 2)....39
II-1 Expressions des masses molaires $Mn\ et\ Mw$ en fonction degré d'avancement....40
III- Polymérisation par étapes de monomères de valence>2....41
III-1. Point de gel....41
IV- Cinétique de la polycondensation....42
IV-1. Cas d'une cinétique de polycondensation sans catalyseur....42
IV-2. Cas d'une cinétique de polycondensation avec catalyseur....43
IV-3. Cas d'une cinétique de polycondensation autocatalysée....44
IV-4. Considérations sur les équilibres....45
IV-4.1. Système fermé....45
IV-4.2. Système ouvert: c'est un système où des produits secondaires de la réaction sont éliminés. 46
V- Compétition entre cyclisation et polymérisation linéaire....47
VI- Techniques de polycondensation....48
VI-1. Polycondensation en masse....48
VI-2. Polycondensation interfaciale....49
Exercices corrigés sur le Chapitre III- Polymérisation par étapes, la Polycondensation 50
Chapitre IV- La copolymérisation statistique par voie radicalaire....74
I- Introduction....75
II- Composition du copolymère....75
III-Réactivité....78
III-1. Facteurs influençant la réactivité....78
b- *Influence de la résonnance*....78
c- *Effet stérique :* 78
IV- Variation de la composition du copolymère en fonction des valeurs de r_A et r_B 78
IV-1. Remarques préliminaires 78
IV-2. Différents types de copolymérisation....79

IV-2.a. Copolymérisation idéale 79
IV-2.b. Copolymérisation alternée 80
IV-2.c. Copolymérisation à bloc 80
Exercices corrigés sur le Chapitre IV La copolymérisation statistique par voie radicalaire 81
Chapitre V- Mélanges de polymères 84
I- Définition et intérêt du mélange de polymères 85
II- Classification des mélanges de polymères 85
III- Morphologie des mélanges de polymères 85
IV- Facteurs influençant la morphologie d'un mélange de polymères 86
V-Méthodes de préparation des mélanges de polymères 87
V-1. Le mélangeage à l'état fondu 87
V-2. Mélange en solution 87
VI-Méthodes de caractérisation de la miscibilité des mélanges de polymères 87
VII- Compatibilisation d'un mélanges de polymères 88
VII-1. Méthodes de compatibilisation 89
VII-1.1. Addition d'un copolymère 89
VII-1.2. Mélange de deux polymères fonctionnalisés 89
VII-2. Effet de compatibilisation 90
VIII- Thermodynamique des mélanges de polymères 90
Exercices corrigés sur le Chapitre V- Thermodynamique des mélanges de polymères 93
Chapitre VI-Propriétés thermodynamiques des polymères. 109
I- Introduction 110
II- La transition vitreuse 110
II-1. Facteurs influençant la T_g 110
III- Fusion des polymères semi-cristallins 111
III-1. Facteurs influençant la T_f 111
IV- Température de cristallisation des polymères cristallins 111
IV-1. Facteurs influençant la T_c 111
Exercices corrigés sur le Chapitre VI-Propriétés thermodynamiques des polymères 112
Chapitre VII-Description statistique d'une chaîne de polymère 115
I- Modèle de la chaîne idéale 116
I-1. Calcul de la distance d'une chaîne parfaitement linéaire à extrémités libres 116
I-2. Rayon de giration : 116

I-3. Chaîne à rotation libre....116
I-4. Chaîne à rotation gênée....117
I-5. Segment de Kuhn....117
II- Chaîne réelle....117
Exercices sur le ChapitreVII-Description statistique d'une chaîne de polymère 118
Chapitre VIII-Origine physique de l'élasticité caoutchoutique....122
I- Introduction....123
II- Origine physique de l'élasticité....123
III- Contrainte normale uniaxiale....125
III-1. Définitions....125
III-2. Loi de Hooke....125
III-3. Dilatation thermique....126
IV concept de contrainte de cisaillement....126
V- Compression uniforme....126
Exercices corrigés sur le Chapitre VIII-Origine physique de l'élasticité caoutchoutique 126
Chapitre IX- Mesures des masses molaires et méthodes physiques d'études des conformations et morphologies....131
I-Spectroscopie de masse appliquée aux polymères....131
III- application de la chromatographie d'exclusion stérique à l'étude des masses molaires 131
III-Diffusion de la lumière, diagramme de Zimm....132
Exercices corrigés sur le Chapitre IX-Mesures des masses molaires et méthodes physiques d'études des conformations et morphologies....135
Références bibliographiques....145

Chapitre I- Nomenclature des polymères

I- Introduction

Contrairement aux petites molécules, qui sont nommées par une nomenclature classique basée sur la structure chimique ; les systèmes de nomenclature concernant les polymères, utilisés se réfèrent soit à la structure du polymère, soit à son origine (c'est-à-dire, le(s) monomère(s) utilisé(s) dans sa synthèse), ou utilisent simplement des noms commerciaux.

II- Nomenclature basée sur l'origine

Représente la nomenclature la plus simple. Ce système s'applique principalement aux polymères préparés à partir d'un seul monomère, au nom du monomère, le préfixe poly est ajouté sans mettre d'espace ou de tiret.

Exemple : polyéthylène provenant de la polymérisation de l'éthylène.

Quand un monomère est formé de substituant, et donc le nom devient parfois compliqué, il se met entre parenthèses précédé du préfixe poly.

Exemple : poly(chlorure de vinyle) qui provient de la polymérisation du chlorure de vinyle.

Remarque :

- Dans certains cas l'omission des parenthèses ne pose pas de problèmes exemple on peut écrire poly(éthylène) comme on peut aussi écrire polyéthylène.
- Certains polymères comportent le nom d'un monomère qui n'existe pas.

Exemple : le poly(alcool vinylique) est en réalité préparé à partir de l'hydrolyse du poly(acétate de vinyle) (Figure I-1.).

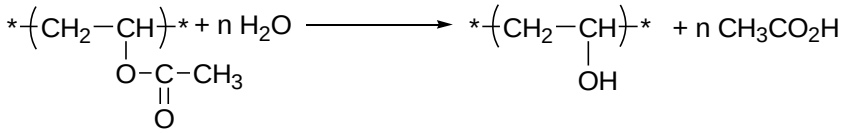


Figure I-1. Schéma représentatif de l'hydrolyse du poly(acétate de vinyle)

Les polycondensats obtenus à partir de réactifs uniques auront le nom du réactif dont ils sont issus précédé du mot poly (exercice 1, h)).

III- Nomenclature dérivée de la structure (non recommandée par l'IUPAC)

Pour les polycondensats, les plus courants obtenus à partir de deux monomères différents, il a été usage d'une nomenclature semi-systématique basée sur la structure, mais qui n'est pas reliée à l'IUPAC. Le nom du polymère est obtenu en faisant suivre le préfixe poly de parenthèses qui renferment du groupe structural attaché au composé parent. Ce dernier constitue un membre particulier d'une classe de polymères (un ester, un amide,….). Ainsi, le polymère préparé à partir de l'hexaméthylène diamine et l'acide sébacique est considéré comme étant un amide substitué dérivé de l'acide sébacique : le poly(hexaméthylène sébaçamide). Nous avons aussi l'exemple du poly(téréphtalate d'éthyle) préparé à partir l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique.

IV- Nomenclature basée sur la structure et recommandée par l'IUPAC

Ci-dessous sont résumées les règles de l'IUPAC les plus importantes concernant la nomenclature des polymères :

1- Le nom du polymère est constitué du préfixe poly suivie entre parenthèses ou crochets par le nom de l'unité de répétition. Ce dernier est obtenu à partir du nom de ses sous-unités. Les sous-unités sont définies comme les plus grandes parties pouvant recevoir un nom à partir des règles de l'IUPAC utilisées pour les petites molécules.

2- Le nom de l'unité de répétition est écrit à gauche en commençant par la sous-unité possédant l'ordre de priorité le plus grand et en se dirigeant vers la sous unité suivante par le chemin le plus cout.

3- L'ordre de priorité des sous-unités est le suivant :

Noyaux hétérocycliques > hétéroatomes ou sous-unités acycliques contenant des hétéroatomes > cycles carbonés > sous-unités acycliques ne contenant que du carbone les substituants n'affectent pas cet ordre de priorité.

4- L'ordre de priorité concernant les cycles est le suivant :

Cycle comportant un atome d'azote dans le cycle > cycle possédant un atome d'azote et un autre hétéroatome possédant un ordre de priorité aussi élevé que possible selon la règle cinq (5) ci-dessous > un système de cycles possédant la plus grand nombre ce cycles > un système de cycles possédant la plus grand cycle individuel > un système de cycle possédant la plus grande diversité d'hétéroatomes > un système cyclique comportant le plus grand nombre d'hétéroatomes possédant la plus grande priorité selon la règle 3. Lorsque deux sous-unités hétérocycliques ne diffèrent que par leur degré d'insaturation, la priorité croit avec le degré d'insaturation.

5- Les hétéroatomes ou les sous-unités contenant des hétéroatomes possèdent l'ordre suivant de priorité décroissant : O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Hg ; la priorité des autres hétéroatomes est déterminée d'après leurs positions dans le tableau périodique.

6- Pour les cycles carbonés, la priorité décroît de la manière suivante :

Système de cycles possédant le plus grand nombre de cycles > Système de cycles possédant le plus grand cycle au premier point de différence > Système de cycles

possédant le plus grand nombre d'atomes commun à tous les cycles > Système de cycles ayant le plus petit indice de position (qui désigne le premier point de différence dans la jonction de cycles) > Système de cycles possédant le plus grand nombre d'insaturations.

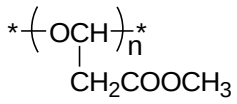
7- Tous les ordres de priorité présentés ci-dessus, peuvent être supplantés par obligation de minimiser le nombre de valences libres de l'unité de répétition

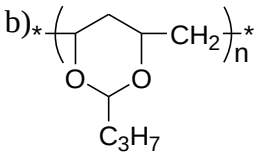
8- Chaque fois qu'il existe une possibilité de choix, les sous unités doivent être déterminées de sorte à minimiser l'indice de position des substituants.

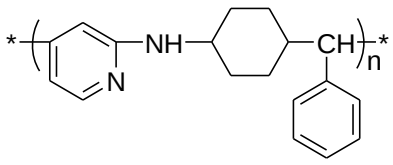
Exercice corrigé sur le Chapitre I- Nomenclature des polymères

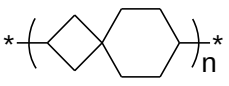
Exercice 1.

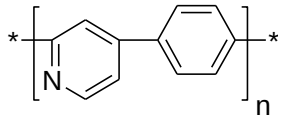
Donnez à chacun des polymères suivants le nom recommandé par l'IUPAC :

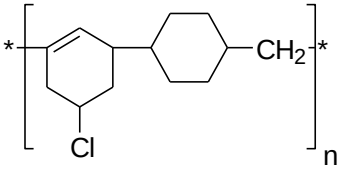
a) 

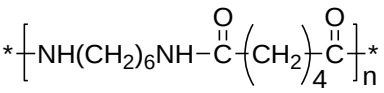
b) 

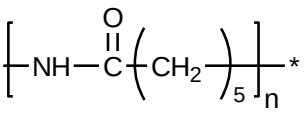
c) 

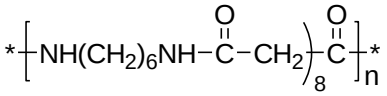
d) 

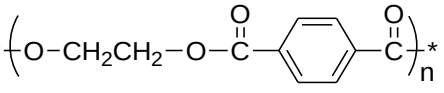
e) 

f) 

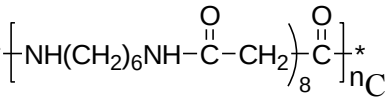
g) 

h) 

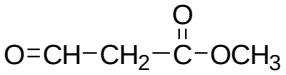
i) 

j) 

Réponse :

- Concernant le composé e), la priorité de l'hétérocycle sur le cycle carboné (règle 3) permet de définir le nom de son motif constitutionnel et ainsi donner le nom du polymère correspondant selon l'IUPAC : Poly(2,4-pyridinediyl-1,4-phénylène).
- La priorité aux sous-unités cycliques comportant un plus grand nombre d'insaturation (règle 4 et 6) de même que la priorité des sous-unités carbocycliques sur les sous-unités carbonées acycliques (règle 3) permet de déterminer l'unité de répétition et de donner au polymère le nom suivant : poly(5-chloro-1-cyclohexène-1,3-ylène-1,4-cyclohexylène-méthylène).
- i)  C'est un polyamide issu de la polycondensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide sébacique. Son nom dérive donc de sa structure, non recommandé par l'IUPAC. Il est considéré comme un amide substitué dérivé de l'acide sébacique et par conséquent est appelé : poly(hexaméthylène sébaçamide).
- Il en est de même pour les polymères g) et j) qui eux aussi sont issus de polycondensation à partir de deux monomères différents. Pour g) c'est un polyamide dérivant de l'aide adipique, on l'appellera donc : poly(hexaméthylène adipamide). Concernant le polymère j), c'est le résultat d'une polymérisation par étape entre l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique, donc le nom dérive de ce dernier, nous l'appellerons donc : poly(téréphtalate d'éthyle).

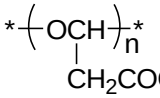
- Le polymère h) est un polycondensat obtenu par une autopolycondensation de l'acide -6 Aminocaproïque : $NH_2(CH_2)_6COOH$, donc le nom de poly(l'acide -6 Aminocaproïque) lui est attribué.
- a) : poly(3-oxo-propanoate de méthyle), le polymère prendra le nom du monomère dont il est obtenu précédé du suffixe poly.



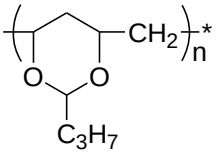
3-oxo-propanoate de méthyle

- b) : poly(2-propyl-(1,3)-dioxane-4,6-diyle méthylène).
- c) : poly(2,4-pyridinediyle amine 1,4-cyclohexylène-phénylméthylène).
- d) : poly(spiro[3,5]-nonane-2,7-ylène).

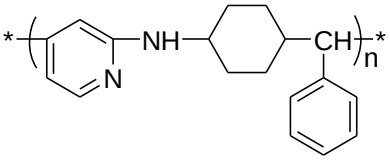
Récapitulation :

a) 

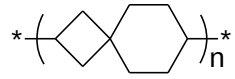
poly(3-oxo-propanoate de méthyle)

b) 

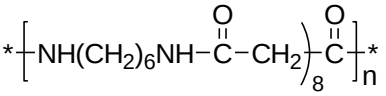
poly(2-propyl-(1,3)-dioxane-4,6-diyle méthylène).

c) 

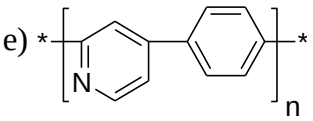
: poly(2,4-pyridinediyle amine 1,4-cyclohexylène-phénylméthylène)

d) 

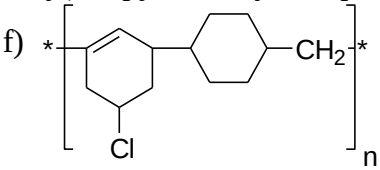
poly(spiro[3,5]-nonane-2,7-ylène).

i) 

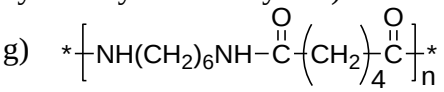
poly(hexaméthylène sébaçamide)

e) 

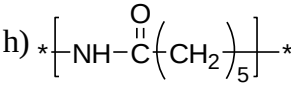
Poly(2,4-pyridinediyl-1,4-phénylène)

f) 

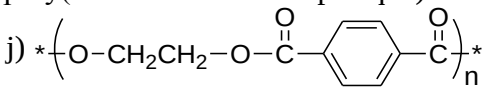
poly(5-chloro-1-cyclohexène-1,3-ylène-1,4-cyclohexylène-méthylène)

g) 

poly(hexaméthylène adipamide)

h) 

poly(l'acide -6 Aminocaproïque)

j) 

poly(téréphtalate d'éthyle)

Chapitre II- Généralités sur les polymères

I- Définitions

- ***Polymère :*** C'est une entité constituée de chaînes macromoléculaires ayant des masses molaires allant de mille à des millions de grammes par mole. Il peut être naturel ou synthétique. Il est obtenu par polymérisation.

- ***Polymérisation :*** C'est une réaction chimique se déroulant dans certaines conditions au laboratoire ou à l'usine conduisant à un polymère à partir d'un monomère.

- ***Monomère :*** C'est une entité chimique susceptible d'être polymérisée.

- ***Degré de polymérisation :*** C'est le nombre d'unités monomères constituant un polymère.

- ***Homopolymère :*** C'est un polymère formé à partir d'un même monomère.

- ***Copolymère :*** C'est un polymère formé à partir de deux ou plus de monomères différents, aboutissant ainsi à un polymère avec des unités répétitives différentes. Il existe différents types de copolymères :

Copolymères à blocs, linéaires : alternés, séquencés, statistique,…..

Copolymères bidimensionnels : greffée ou en étoile.

Copolymères tridimensionnels : réseau.

II- Classes des polymères

II-1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères qui, sous l'effet de la chaleur ramollissent et deviennent souples. On peut leur donner une forme qu'ils gardent en refroidissant. La transformation est réversible. Ils sont mis en œuvre sous l'effet de la chaleur et la pression. Ils sont transformés en profilés par extrusion-gonflage, extrusion-soufflage, injection, calandrage, thermoformage et rotomoulage.

II-2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui, sous l'effet de la température ramollissent et durcissent en refroidissant mais cette transformation est irréversible car on ne pourra plus les ramollir une fois la forme finale est prise. Contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables sont difficiles à transformer en profilés, il faut donc un apport en renforts en plus de la pression et la chaleur. Ils sont transformés en profilés par : moulage par compression, moulage entre plateaux chauffants, moulage en continu entre pelliculés, et moulage par pultrusion.

II-3. Les élastomères

Le terme élastomère est utilisé pour désigner de façon générale tous les caoutchoucs, des macromolécules naturelles ou synthétiques dotées d'élasticité caoutchoutique.

Avant d'être transformés en produits finis, les élastomères doivent être formulés.

1- Par moulage par injection et compression, dans ce cas la vulcanisation se fait en même temps que la mise en forme dans le moule.
2- Par extrusion : Dans ce procédé, la mise en forme se fait dans une extrudeuse, la vulcanisation a lieu dans un second temps et peut se faire par différentes techniques : ultra haute fréquence (HHF), bains de sel, lit fluidisé, autoclave….
3- Par calandrage à l'aide de calandres. La vulcanisation des feuilles (obtenues par calandrage) se fera en discontinu dans un autoclave ou en continu à l'aide d'une rotocuve.

Définition de la vulcanisation :

Opération consistant à relier entre elles les macromolécules d'un élastomère (de façon à empêcher que, par écoulement visqueux, ils ne prennent des déformations permanentes) en incorporant après cuisson un agent vulcanisant le plus souvent, le soufre.

II-4. Les bioplastiques

Les bioplastiques sont des polymères biodégradables, ils sont extraits de la biomasse animale ou végétale telle que la gélatine, glutène et cellulose ou issus d'un biomonomère tel que le polylactide. Ils sont transformés en profilés par extrusion-gonflage, injection-soufflage, et thermoformage.

III-Types de polymérisation

III-1. Polymérisation en milieu précipitant et dispersion

Dans la polymérisation en milieu précipitant, le polymère et l'amorceur sont solubles dans la phase continue mais pas dans le polymère, ce dernier précipite dans le milieu réactionnel. Dans la polymérisation en dispersion, la phase continue, généralement organique, contient le monomère, l'amorceur et un stabilisant. Le polymère formé, précipite dans la phase continue. Cette polymérisation concerne un procédé de formation du latex.

III-2. Polymérisation en suspension ou en perles

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant (phase continue le plus souvent l'eau). L'amorceur n'est soluble que dans le monomère. On ajoute un agent de suspension généralement un polymère hydrosoluble, en maintenant une agitation appropriée en fin de réaction. Les perles de polymères obtenues sont séparées et séchées. Ce procédé est industriellement utilisé pour la synthèse du polymère expansible et du PVC.

III-3. Polymérisation en émulsion

Bien qu'il semble voisin du précédent, ce procédé de polymérisation est différent. Le monomère insoluble dans le milieu dispersant (eau), est maintenu sous forme de d'émulsion micellaire grâce à un tensioactif et une agitation adaptée, le système d'amorçage est soluble dans l'eau mais pas dans le monomère. Un tensioactif est ajouté comme agent émulsifiant en fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules.

III-4. Polymérisation en phase gazeuse

Le monomère est introduit sous forme de gaz dans un catalyseur solide finement divisé ou poreux, la technique est celle du lit fluidisé où l'introduction du monomère au sein de la masse catalytique permet à la fois l'agitation du milieu (suspension) des particules de catalyseur dans le courent gazeux. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé tandis que le polymère est obtenu sous forme de poudre.

IV-Elaboration des matériaux polymères

Le polymère brut n'est généralement pas apte à être transformé en profilés sans avoir été préparé à cette opération. Il convient donc de lui incorporer des additifs. Cette opération est appelée formulation.

Le principe de la formulation consiste en l'incorporation de certaines substances au polymère brut afin de le préparer à la mise en œuvre. Ces substances peuvent être :

a) Des additifs : ils sont incorporés à faible quantité,
b) Charges : dont la quantité peut être supérieure à celle du polymère
c) Plastifiants : ajoutés avec des quantités variables.

Dans les trois cas, ces substances vont améliorer les propriétés du polymère sans affecter sa structure.

IV-1. Caractères généraux des additifs

Ils sont stables, résistants aux contraintes extérieures. Ils sont de faible tension de vapeur et non toxiques.

IV-1.1. Additifs améliorant les conditions de mise en œuvre

a) *Les stabilisants thermiques*:

On en distingue deux types :

- *Les stabilisants primaires*

Les anti-oxydants qui agissent directement contre la dégradation thermo-oxydante.

- *Les stabilisants secondaires*

Tels que ceux qui transforment les peroxydes formés en composés plus stables :

- Les agents chélatants ayant pour rôle de piéger les matériaux de transition provenant des résidus catalytiques,
- Les stabilisants pour polymères halogénés ayant pour fonction la neutralisation des acides formés.
- Les stabilisants synergiques.

b) Les lubrifiants

- Les lubrifiants externes : ont pour but d'abaisser les forces de friction ainsi de réduire l'usure des objets en contact avec le polymère et migrer spontanément à la surface des profilés au moment de la mise en forme.
- Les lubrifiants internes :sont incorporés pour faciliter l'écoulement de la matière.

a- *Additifs pour modification des propriétés de surface*

Dans le but d'accroître la rugosité, un tel effet est obtenu en introduisant dans le polymère de fines particules rigides ou caoutchouteuses. Cette opération est indispensable dans la fabrication des films d'emballage.

IV-2. Les plastifiants

Ils sont employés afin de d'abaisser la Tg.

IV-3. Les charges

On appelle charge, tout composé pulvérisant. Il améliore les caractéristiques mécaniques et thermodynamiques du matériau. Il existe deux catégories :

- Minérales : carbonate de calcium utilisé dans la fabrication du PVC, le verre minéral fibreux utilisé dans la fabrication des polyesters insaturés,
- Organiques : le noir de carbone et les dérivés cellulosiques.

IV-5. Les émulsions

Une émulsion est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles.

- Le liquide sous forme de gouttelettes : phase dispersée, discontinue ou interne,
- L'autre liquide, phase dispersante, continue ou externe.

On parlera de phase hydrophobe (phase organique huileuse) ou encore lipophile et d'une phase hydrophile (aqueuse).

La phase lipophile peut être symbolisée de trois façons :

L : lipophile ou H ; huile ou oil.

La phase hydrophile peut être aussi symbolisée de trois façons :

H : hydrophile ou E : eau ou w : water.

Remarque :

- Si la phase dispersée est la phase huileuse, l'émulsion est dite directe et on la note par : H/E,
- Si la phase huileuse est la phase dispersante on parlera d'émulsion inverse de type E/H.

En fonction du type d'émulsion, alimentaire, cosmétique, ou pharmaceutique, des substances sont ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer aux produits diverses propriétés telles que

Texture, goût, conservation,…. Ces substances sont appelées : émulsifiants.

Ce sont de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactants ou agents de surface. Bien que ces émulsions sont instables thermodynamiquement, elles présentent une stabilité dans le temps (stabilité cinétique).

IV-4.1. Différents types d'émulsions

a) Emulsion simple

Elles sont composées de phase externe, phase interne et d'un émulsifiant.

b) Emulsion multiple

Il s'agit d'émulsion d'une émulsion : dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante.

IV-5.2. Concentration d'une émulsion

$$\varphi = \frac{V_D}{V_D + V_C}$$

Avec :

Φ : fraction volumique de la phase dispersée,

V_D : volume de la phase dispersée,

V_C : volume de la phase dispersante.

Généralement, une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30%de l'ensemble du volume. En fonction de la concentration, saura le type de l'émulsion :

Si $\varphi < 2 \Rightarrow émulsion\ diluée$

Si $0{,}3 < \varphi < 0{,}74 \Rightarrow émulsion\ concentrée$

Si $\varphi > 0{,}74 \Rightarrow émulsion\ très\ concentrée$.

IV-5.3. Stabilité des émulsions

Leur stabilité est d'ordre cinétique. Les facteurs déstabilisants :

- Crémage et sédimentation dus à la différence de densité. Ces phénomènes sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer la phase dispersée dans la phase dispersante.
- Floculation : formation d'agglomérations générées par des forces d'attraction entre les gouttes (phase dispersée).
- Coalescence.

V- Généralités concernant la polymérisabilité

Les conditions thermodynamiques et cinétiques doivent être réunies pour qu'un monomère soit polymérisé. La polymérisation n'est possible que si la différence d'énergie libre ΔG entre le monomère et le polymère est négative. La réalisation

effective d'une polymérisation thermodynamiquement possible dépend de sa faisabilité cinétique.

Les caractéristiques thermodynamiques (ΔG, ΔH, et ΔS) d'une polymérisation sont très importantes dans la compréhension de la relation entre la structure d'un monomère et sa polémirisabilité. Dans une polymérisation ΔG, ΔH, et ΔS représentent respectivement, la différence d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie entre une mole de monomère et une mole d'unité répétitive dans le polymère. Les propriétés thermodynamiques d'une polymérisation se rapprochent à l'étape de propagation, puisqu'une polymérisation est constituée d'actes isolés d'amorçage et de terminaison pour un grand nombre d'étapes de propagation. La polymérisation en chaîne des alcènes est exothermiques et exoentropique. L'exothermicité de la polymérisation provient transformation des liaisons π du monomère en liaisons dans σ le polymère. La thermodynamique est globalement favorable à la polymérisation des doubles liaisons carbone-carbone car, bien que l'aisance avec laquelle un monomère se polymérise dépende de ses substituants, ΔG est toujours négative. La faisabilité cinétique varie considérablement d'un monomère à un autre, selon que l'on utilise un amorçage de type radicalaire, anionique ou cationique.

VI- Calcul des masses molaires moyennes

Dans les polymères, nous parlons de masses molaires moyennes car un polymère est constitué de macromolécules et chaque macromolécule possède sa masse molaire et donc la moyenne des masses de toutes les macromolécules le constituant, nous donnera sa masse moyenne.

- ***Calcul de la masse moyenne en nombre : $\overline{M_n}$***

$$\overline{M_n} = \overline{DP_n} \,.\, M_0$$

$\overline{DP_n}$: *c'est le degré de polymérisation moyen en nombre*

M_0 *est la masse de l'unité répétitive*

$$\overline{DP_n} = \sum x_i \,.\, P_i$$

$\overline{DP_n} = \frac{N_0}{N_t}$ (avec N_0 : nombre initial de moles de monomères et N_t : nombre de moles de macromolécules présentes au temps t)

$$\overline{M_n} = \sum x_i \,.\, M_i$$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i \,.\, M_i}{\sum n_i}$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i}$$

- ***Calcul de la masse moyenne en nombre :*** $\overline{M_w}$

$$\overline{M_w} = \overline{DP_w} \,.\, M_0$$

$$\overline{M_w} = \sum w_i \,.\, M_i$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum n_i \,.\, M_i^2}{\sum n_i \,.\, M_i}$$

Avec :

DP_i : C'est le degré de polymérisation d'une chaîne macromoléculaire,

n_i : C'est le nombre de chaîne macromoléculaires constituants le polymère,

N_0 : nombre de moles de monomère de départ,

N_t : nombre de macromolécules formées au temps t,

x : fraction molaire,

w : fraction massique,

M_i : masse de macromolécule constituant le polymère.

- ***Indice de polymolécularité ou indice de polydispersité :***

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}}$$

Pour I = 1 : polymère idéal : la longueur des chaînes macromoléculaires est la même.

Exercices corrigés sur le Chapitre II- Généralités sur les polymères

Exercice 1.

Le polyéthylène (PE) est obtenu à partir de l'éthylène C_2H_4. Sachant que $\overline{(Mn)}$ du (PE) vaut 5600 g/mol.

Calculer son degré de polymérisation moyen en nombre.

Réponse :

$$\overline{DP_n} = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_0} = \frac{5600}{28} = 200.$$

Exercice 2. Un polymère est fractionné en cinq fractions uniformes caractérisées par leurs fractions en masse wi et leurs masses molaires Mi.

Fraction en masse (wi)	Masse molaire (g/mol)
0,11	530 000
0,22	290 000
0,31	180 000
0,24	75 000
0,12	30 000

1-Calculer la masse molaire moyenne en nombre. 2- Calculer la masse molaire moyenne en masse. 3-Calculer l'indice de polydispersité.

Réponse :

1. Calcul de la masse molaire moyenne en nombre :

Dans l'exercice sont données les fractions en masse donc sans tarder, nous appliquons la relation donnant la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la fraction en masse :

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i}$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} + \frac{w_3}{M_3} + \frac{w_4}{M_4} + \frac{w_5}{M_5}$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \frac{0{,}11}{530000} + \frac{0{,}22}{290000} + \frac{0{,}31}{180000} + \frac{0{,}24}{75000} + \frac{0{,}12}{30000}.$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = 9{,}88839 \times 10^{-6}\, mol/g.$$

$$\overline{M_n} = 101128{,}7 g/mol.$$

2- calcul de la masse moyenne en masse :

Application directe de la formule :

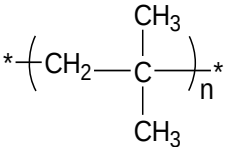
$$\overline{M_w} = \sum w_i M_i = (0{,}11\times530000) + (0{,}22\times290000) + (0{,}31\times180000) +$$

$$(0{,}24\times75000) + (0{,}12\times30000) = 199500 \text{ g/mol.}$$

3- calcul de l'indice de polydispersité I_p:

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{199500}{101128{,}7} = 1{,}97.$$

Exercice 3.

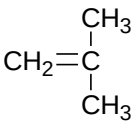
Le polyisobutylène  est obtenu par polymérisation du méthylpropène.

1- Ecrire la formule du monomère.

2- Déterminer le degré de polymérisation du polyisobutylène de $\overline{(Mn)}$ = 100000 g/mol.

Réponse :

1. Formule du monomère :



C'est une molécule polymérisable (susceptible d'être polymérisée) par le biais de la double liaison, polymérisée par une polymérisation radicalaire (paragraphe V- Généralités concernant la polymérisabilité).

3- Calcul du degré de polymérisation :

$$\overline{DP_n} = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_0} = \frac{100000}{56} = 1785{,}7 \approx 1786.$$

Exercice 4.

1- Etablir la relation entre la fraction en masse et la fraction en nombre.

2- Calculer la masse molaire moyenne en nombre en fonction des fractions en masse.

3- Calculer la masse molaire moyenne en masse en fonction des fractions en nombre.

Réponse :

1- Afin d'établir une relation entre une fraction massique et une fraction en nombre, on commence d'abord par donner l'expression de la fraction en masse :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i . M_i}{\sum n_i . M_i}$$

En multipliant et divisant par $\sum n_i$ on aura :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} M_i \frac{\sum n_i}{\sum n_i . M_i} = x_i M_i \frac{\sum n_i}{\sum n_i . M_i}$$

Or :

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

Ainsi :

$$w_i = x_i M_i \frac{1}{\overline{M}_n}$$

2- Calcul de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la fraction massique

On commence par donner l'expression de la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i . M_i}{\sum n_i}$$

Prenant l'inverse de cette expression :

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i . M_i} = \frac{\sum n_i}{m} = \sum \frac{n_i}{m} = \sum \frac{n_i . M_i}{m . M_i} = \sum \frac{m_i}{m . M_i} = \sum \frac{w_i}{M_i}$$

3- Calcul de la masse molaire moyenne en masse en fonction de la fraction molaire :

On sait que $\overline{M_w} = \sum w_i . M_i$

Et que d'après la réponse à la question 1 :

$$w_i = x_i . M_i \frac{1}{\overline{M}_n}$$

Alors :

$$\overline{M_w} = \sum x_i . M_i \frac{1}{\overline{M}_n} M_i = \frac{1}{\overline{M}_n} \sum x_i . M_i^2$$

Exercice 5.

Un polymère est fractionné en cinq fractions uniformes caractérisées par leurs masses et leurs masses molaires.

Masse (g)	Masse molaire (g/mol)
5	20 000
10	100 000
15	200 000
20	400 000
50	200 0000

Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que l'indice de polydispersité.

Réponse :

Afin de calculer les masses molaires moyennes en poids et en nombre, nous avons besoin tout d'abord de calculer les fractions massiques d'après les données de l'exercice.

- Calcul des fractions massiques (w_i)et molaires (x_i) par les deux relations suivantes:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Masse (g)	Masse molaire (g/mol)	w_i
5	20 000	0,05
10	100 000	0,1
15	200 000	0,15
20	400 000	0,2
50	200 0000	0,5

Ainsi

$$\overline{M_w} = \sum w_i M_i$$

$$\overline{M_w} = (0{,}05 \times 20000) + (0{,}1 \times 100000) + (0{,}15 \times 200000) + (0{,}2 \times 400000) + (0{,}5 \times 2000000)$$

$$\overline{M_w} = 1121000\ g/mol$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i} = \frac{0{,}05}{20000} + \frac{0{,}1}{100000} + \frac{0{,}15}{200000} + \frac{0{,}2}{400000} + \frac{0{,}5}{2000000}$$

$$= 5.10^{-6} mol/g$$

$$\overline{M_n} = 200000\ g/mol.$$

On en déduit ainsi l'indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{1121000}{200000} = 5{,}6$$

Exercice 6.

Un polymère est fractionné en trois fractions uniformes caractérisées par leurs fractions en masse wi et leurs masses molaires Mi.

Fraction en masse (wi) (%)	Masse Mi (g/mol)
70	400
20	500
10	600

Calculer la masse molaire moyenne en nombre et la masse molaire moyenne en masse, ainsi que l'indice de polydispersité de ce polymère.

Réponse :

Calcul de la masse molaire moyenne en nombre :

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i} = \frac{0,7}{400} + \frac{0,2}{500} + \frac{0,1}{600} = 2,3166 \times 10^{-3} mol/g$$

$$\overline{M_n} = 431,65\ g/mol.$$

Calcul de $\overline{M_w}$

$$\overline{M_w} = \sum w_i . M_i$$

$$\overline{M_w} = (0,7 \times 400) + (0,2 \times 500) + (0,1 \times 600) = 440\ g/mol$$

On en déduit ainsi l'indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{440}{431,650} = 1,019$$

Exercice 7.

Un polymère est fractionné en cinq. On admet que chaque fraction est formée de macromolécules. On donne les masses molaires de chaque macromolécule : 5000 g/mol ; 10 000 g/mol ; 25 000 g/mol ; 50 000 g/mol et 100 000 g/mol.

Calculer $\overline{(Mn)}$ et $\overline{(Mw)}$ dans les deux cas suivants :

a) Il y a le même nombre de macromolécules dans chaque fraction.

b) Il y a la même masse de produit dans chaque fraction.

Réponse :

a) Calcul de $\overline{(Mn)}$ et $\overline{(Mw)}$ dans le cas équimolaire :

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n_5 = n$$

Donc :

$$x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = \frac{n}{5n} = 0,2$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i . M_i} = \frac{n . M_i}{n \sum M_i} = \frac{M_i}{\sum M_i}$$

$$\sum M_i = 190000 \text{ g/mol}$$

$w_1 = 0{,}02630$; $w_2 = 0{,}05260$; $w_3 = 0{,}1310$; $w_4 = 0{,}2630$; $w_5 = 0{,}5260$

$$\overline{M_n} = \sum x_i M_i = 0{,}2 \times (5000 + 10000 + 25000 + 50000 + 100000)$$

$$= 38000\ g/mol$$

$\overline{M_w} = \sum w_i M_i = (0{,}02630 \times 5000) + (0{,}05260 \times 10000) + (0{,}131 \times 25000) + (0{,}263 \times 50000) + (0{,}526 \times 100000)$

$$\overline{M_w} = 69682{,}5\ g/mol$$

b) Calcul de $\overline{(Mn)}$ et $\overline{(Mw)}$ dans le cas équipondéral

$$m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m_5 = m$$

Donc :

$$w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = w_5 = \frac{m}{5m} = 0{,}2$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{m_i/M_i}{\sum m_i/M_i} = \frac{m_i/M_i}{m_i \sum 1/M_i} = \frac{1/M_i}{\sum 1/M_i}$$

$$\sum 1/M_i = 3{,}7\times10^{-4} \text{ mol/g}$$

$x_1 = 0{,}54$; $x_2 = 0{,}27$; $x_3 = 0{,}108$; $x_4 = 0{,}054$; $x_5 = 0{,}027$

$$\overline{M_w} = \sum w_i M_i = 0{,}2 \times (5000 + 10000 + 25000 + 50000 + 100000)$$

$$= 38000\ g/mol$$

$\overline{M_n} = \sum x_i M_i = (0{,}54 \times 5000) + (0{,}27 \times 10000) + (0{,}108 \times 25000) + (0{,}054 \times 50000) + (0{,}027 \times 100000)$

$$\overline{M_n} = 13500\ g/mol$$

Ou bien, nous pouvions tout simplement utiliser l'expression :

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i} = w_i \sum \frac{1}{M_i} = 0{,}2 \times 3{,}7\text{x}10^{-4} = 7{,}4 \times 10^{-5} mol/g$$

$$\overline{M_n} = 13513{,}5\ g/mol$$

Exercice 8.

On considère un polymère constitué de macromolécules (Figure II-1.) dont l'unité de répétition a pour masse molaire 100 g/mol.

1- Calculer les fractions molaires et massiques des espèces.

2- Calculer les masses molaires moyenne en nombre et en masse ainsi que l'indice de polydispercité.

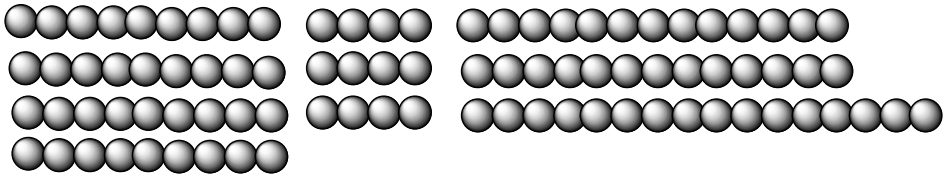


Figure II-1. Représentation schématique des macromolécules

Réponse :

D'après le schéma représentatif des macromolécules constituant le polymère nous pouvons constater qu'il est constitué de quatre types de macromolécules ayant des longueurs différentes. Une espèce contient neuf unités répétitives et qui sont au nombre de 4, une seule contient seize unités ainsi que deux autres espèces quatre et deux unités et qui sont au nombre de trois et deux respectivement. Cette constatation est récapitulée dans le tableau suivant :

Tableau récapitulatif

Espèce	Nombre de moles	Masse molaire d'une macromolécule (g/mol)
1	4	900
2	1	1600
3	3	400
4	2	1300

- Calcul des fractions molaires connaissant le nombre de moles :

$$x_1 = \frac{4}{10} = 0{,}4;\ x_2 = \frac{1}{10} = 0{,}1;\ x_3 = \frac{3}{10} = 0{,}3;\ x_4 = \frac{2}{10} = 0{,}2$$

- Calcul des fractions massiques :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i . M_i}{\sum n_i . M_i}$$

Avec : $\sum n_i M_i = (4 \times 900) + ((1600 + 3) \times 400) + (2 \times 1300) = 9000\ g$

Ainsi :

$$w_1 = \frac{4 \times 900}{9000} = 0{,}4;\ w_2 = \frac{1600}{9000} = 0{,}178;\ w_3 = \frac{3 \times 400}{9000} = 0{,}133;$$

$$w_5 = \frac{2 \times 1300}{9000} = 0{,}289$$

- Calcul de la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M_n} = \sum x_i M_i = (0{,}4 \times 900) + (0{,}1 \times 1600) + (0{,}3 \times 400) + (0{,}2 \times 1300)$$

$$= 900\ g/mol$$

- Calcul de la masse moyenne en masse :

$$\overline{M_w} = \sum w_i M_i$$

$$= (0{,}4 \times 900) + (0{,}178 \times 1600) + (0{,}133 \times 400) + (0{,}289 \times 1300) = 1073{,}7\ g/mol$$

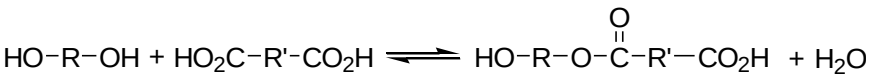
- Calcul de l'indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{1073{,}7}{900} = 1{,}19.$$

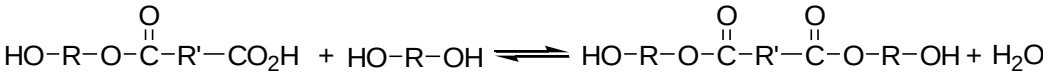
Chapitre III- Polymérisation par étapes, la Polycondensation

I- Introduction

La polycondensation est un processus réactionnel faisant interagir des monomères dotés de groupes fonctionnels pour les unir par des liaisons de covalence en formant de nouvelles fonctions c'est une succession d'addition et d'élimination. La polycondensation est appelée polymérisation par étapes car c'est un processus qui permet d'aboutir au polymère après plusieurs étapes. Prenons l'exemple de la synthèse d'un polyester à partir d'un diol et d'un diacide. La première étape est constituée par la réaction d'un monomère diacide sur un monomère diol, résultant un dimère :

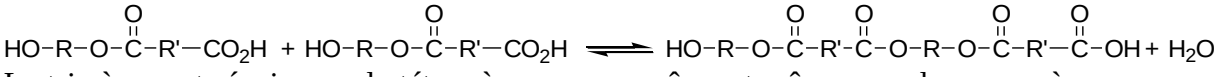


Ce dimère donne naissance à un trimère, soit par réaction le monomère diol,



Soit avec le monomère diacide,

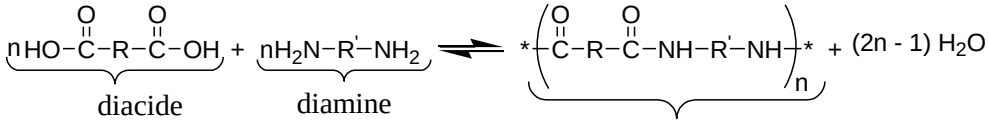
Le dimère peut également réagir sur lui-même pour former un tétramère,



Le trimère peut réagir avec le tétramère, sur eux même et même avec le monomère et le dimère. La polymérisation se produit ainsi par étapes, de sorte que la masse molaire du polymère augmente de manière continue avec le temps.

Il existe deux catégories de polycondensation suivant le type de monomère utilisé. La première fait intervenir deux monomères bifonctionnels et ou polyfonctionnels différents où chaque monomère contient un seul type de fonction.

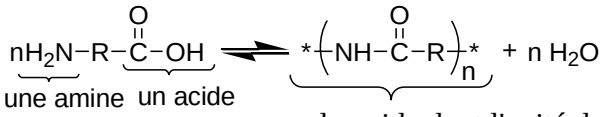
Exemple :



polyamide, dont l'unité de répétition doit contenir deux fonctions amide et les mêmes chaînes principales de départ: R et R'.

La seconde catégorie fait intervenir un monomère unique qui contient deux types de fonction, on parlera donc d'une autopolycondensation.

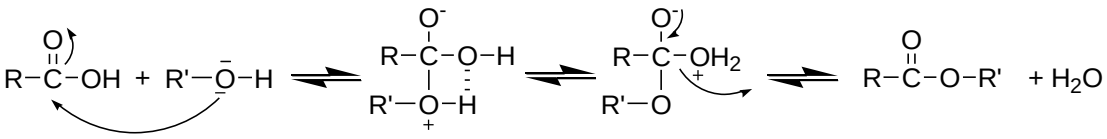
Exemple :



polyamide dont l'unité de répétition doit contenir une fonction amide et la même chaîne principale de départ: R.

La plupart des réactions de polymérisation par étapes font appel à une attaque nucléophile du doublet libre de l'azote ou de l'oxygène sur un carbone électrophile d'une fonction carboxylique.

Le doublet libre d'un atome tel que l'oxygène, l'azote,… attaque le carbone électrophile d'une fonction acide comme le montre le schéma ci-dessous :



Remarque :

Afin d'arrêter une polymérisation par étapes, on ajoute un agent bloquant telle que une molécule monofonctionnelle.

II- Polymérisation par étapes de monomères bivalents (valence = 2)

- Conditions stœchiométriques (rapport molaire = 1) : sachant que

$$\overline{DP_n} = \frac{N_0}{N_t}$$

$$et\ p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

p est appelé taux de conversion ou degré d'avancement.

Il représente le nombre de moles de fonctions réactives ayant réagi (N_0-N_t) par rapport au nombre de moles de fonctions réactives de départ N_0.

N_t : représente le nombre de moles de fonctions réactives présentes au temps t, n'ayant pas réagi.

Il vient donc que :

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

- Conditions non stœchiométriques (rapport molaire, r≠1.)

  Avec :

$$r = \frac{nombre\ de\ moles\ de\ fonctions\ réactives\ par\ défaut}{nombre\ de\ moles\ de\ fonctions\ réactives\ en\ excès}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{1+r}{1+r-2p}$$

II-1 Expressions des masses molaires $\overline{M_n}\ et\ \overline{M_w}$ en fonction degré d'avancement

- Dans les conditions stœchiométriques :

$$\bar{M}_n = M_0\left(\frac{1}{1-p}\right)$$

$$\bar{M}_w = M_0\left(\frac{1+p}{1-p}\right)$$

$$I_p = 1+p$$

- Dans les conditions non stœchiométriques :

$$\bar{M}_n = \frac{M_{0x}+M_{0y}}{2}\left(\frac{1}{1-p}\right)$$

$$\bar{M}_w = \frac{M_{0x} + M_{0y}}{2}\left(\frac{1+p}{1-p}\right)$$

$$I_p = 1 + p$$

III- Polymérisation par étapes de monomères de valence>2

La valence moyenne est définit par la relation :

$$\bar{\vartheta} = \frac{\sum n_i \,.\, \vartheta_i}{\sum n_i}$$

ϑ_i: *valence individuelle de chaque macromolécule constituant le polymère*

Dans ce cas-là, le taux d'avancement est définit par la relation :

$$p = \frac{2\,(N_0 - N_t)}{N_0\,\bar{\vartheta}}$$

En exprimant le degré de polymérisation moyen en nombre en fonction du degré d'avancement, il vient que :

$$\overline{DP_n} = \frac{2}{2 - p\bar{\vartheta}}$$

III-1. Point de gel

Carothers a établi une relation entre le degré d'avancement de la réaction au point de gel et la fonctionnalité moyenne du système de polycondensation. Le point de gel est atteint quand le degré de polymérisation moyen en nombre tend vers l'infini. Ainsi, l'avancement critique de la réaction au point de gel p_c est donné par la relation :

$$p = \frac{2}{\bar{\vartheta}}.$$

Le point de gel est défini comme étant le moment où le milieu réactionnel perd sa fluidité. Il correspond à la formation d'un réseau infini dans lequel les molécules sont réticulées les unes aux autres pour former une molécule macroscopique. Le gel est

insoluble dans toutes les conditions qui ne provoquent pas la dégradation du polymère. La fraction non gélifiée du polymère reste soluble dans le solvant et est appelée s*ol*.

IV- Cinétique de la polycondensation

Cette étude consiste en l'évolution du $\overline{DP}_n$ en fonction du temps de la polycondensation. Trois cas sont à considérer dans les conditions stœchiométriques :

IV-1. Cas d'une cinétique de polycondensation sans catalyseur

Soient deux réactifs bivalents X-A-X et Y-B-Y, X et Y étant deux fonctions réactives antagonistes.

La vitesse de disparition des fonctions X et Y s'écrit :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X][Y] = -\frac{d[Y]}{dt}$$

Et comme $[X] = [Y]$ conditions stœchiométriques, on peut écrire :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X]^2$$

$$-\frac{d[X]}{[X]^2} = kdt$$

$$\int_{[X]_0}^{[X]_t} -\frac{d[X]}{[X]^2} = \int_{t_0}^{t} kdt \Leftrightarrow \frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = kt \ (1)$$

Sachant que

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0}$$

$$p[X]_0 = [X]_0 - [X]_t$$

$$[X]_t = [X]_0(1-p)(2)$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura :

$$\frac{1}{[X]_0(1-p)} - \frac{1}{[X]_0} = kt$$

En multipliant par $[X]_0$, on en déduit :

$$\frac{1}{1-p} = [X]_0 kt + 1$$

Ainsi le degré de polymérisation moyen en nombre s'exprime en fonction du temps par la relation ::

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

$$sachant\ que\ \overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

IV-2. Cas d'une cinétique de polycondensation avec catalyseur

La vitesse de disparition des fonctions X et Y s'écrit :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X][Y][cat] = -\frac{d[Y]}{dt}$$

Et comme $[X] = [Y]$ conditions stœchiométriques et $[cat]$ est constante on peut écrire :

$$-\frac{d[X]}{dt} = K[X]^2$$

$$K = k[cat]$$

$$-\frac{d[X]}{[X]^2} = Kdt$$

$$\int_{[X]_0}^{[X]_t} -\frac{d[X]}{[X]^2} = \int_{t_0}^{t} Kdt \Leftrightarrow \frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = Kt \quad (1)$$

Sachant que

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0}$$

$$p[X]_0 = [X]_0 - [X]_t$$

$$[X]_t = [X]_0(1-p)(2)$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura :

$$\frac{1}{[X]_0(1-p)} - \frac{1}{[X]_0} = Kt$$

En multipliant par $[X]_0$, on en déduit :

$$\frac{1}{1-p} = [X]_0 Kt + 1$$

En remplaçant K par son expression, on aura :

$$\frac{1}{1-p} = [X]_0[cat]kt + 1$$

Ainsi le degré de polymérisation moyen en nombre s'exprime en fonction du temps par la relation :

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

$$sachant\ que\ \overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

IV-3. Cas d'une cinétique de polycondensation autocatalysée

Dans ce cas, l'un des réactifs jouera le rôle d'un catalyseur, soit le réactif X-A-X.

La vitesse de disparition des fonctions X et Y s'écrit :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X][X][Y] = -\frac{d[Y]}{dt}$$

Et comme $[X] = [Y]$ conditions stœchiométriques, on peut écrire :

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X]^3$$

$$-\frac{d[X]}{[X]^3} = kdt$$

$$\int_{[X]_0}^{[X]_t} -\frac{d[X]}{[X]^3} = \int_{t_0}^{t} kdt \Leftrightarrow \frac{1}{2[X]_t^2} - \frac{1}{2[X]_0^2} = kt \ (1)$$

Sachant que

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0}$$

$$p[X]_0 = [X]_0 - [X]_t$$

$$[X]_t = [X]_0(1-p)(2)$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura :

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

En multipliant par $[X]_0^2$, on en déduit :

$$\left(\frac{1}{1-p}\right)^2 = 2[X]_0^2 kt + 1$$

Ainsi le degré de polymérisation moyen en nombre s'exprime en fonction du temps par la relation :

$$\overline{(DP_n)}^2 = 2[X]_0{}^2 \, kt + 1$$

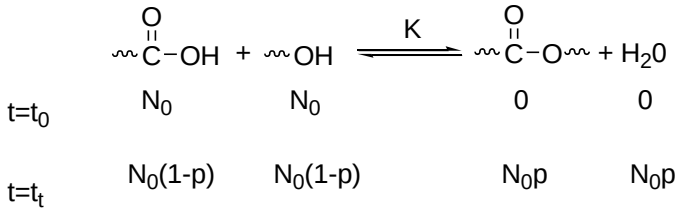
$$sachant\ que\ \overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

IV-4. Considérations sur les équilibres

IV-4.1. Système fermé

C'est un système où aucun des produits (secondaire de la réaction n'est éliminé. Aucune mesure n'est prise pour déplacer l'équilibre vers la formation du polymère. Dans ce cas la concentration en eau sera prise en considération.

Afin de mieux expliquer nous prendrons l'exemple d'une polyestérification :



$$K = \frac{\left[\begin{matrix}O\\ \|\\ \sim C-O\sim\end{matrix}\right][H_2O]}{\left[\begin{matrix}O\\ \|\\ \sim C-OH\end{matrix}\right][\sim OH]} = \frac{N_0^2 p^2}{N_0^2(1-p)^2} = \frac{p^2}{(1-p)^2}$$

$$\frac{p}{1-p} = \sqrt{K}$$

$$p = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

Or :

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

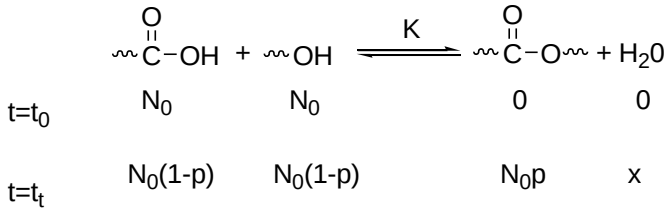
Alors

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1-\frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}} = 1+\sqrt{K}$$

IV-4.2. Système ouvert: c'est un système où des produits secondaires de la réaction sont éliminés.

En éliminant les produits secondaires tels que l'eau on favorisera le déplacement de l'équilibre vers la formation de polymère de masse élevée et donc diminuer la concentration en petites molécules.

En reprenant l'exemple cité en haut, nous aurons :



x étant la quantité d'eau résiduelle.

$$K = \frac{\left[\text{C(=O)–O}\right][H_2O]}{\left[\text{C(=O)–OH}\right][\text{OH}]} = \frac{N_0 p x}{N_0^2(1-p)^2} = \frac{px}{N_0(1-p)^2}$$

$$K = \frac{px}{N_0}\left(\frac{1}{1-p}\right)^2$$

Or :

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{DP_n}^{\,2} = \frac{K\,N_0}{[H_2O]}$$

V- Compétition entre cyclisation et polymérisation linéaire

Lors d'une polycondensation ou d'une auto-polycondensation la formation d'éventuels cycles est envisageable. Afin d'expliquer ce phénomène, deux principales considérations sont à prendre en compte.

Des considérations thermodynamiques et cinétiques sont prises conjointement en considération afin de prendre en compte certaines mesures afin d'éviter la cyclisation au cours d'une polycondensation. D'un point de vu thermodynamique, la stabilité d'un cycle décroît quand sa tension augmente. Elle est très élevée dans les cycles à trois et quatre membres, décroît fortement pour les cycles à cinq, six et sept membres, croît pour les cycles de huit à onze membres puis décroît pour des cycles

plus grands. Du point de vu cinétique, la réaction de cyclisation dépend de la probabilité pour deux groupes fonctionnels situés aux extrémités des molécules, de pouvoir s'approcher l'un sur l'autre. Si c'est le contraire qui se passe, c'est-à-dire si la probabilité pour que deux groupes fonctionnels se rapprochent diminue, alors la probabilité de formation d'un cycle décroît. On parlera d'une entropie d'activation de plus en plus défavorable.

Afin de remédier au problème de la cyclisation au cours d'une polycondensation il faut donc éviter l'auto-polycondensation sauf à partir d'un réactif qui ne donne pas des cycles à cinq, six et sept membres. La cyclisation reste limitée lors de la formation d'un dimère à partir d'un système A-R-A + B-R'-B si on évite des réactifs possédant des groupes R et R' pouvant donner des cycles à cinq, six et sept. Une autre manière d'éviter la cyclisation au cours d'une polycondensation est de la réaliser en présence de concentrations très élevée de réactifs.

VI- Techniques de polycondensation

VI-1. Polycondensation en masse

On l'appelle aussi bain fondu, ou polycondensation en fusion. Dans le cas où les monomères initiaux sont stables aux températures de fusion, on effectue la polycondensation à des températures comprises entre 120 et 180°C. pour diminuer la probabilité des réactions secondaires telles que l'oxydation, on fait passer le processus à l'atmosphère du gaz inerte et on termine la réaction sous vide afin de dégager complètement les produits secondaires.

VI-2. Polycondensation interfaciale

C'est un procédé réalisé à des températures comprises entre 0 et 50°C. La polycondensation est effectuée à l'interface de deux solutions non miscibles, contenant chacune un des deux réactif. On parlera d'un système biphasiques. La réaction est réalisée avec ou sans agitation. Les réactifs diffusent à l'interface où se déroulera la réaction.

L'exemple le plus cité est le polyamide obtenu par la polycondensation du chlorure de diacide et d'une diamine :

- La phase aqueuse est constituée d'eau, d'une diamine et d'une base minérale, généralement la soude afin de neutraliser l'acide chlorhydrique qui est sous-produit formé de la réaction,
- -La phase organique est constituée du chlorure de diacide et d'un solvant organique.

Le choix du solvant organique est très important pour le contrôle de la masse molaire du polymère. Il est recommander d'utiliser un solvant qui provoque le gonflement du polymère à précipiter afin de d'augmenter au maximum la diffusion des réactifs jusqu'au site réactionnel.

Les réactions réalisées par le processus de la polycondensation interfaciale, ont l'avantage d'être rapides et aboutissent à des masses molaires très élevée. Cependant ce procédé présente aussi des inconvénients tels que le coût élevé des chlorures de diacide.

Exercices corrigés sur le Chapitre III- Polymérisation par étapes, la Polycondensation

Exercice 1.

Soit la polymérisation de 0,02 mole d'acide téréphtalique avec un diol dans les conditions stœchiométriques. Le tableau ci-après rapporte la conversion des fonctions alcool.

Temps (min)	60	120	180	240	300	420
Conversion	80,7	89,5	92,5	93,9	95,4	96,5

1- Etablir la relation entre la conversion et la concentration initiale en fonctions alcool $[OH]_0$.

2- En déduire la constante de vitesse et préciser son unité.

3- Etablir la relation entre de degré de polymérisation moyen en nombre et le temps de réaction.

4- Donnez l'expression de la vitesse de polymérisation lorsqu'on emploie des quantités non stœchiométriques de ces deux réactifs.

Réponse :

1- Etablissement de la relation entre la conversion et la concentration initiale en fonctions alcool $[OH]_0$.

La vitesse de disparition des fonctions acide et alcool s'écrit :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k[OH][CO_2H] = -\frac{d[CO_2H]}{dt}$$

Et comme $[OH] = [CO_2H]$ conditions stœchiométriques, on peut écrire :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k[OH]^2$$

$$-\frac{d[OH]}{[OH]^2} = kdt$$

$$\int_{[OH]_0}^{[OH]_t} -\frac{d[OH]}{[OH]^2} = \int_{t_0}^{t} kdt \Leftrightarrow \frac{1}{[OH]_t} - \frac{1}{[OH]_0} = kt \ (1)$$

Sachant que

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{[OH]_0 - [OH]_t}{[OH]_0}$$

$$p[OH]_0 = [XOH]_0 - [OH]_t$$

$$[OH]_t = [OH]_0(1-p)(2)$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura :

$$\frac{1}{[OH]_0(1-p)} - \frac{1}{[OH]_0} = kt$$

2- Déduction de la constante de vitesse et la précision de son unité.

A partir de la relation :

$$\frac{1}{[OH]_0(1-p)} - \frac{1}{[OH]_0} = kt$$

Nous pouvons écrire en multipliant par $[OH]_0$:

$$\frac{1}{(1-p)} = [OH]_0 kt + 1$$

Nous constatons une équation d'une droite passant par l'axe des ordonnées de pente : $[OH]_0 k$

Tout d'abord nous devons calculer $[OH]_0$

Pour une mole de diol nous avons deux fonctions alcool, donc 0,02 moles doivent contenir 0,04 fonctions alcool, ainsi $[OH]_0 = 0{,}04$ éqg/l

Afin de calculer k connaissant$[OH]_0$, il faut tracer le graphe d'une droite passant par l'axe des ordonnées mais tout d'abord, il faut remplir le tableau suivant :

Temps (min)	60	120	180	240	300	420
Conversion (%)	80,7	89,5	92,5	93,9	95,4	96,5
1/(1-p)	5,18	9,52	13,33	16,4	21,74	28,57

Le tracer du graphe (Figure 1.) ainsi que le calcul de la constante de vitesse a été réalisé par Excel.

Figure III-1. Cinétique de polymérisation par étapes. Détermination de la constante de vitesse

Ainsi la constante de vitesse est donnée par:

$$[OH]_0 k = 0{,}0651 \text{ avec } [OH]_0 = 0{,}04 \text{ éq. de fonctions alcool}$$

$$k = \frac{0{,}0651}{0{,}04} = 1{,}627 \; litre/\text{éq}.mn$$

3- Etablissement de la relation entre de degré de polymérisation moyen en nombre et le temps de réaction.

Puisque :

$$\frac{1}{1-p} = [OH]_0 kt + 1$$

Alors le degré de polymérisation moyen en nombre s'exprime en fonction du temps par la relation :

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

$$sachant\ que\ \overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$$

4- La vitesse de polymérisation est la vitesse de consommation des groupes fonctionnels en défaut, c'est-à-dire les fonctions alcool

On peut écrire donc :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k[OH][CO_2H]$$

La stœchiométrie de la réaction implique que :

$$[OH]_0 - [OH] = [CO_2H]_0 - [CO_2H] \ (1)$$

$$-\frac{d[OH]}{[OH][CO_2H]} = kdt = kt \ (2)$$

Avant d'intégrer, nous devons d'abord faire quelques simplifications :

- A partir de (1) :

$$[CO_2H] = [CO_2H]_0 - [OH]_0 + [OH]_0 \ (3)$$

Replaçant (3) dans (1), on aura :

$$-\frac{d[OH]}{[OH]([CO_2H]_0 - [OH]_0 + [OH])} = kt \ (4)$$

Soit :

$$[CO_2H]_0 - [OH]_0 = A$$

Alors (4) devient :

$$-\frac{d[OH]}{[OH](A + [OH])} = kt \ (5)$$

Afin d'intégrer (5), il faut simplifier l'écriture de :

$$\frac{1}{[OH](A+[OH])}$$

En faisant un raisonnement mathématique :

$$\frac{a}{[OH]}+\frac{b}{A+[OH]}=\frac{a(A+[OH])+b[OH]}{[OH](A+[OH])}=\frac{(a+b)[OH]+(aA)}{[OH](A+[OH])}$$

Au numérateur on a 1, donc $(a+b)[OH]+(aA)$ doit être égal à 1, pour cela :

$$\begin{cases} a+b=0 \\ aA=1 \end{cases} on\ aura\ donc: \begin{cases} b=-\dfrac{1}{A} \\ a=\dfrac{1}{A} \end{cases}$$

L'équation (5) devient alors ;

$$\frac{1}{A}\left[\frac{-d[OH]}{[OH]}+\frac{d[OH]}{A+[OH]}\right]=kt$$

Ainsi l'intégration devient plus facile à faire :

$$\int_{[OH]_0}^{[OH]}\frac{1}{A}\left[\frac{-d[OH]}{[OH]}+\frac{d[OH]}{A+[OH]}\right]=\frac{1}{A}\left[\left[-Ln[OH]\right]_{[OH]_0}^{[OH]}+\left[Ln(A+[OH])\right]_{[OH]_0}^{[OH]}\right]=$$

$$\frac{1}{A}\left[-Ln\frac{[OH]}{[OH]_0}+Ln\frac{A+[OH]}{A+[OH]_0}\right]=\frac{1}{A}Ln\left[\frac{\dfrac{A+[OH]}{A+[OH]_0}}{\dfrac{[OH]}{[OH]_0}}\right]$$

Au final, et sachant que

$$A=[CO_2H]_0-[OH]_0$$

$$\frac{1}{[CO_2H]_0 - [OH]_0} Ln \left[\frac{\frac{[CO_2H]_0 - [OH]_0 + [OH]}{[CO_2H]_0 - [OH]_0 + [OH]_0}}{\frac{[OH]}{[OH]_0}} \right] = kt$$

Et que :

$$[CO_2H]_0 - [OH]_0 + [OH] = [CO_2H]$$

Nous trouverons enfin l'expression de la vitesse de polymérisation :

$$\frac{1}{[CO_2H]_0 - [OH]_0} Ln \left[\frac{[CO_2H][OH]_0}{[CO_2H]_0[OH]} \right] = kt$$

Exercice 2.

Soit la polycondensation à partir de $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$ et $Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$

a-Ecrire les étapes de la polymérisation.

b- Donner la structure de l'unité de répétition et calculer sa masse molaire.

Réponse :

C'est un exemple de la polycondensation interfaciale.

a) La première étape est constituée par la réaction d'un monomère diacide sur un monomère diamine, résultant un dimère :

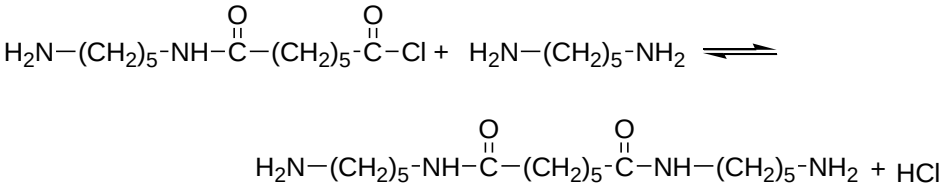
$$H_2N-(CH_2)_5-NH_2 + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \rightleftharpoons H_2N-(CH_2)_5-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl$$

Ce dimère donne naissance à un trimère, soit par réaction avec le monomère diacide,

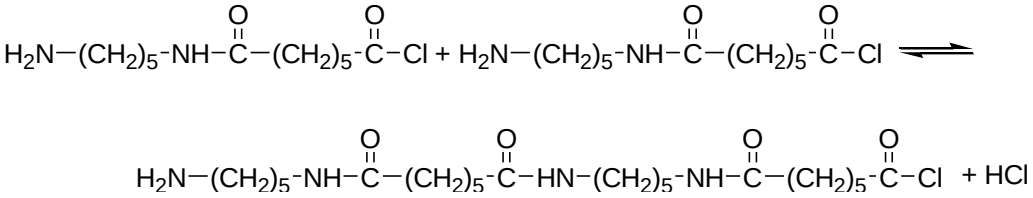
$$H_2N-(CH_2)_5-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \rightleftharpoons$$

$$Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}(H_2C)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH(CH_2)_5-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl$$

Soit avec le monomère diamine,



Le dimère peut également réagir sur lui-même pour former un tétramère,

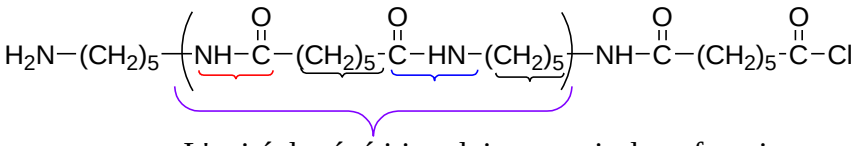


Le trimère peut réagir avec le tétramère, sur eux même et même avec le monomère et le dimère. La polymérisation se produit ainsi par étapes, de sorte que la masse molaire du polymère augmente de manière continue avec le temps.

Remarque importante :

En réalité, le sous-produit de la polycondensation interfaciale est le NaCl puisque le milieu réactionnel est doté d'une base minérale qui doit neutraliser le HCl formé lors de la polycondensation.

b) A partir de toutes ces équations de polymérisation, nous pouvons déduire l'unité de répétition et calculer sa masse :



L'unité de répétition doit contenir deux fonctions amide et les mêmes chaînes principales de départ:

Nous pouvons l'appeler aussi motif constitutionnel, et il est calculé de deux manières :

- Soit en faisant la sommation des masses de tous les atomes le constituant :

$$M_{UR} = 12xM(C) + 2xM(O) + 2xM(N) + 22xM(H)$$

$$M_{UR} = 12x12 + 2x16 + 2x14 + 22x1 = 226\ g/mol$$

- Ou bien :

$$M_{UR} = M_{diacide} + M_{diamine} - 2 \times M_{HCl}$$

Puisque deux fonctions amides se forment donc il en résulte le départ de deux molécules de HCl.

$$M_{UR} = M(\mathrm{Cl{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Cl}) + M(\mathrm{H_2N{-}(CH_2)_5{-}NH_2}) - 2xM_{HCl}$$

$$M_{UR} = (196 + 102) - 72 = 226\ g/mol$$

Exercice 3.

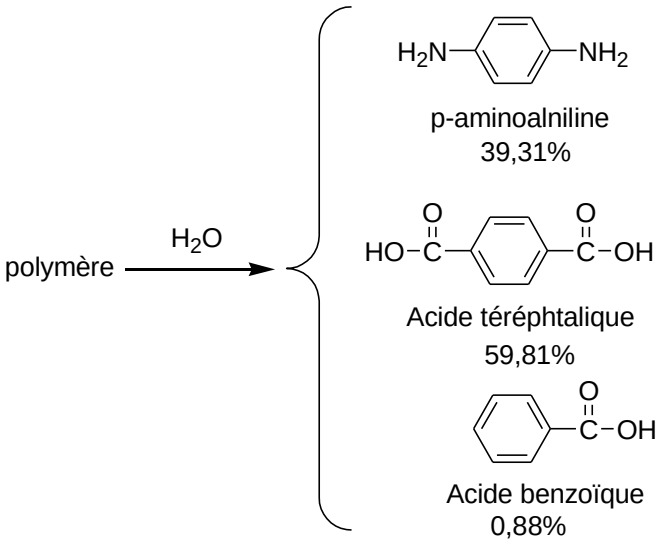
Soit un polymère de $\overline{M}_n = 24\,116\ g/mol$; qui, après hydrolyse donne en poids : 39,31% de p-aminoaniline, 59,81% d'acide téréphtalique, et 0,88% d'acide benzoïque.

Ecrire la formule de ce polymère. Calculer le $\overline{DP}_n$ et le taux d'avancement de la réaction.

Réponse :

Formule du polymère :

Après hydrolyse, le polymère se scinde en trois molécules à de différentes proportions :



Afin d'établir la formule de ce polymère, nous devons tout d'abord calculer le nombre d'équivalent de fonctions acide et amine.

Pour cela il faut calculer le nombre de moles de chaque molécule issues de cette hydrolyse :

- Calcul du nombre de moles de p-aminoaniline dans 100 g de polymère

$$n_{p-aminoaniline} = \frac{m}{M} = \frac{39{,}31}{108} = 0{,}36398\ moles$$

- Calcul du nombre de moles de l'acide téréphtalique dans 100 g de polymère

$$n_{acide\ téréphtalique} = \frac{m}{M} = \frac{59{,}81}{166} = 0{,}3603\ moles$$

- Calcul du nombre de moles de l'acide benzoïque dans 100 g de polymère

$$n_{acide\ \text{benzoïque}} = \frac{m}{M} = \frac{0{,}88}{122} = 7{,}213\ 10^{-3}\ moles$$

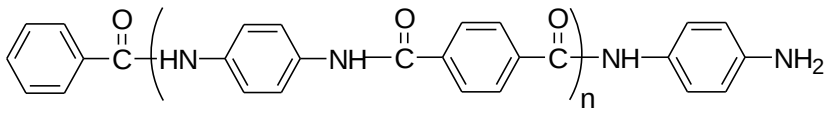
- Calcul du nombre d'équivalent-gramme en fonctions acide et amines :
- Calcul du nombre d'équivalent de fonction acides :

$$0{,}3603 \times 2 + 7{,}213\ 10^{-3} = 0{,}7278\ éq$$

- Calcul du nombre d'équivalent de fonction amines :

$$0{,}36398 \times 2 = 0{,}72796\ éq.$$

D'après ces résultats nous pouvons conclure que la fonction amine est en excès par rapport à la fonction acide. Toutes les fonctions acides sont donc consommées, et donc la formule de notre polymère est :



Il faut noter aussi, que l'acide benzoïque ne participe pas à la polycondensation. Il joue le rôle d'un agent bloquant afin d'arrêter la polycondensation.

- Calcul du $\overline{DP}_n$

$$\overline{M_n} = nM_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne}$$

Avec

$$\overline{DP}_n = 2\mathrm{n} + 1$$

Puisque deux monomères ont contribué à la l'obtention du polycondensat en plus d'un monomère constituant le polymère en bouts de chaîne.

Ainsi :

$$\overline{M_n} = nM_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne} = \frac{\left(\overline{DP}_n - 1\right)}{2} M_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne}$$

$$\overline{DP}_n - 1 = \frac{2 \times (\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

$$\overline{DP}_n - 1 = \frac{2 \times (\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

Avec :

$$M_{bouts\ de\ chaîne} = 212\ g/mol$$

Et :

$$M_{UR} = 238\ g/mol$$

Ainsi :

$$\overline{DP}_n - 1 = \frac{2 \times (24116 - 212)}{238} = 200{,}87$$

$$\overline{DP}_n = 201{,}87$$

- Calcul du taux d'avancement :

Sachant que

$$\overline{DP}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

Avec :

$$r = \frac{n_{acide}}{n_{amine}} = \frac{0{,}3603}{0{,}36398} = 0{,}989$$

Donc :

$$p = \frac{(r+1) \times \left(\overline{DP_n} - 1\right)}{\overline{DP_n} \times 2 \times r} = \frac{200}{201}$$

A.N :

$$p = \frac{(0{,}989+1) \times (200{,}87-1)}{200{,}87 \times 2 \times 0{,}989} = 1$$

Le taux d'avancement de 100% confirme donc la conversion totale des fonctions acides et que la réaction est stoppée par ajout d'un agent bloquant qui est la molécule de l'acide benzoïque.

Exercice 4.

On détermine par titrage alcalin et par spectroscopie infrarouge qu'un échantillon de 21,3 g de poly(hexaméthylène adipamide) contient 2,5 x 10^{-3} moles de groupes carboxyliques. A partir de ces données, la masse molaire moyenne en nombre est estimée à 8520 g/mol. Quelle hypothèse fait-on pour arriver à ce résultat ?

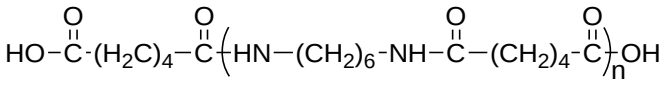
Réponse :

Si on calcule la masse molaire moyenne en nombre à partir de :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i . M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{21{,}3}{2{,}5 \times 10^{-3}} = 8520\ g/mol$$

On trouve bien 8520 g/mol.

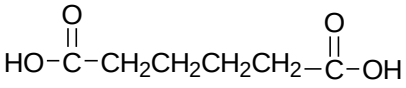
L'hypothèse posée est que chaque macromolécule constituant le polymère possède une fonction acide, et que la formule de ce polymère est :



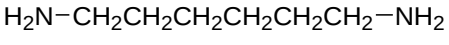
Exercice 5.

La polycondensation de l'acide adipique (1 mole) et de l'hexane -1,6-diamine (en défaut) conduit à un polycondensat de $\overline{M_n} = 20000\ g/mol$ pour un degré d'avancement égal à 1.

Donner la structure de ce polymère.



acide adipique



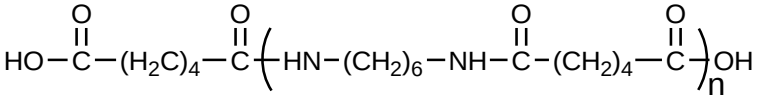
Hexane-1,6-diamine

Réponse.

Soit une mole de diacide, la diamine est prise en défaut, donc $n_{diamine} < n_{diacide}$;

Puisque la diamine est prise en défaut, et que p = 1, donc elle est complétement consommée par le diacide pour former le polycondensat, ainsi en bouts de chaîne on aura que les fonctions acides.

Donc la structure du polymère :



Exercice 6.

Soit la polycondensation de a moles de l'hexane-1,6-diamine (noté : AA), de a moles de l'acide adipique (noté : BB) et c moles de l'acide benzoique (noté :PhB). On note m le nombre de fonctions A ayant réagi au temps t pour lequel le degré d'avancement de polycondensation est p.

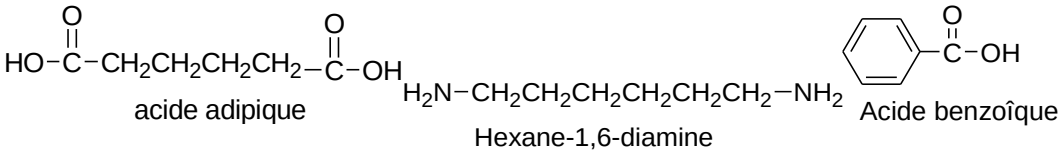
1- Exprimer p en fonction de a et m.

2- Déterminer en fonction de a, c, et m, au temps t, le nombre d'extrémités de chaînes de type A, de type B et de type PhB. En déduire le nombre total de fonctions, puis exprimer le $\overline{DP_n}$ en fonction de a, c et p.

3- Pourquoi avoir ajouté l'acide benzoïque lors de cette polycondensation ?

4- Quelle quantité d'acide benzoïque faut-il utiliser pour avoir une masse molaire moyenne en nombre $\overline{M_n} = 10000\ g/mol$ pour un degré d'avancement p de 99,5% en

hexane-1,6-diamine.



Réponse :

1- J'exprime p en fonction de a et m

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

N_0 : nombre de fonctions de départ,

N_t : nombre de fonctions n'ayant pas réagi.

$N_0 - N_t$: nombre de fonctions ayant réagi.

Dans notre cas :

$N_0 = 2a$

$N_0 - N_t = m$

Ainsi

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{m}{2a}\ (*)$$

2- Le nombre de fonctions de type A au temps t :

Au temps t, on avait : 2a fonctions amines,

m fonctions amines ont réagi, doc au temps t, on a 2a –m équivalents-grammes de fonctions amine de A.

3- Le nombre de fonctions de type B au temps t :

Sachant que si m fonctions ont réagi donc, elles vont réagir avec m fonctions acides, ainsi au temps t le nombre de fonctions de type B : (2a-m) + c

4- Le nombre de fonctions de type PhB est c.

Donc le nombre total de fonctions au temps t est : (2a –m) + (2a-m) + c = (4 a-2 m) + c.

En termes de chaînes : (2a-m) + c chaînes.

Ainsi, on peut exprimer

$$\overline{DP_n} = \frac{N_0}{N_t}$$

N_0 : nombre de fonctions de départ,

N_t : nombre de fonctions au temps t.

$$\overline{DP_n} = \frac{4a + c}{4a + c - 2m}$$

En termes de chaînes :

$$\overline{DP_n} = \frac{2a + c}{2a + c - m}$$

Or d'après (*), m = 2ap

Donc :

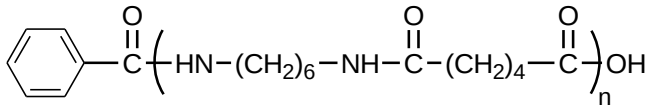
$$\overline{DP_n} = \frac{2a + c}{2a + c - 2ap} = \frac{2a + c}{2a(1 - p) + c}$$

3-L'ajout de l'acide benzoïque a pour but de stopper la polycondensation.

4-Calcul de c :

Afin de déterminer c, on doit déterminer le $\overline{DP_n}$, mais avant, il faut trouver la structure du polymère :

Les fonctions acides sont en excès, donc la structure du polymère est :



$$\overline{M_n} = nM_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne}$$

Avec

$$\overline{DP}_n = 2\text{n}$$

Puisque deux monomères ont contribué à la l'obtention du polycondensat.

Ainsi :

$$\overline{M_n} = nM_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne} = \frac{(\overline{DP}_n)}{2} M_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

$$\overline{DP}_n - 1 = \frac{2 \times (\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

Avec :

$$M_{bouts\ de\ chaîne} = 122\ g/mol$$

$$M_{UR} = 226\ g/mol$$

Ainsi :

$$\overline{DP}_n - 1 = \frac{2 \times (10000 - 122)}{226} = 87{,}41$$

$$\overline{DP}_n = 87{,}41$$

Or :

$$\overline{DP_n} = \frac{2a + c}{2a(1-p) + c} = 87{,}41$$

c est égal donc à :

$$c = \frac{\overline{DP}_n[2a.(1-p)] - 2a}{1 - \overline{DP}_n}$$

$$c = \frac{87{,}41 \times [2a \times (1 - 0{,}995)] - 2a}{1 - 87{,}41}$$

Ainsi :

$$c = 0{,}013\ a$$

Donc pour une mole de a, on doit prendre 0,013 moles de PhB.

Exercice 7.

Discutez les possibilités de cyclisation lors de la polymérisation de :

a) $H_2N-(CH_2)_m-CO_2H$

b) $HO-(CH_2)_2-OH + HO_2C-(CH_2)_m-CO_2H$

Réponse :

Sachant que pour éviter le problème de la cyclisation au cours d'une polycondensation il faut éviter l'auto-polycondensation sauf à partir d'un réactif qui ne donne pas des cycles à cinq, six et sept membres. La cyclisation reste limitée lors de la formation d'un dimère à partir d'un système A-R-A + B-R'-B si on évite des réactifs possédant des groupes R et R' pouvant donner des cycles à cinq, six et sept. Une autre manière d'éviter la cyclisation au cours d'une polycondensation est de la réaliser en présence de concentrations très élevée de réactifs.

Ainsi donc :

Pour a) :

m doit être égale à 2,

m doit être égale à 3,

ou m supérieur strictement à 7.

Pour b) :

m doit être différent de 3, de 4 et de 5.

Exercice 8.

La polycondensation de quantités équimolaires d'un diol et d'un diacide se produit avec une constante d'équilibre égale à 200. Quels sont le $\overline{DP}_n$ et le taux d'avancement de la réaction d'un système clos

A quel niveau faut-il réduire la concentration de l'eau pour obtenir un $\overline{DP}_n$ = 200 lorsque la concentration initiale en groupes carboxyliques est égale à 2M ?

Réponse :

Lors de la polycondensation en système fermé on a :

$$p = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

et :

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

Application numérique :

$$p = \frac{\sqrt{200}}{1+\sqrt{200}}$$

$$p = 0{,}934$$

Ainsi

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-0{,}934} = 15$$

Pour réduire la concentration en eau, on doit travailler en système ouvert :

$$\overline{DP_n}^{\,2} = \frac{K\,N_0}{px} = \frac{K\,N_0}{[H_2O]}$$

$$x = [H_2O] = \frac{K\,N_0}{\overline{DP_n}^{\,2}}$$

AN :

$$[H_2O] = \frac{200.2}{200^2} = 0{,}01\ mol/l$$

Exercice 9.

Calculer le rapport d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine qui doit être employé pour obtenir un polyamide dont la masse molaire moyenne en nombre soit d'environ 15000 g/mol à 99,5% de conversion. Quelle est la nature des bouts de chaîne.

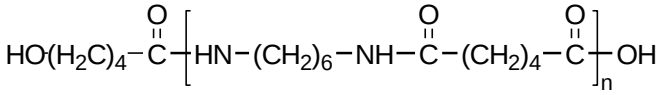
Réponse :

Pour calculer le rapport, on doit connaître le $\overline{DP_n}$, qui peut être déterminé, connaissant la masse molaire moyenne en nombre, à partir de la relation :

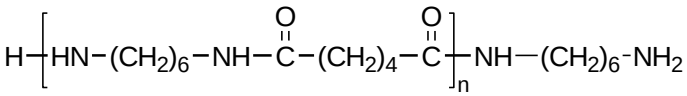
$$\overline{M_n} = nM_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne} = \frac{\left(\overline{DP_n}\right)}{2} M_{UR} + M_{bouts\ de\ chaîne}$$

On commence tout d'abord de donner les structures du polymère si :

1er cas : Les fonctions acides sont en excès par rapport aux fonctions amines :



2ème cas : Les fonctions amines sont en excès par rapport aux fonctions acides :



Le calcul du rapport dans les deux cas sera le même puisque l'un est pris en défaut et l'autre en excès.

Dans les deux cas,

$$\overline{DP}_n = \frac{2(\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

Avec :

$$M_{UR} = 226\ g/mol$$

Dans le premier cas :

$$M_{bouts\ de\ chaîne} = 146\ g/mol$$

Ainsi :

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (15000 - 146)}{226} = 131{,}45$$

Sachant que :

$$\overline{DP}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

On trouve donc

$$r = \frac{1 - \overline{DP}_n}{\overline{DP}_n(1 - 2p) - 1} = 0{,}9947$$

Dans le deuxième cas :

$$M_{bouts\ de\ chaîne} = 116\ g/mol$$

Et

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (15000 - 116)}{226} = 131{,}71$$

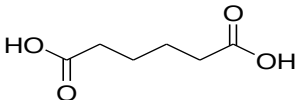
Ainsi :

$$r = \frac{1 - 131{,}71}{131{,}71 \times (1 - 2 \times 0{,}995) - 1} = 0{,}9948$$

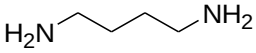
Exercice 10.

Un polymère est préparé à 280°C par réaction en masse d'une mole d'acide adipique avec une mole de butane-1,4-diamine. La réaction est arrêtée au bout d'un certain temps

et un échantillon de 31g de polymère est dosé par la soude 1M. L'équivalence est obtenue pour 2,5 mL de soude. Déterminer le $\overline{(DPn)}$ et $(\overline{(Mn)})$ *du polymère obtenu*



Acide adipique



butane1,4-diamine

Réponse :

Calcul du $\overline{(DPn)}$

On sait que :

$$\overline{DP_n} = \frac{N_0}{N_t}$$

Avec :

N_0 : Nombre de moles de monomères de départ,

N_t : Nombre de moles de de macromolécules présentes au temps t.

Pour cela, calcul de Nt :

A l'équivalence :

$$N_t = n_{NaOH} = 2{,}5 \times 10^{-3} moles$$

Ainsi :

$$\overline{DP_n} = \frac{2}{2{,}5 \times 10^{-3}} = 800$$

Calcul de $\overline{M_n}$:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i . M_i}{\sum n_i} = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{31}{2{,}5 \times 10^{-3}} = 12\,400\ g/mol.$$

Exercice 11.

Quelle proportion d'acide benzoïque doit-on employer en présence d'un mélange équimolaire d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine pour préparer un polymère de masse molaire moyenne en nombre égale à 10 000 g/mol à 99,5% de conversion ?

Refaire les mêmes calculs pour des masses molaires moyennes en nombre de 19 000 g/mol et 28 000 g/mol.

Réponse :

Pour calculer la proportion de l'acide benzoïque employé, on doit calculer le rapport molaire. Pour cela il faut d'abord calculer le degré de polymérisation moyen sachant que :

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2pr}$$

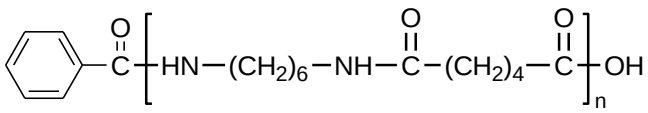
Il en découle :

$$r = \frac{1-\overline{DP}_n}{\overline{DP}_n(1-2p)-1}$$

Le degré de polymérisation nous pouvons le calculer à partir de :

$$\overline{DP}_n = \frac{2(\overline{M_n} - M_{bouts\ de\ chaîne})}{M_{UR}}$$

Sachant que la structure du polymère est :



Alors

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (10\,000 - 122)}{226} = 87{,}41$$

Le rapport molaire r

$$r = \frac{n_{diamine}}{n_{diacide} + n_{acide\ benzoique}}$$

Avec

$$r = \frac{1 - \overline{DP}_n}{\overline{DP}_n(1 - 2p) - 1}$$

A.N :

$$r = \frac{1 - 87{,}41}{87{,}41 \times (1 - 2x0{,}995) - 1} = 0{,}987$$

Ainsi :

$$n_{acide\ benzoique} = 0{,}01317\ moles$$

Ainsi donc pour $\overline{M_n} = 19\,000\ g/mol$

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (19\,000 - 122)}{226} = 167{,}06$$

$$r = \frac{1 - 167{,}06}{167{,}06 \times (1 - 2x0{,}995) - 1} = 0{,}998$$

$$n_{acide\ benzoique} = 0{,}002\ moles$$

Et pour $\overline{M_n} = 28\,000\ g/mol$

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times (28\,000 - 122)}{226} = 246{,}7$$

$$r = \frac{1 - 246{,}7}{246{,}7 \times (1 - 2x0{,}995) - 1} = 1{,}0019$$

$$n_{acide\ benzoique} = 0{,}0019\ moles$$

Exercice 12.

On considère un échantillon de 100 g d'une mole d'un monomère que l'on polymérise totalement sans élimination d'aucune molécule. On suppose que la masse molaire moyenne en nombre du polymère est obtenue est égale à 80 000 g/mol.

1- Calculer le nombre de moles de macromolécules.

2- Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre.

3- La dispersion est égale à 1,5. Calculer le degré de polymérisation moyen en masse et la masse molaire moyenne en masse.

Réponse :

1- Calcul du nombre de moles de macromolécules.

On sait que :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i . M_i}{\sum n_i} = \frac{m}{\sum n_i}$$

Donc, et puisque la totalité de la masse du monomère s'est transformée en polymère donc la masse du polymère est de 100 g.

$$n_i = \frac{m}{\overline{M_n}} = \frac{100}{80\,000} = 1{,}25 \times 10^{-3}\ moles$$

2- Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre.

On sait que :

$$\overline{DP_n} = \frac{N_0}{N_t}$$

Alors :

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1{,}25 \times 10^{-3}} = 800$$

3- Calcul du degré de polymérisation moyen en masse et la masse molaire moyenne en masse.

On sait que :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}}$$

Ainsi :

$$\overline{M_w} = 120\,000\ g/mol$$

Et

$$\overline{DP_w} = 1200$$

Chapitre IV- La copolymérisation statistique par voie radicalaire

I- Introduction

La copolymérisation a pour but d'améliorer les caractérisations d'un matériau polymère. La liaison qui en résulte est une liaison de covalence entre les deux ou plus comonomères.

II- Composition du copolymère

C'est la détermination des fractions molaires des unités de répétition constituant le copolymère. L'incorporation de deux monomères dans le copolymère est déterminée par leurs concentrations et leurs réactivités relatives.

Etude de l'équation de copolymérisation de Mayo-Lewis : C'est une équation qui concerne l'obtention de polymère par polyaddition. Elle permet de relier la composition instantanée du copolymère (% des unités constituants le copolymère) à la composition du mélange de monomères (% des monomères). Elle donne une idée sur la structure du copolymère. Tous les monomères ne possèdent pas la même réactivité. Certains monomères sont plus réactifs en copolymérisation qu'en homopolymérisation. La copolymérisation de ces deux monomères implique l'existence de deux types de sites actifs, l'un formé par A et l'autre par B qu'on peut représenter par A^* et B^* $(l'étoile\ représente\ un\ radical)$.

Soient deux monomères A et B. comme toute réaction de polymérisation radicalaire, la copolymérisation radicalaire doit passer par les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison.

Afin d'établir l'équation de ***Mayo-Lewis***, on développera ici l'étape de propagation : considérons deux chaînes en croissance, en partant d'un centre actif A^* et $l'autre$ B^*sur

chacun va s'ajouter soit le monomère A soit le monomère B. quatre réactions de propagation peuvent donc être établies :

$\sim A^* + A \xrightarrow{k_{aa}} \sim AA^*$

$\sim A^* + B \xrightarrow{k_{ab}} \sim AB^*$

$\sim B^* + A \xrightarrow{k_{ba}} \sim BA^*$

$\sim B^* + B \xrightarrow{k_{bb}} \sim BB^*$

k_{aa} : représente la constante de vitesse d'addition du monomère A sur A^*

k_{ab} : représente la constante de vitesse d'addition du monomère B sur A^*

K_{ba} : représente la constante de vitesse d'addition du monomère A sur B^*

K_{bb} : représente la constante de vitesse d'addition du monomère B sur B^*

La vitesse de consommation de chacun des deux monomères (qui est égale à leur vitesse d'incorporation dans le copolymère est donné par :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{aa}[A][A^*] + k_{ba}[B^*][A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{ab}[B][A^*] + k_{bb}[B^*][B]$$

En divisant les deux équations on obtient la vitesse d'incorporation des deux monomères dans le copolymère ; c'est-à-dire la composition instantanée du copolymère.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{aa}[A][A^*] + k_{ba}[B^*][A]}{k_{ab}[B][A^*] + k_{bb}[B^*][B]} \quad (1)$$

On suppose qu'un état stationnaire s'établit séparément pour chacune des espèces A* et B* :

$$k_{ba}[B^*][A] = k_{ab}[B][A^*]\,, l'équation(1)\ devient:$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{aa}\,.\,k_{ba}[B^*][A]^2}{k_{ab}.[B]} + k_{ba}[B^*][A]}{k_{bb}[B^*][B] + k_{ba}[B^*][A]} (2)$$

En multipliant et divisant l'équation (2) par $k_{ba}[B^*][A]$ et en exprimant le résultat en fonction de r_1 et r_2 définis par : $r_1 = \frac{k_{aa}}{k_{ab}}$ et : $r_2 = \frac{k_{bb}}{k_{ba}}$ On obtient finalement :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_1[A] + [B])}{[B]([A] + r_2[B])} (3)$$

L'équation (3) c'est l'équation de copolymérisation ou équation de composition instantanée du copolymère.

$d[A]$ *et* $d[B]$ *sont les quantités de A et B incorporées dans le copolymère.*

$r_1 et\ r_2$ sont des rapports de réactivités des monomères.

$si\ r_1 > 1 \Rightarrow$ A^* s'additionne préférentiellement à A plutôt qu'à B

$si\ r_1 < 1 \Rightarrow$ A^* s'additionne préférentiellement à B

Si f_1 et f_2 sont les fractions molaires des monomères A et B présents dans le milieu réactionnel à un moment donné, et F_1 et F_2 les fractions molaires de A et B dans le copolymère formé, on aura :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[A]}{[A] + [B]}$$

$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]}$ En combinant les deux équations on aura :

$$F_1 = \frac{r_1.f_1^2 + f_1f_2}{r_1.f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2.f_2^2}$$

III-Réactivité

On peut établir des relations entre la structure et la réactivité des monomères et celles des radicaux dans les réactions radicalaires. La réactivité d'un monomère est caractérisée par l'inverse de son rapport de réactivité (1/r).

III-1. Facteurs influençant la réactivité

b- *Influence de la résonnance* : l'ordre de réactivité décroissante des monomères correspond à la stabilisation croissante des radicaux par résonnance : cette stabilisation est apportée par le substituant porté par le radical :

$-C_6H_6, -CH=CH_2 > -CN, -COR > -COOH, -COOR > -Cl > -OCOR, -R > -OR > -H.$

c- *Effet stérique :* La vitesse des réactions radical-monomère dépend aussi de l'encombrement stérique.

IV- Variation de la composition du copolymère en fonction des valeurs de r_A et r_B

Sachant que grâce à ces rapports de réactivité, nous pouvons connaître les structures des polymères obtenus :

IV-1. Remarques préliminaires

Pour certaines valeurs de r_A et r_B, la composition du copolymère est la même que celle du milieu de polymérisation (mélange de monomères). On parlera dans ce cas de la composition azéotropique :

$$X = x = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1 - r_B}{1 - r_A}$$

$$F_A = f_A = \frac{1 - r_B}{2 - (r_A + r_B)}$$

Dans le cas d'une copolymérisation complétement aléatoire, on aura :

$$r_A = r_B = 1$$

Et si $r_A \times r_B = 1$ le caractère aléatoire est maximum, il s'agira donc d'une copolymérisation idéale.

IV-2. Différents types de copolymérisation

Trois classes de copolymérisation sont définies selon si le produit $r_A \times r_B$ est supérieur ou égal à 1 :

IV-2.a. Copolymérisation idéale

$$r_A \times r_B = 1$$

Les deux sites réactifs témoignent la même préférence pour l'un des deux monomères :

~~A* + A

~~B* + A

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\frac{k_{bb}}{k_{ba}} = \frac{k_{ab}}{k_{aa}} \; et \; F_A = \frac{r_A f_A}{r_A f_A + f_B}$$

Remarques :

5- La plupart des copolymérisations ioniques présentent un comportement idéal

6- Quand $r_A = r_B = 1$, les deux types de sites actifs ont la même réactivité vis-à-vis des deux monomères. La composition du copolymère est égale à celle du mélange de monomère, les motifs A et B se placent au hasard, il s'agit là d'une copolymérisation aléatoire.

7- Quand $r_A > 1 \; et \; r_B < 1 \; ou \; r_A < 1 \; et \; r_B > 1$ un des deux monomères est plus réactif vis-à-vis des sites actifs. Le copolymère formé contient une grande proportion du monomère le plus réactif placé de manière aléatoire.

IV-2.b. Copolymérisation alternée

$$r_A = \; r_B = 0$$

Les deux monomères sont incorporés en quantité équimolaires et forment un arrangement alterné le long de la chaîne. Chaque type de site actif additionne préférentiellement l'autre monomère :

A ne s'additionne que sur B^*

B ne s'additionne que sur A^*

$$F_A = 0{,}5$$

$$f_A = \frac{1 - r_B}{2 - (r_A + r_B)}$$

IV-2.c. Copolymérisation à bloc

$r_A > 1$, $r_B > 1 \; par \; conséquent \; r_A \times r_B > 1$,

il en résulte un copolymère à *blocs*.

Exercices corrigés sur le Chapitre IV La copolymérisation statistique par voie radicalaire

Exercice 1. Quelle est, dans chacun des couples de rapports, la composition du copolymère formé à partir d'un mélange équimolaire de deux monomères :

r_1	0,1	0,1	0,1	0	1
r_2	0,2	10	3	0,3	15

Réponse :

Sachant que :

$$F_1 = \frac{r_1 . f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 . f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 . f_2^2}$$

Et $F_2 = 1 - F_1$

ainsi que $f_1 = f_2 = 0,5$ (mélange équimolaire),

On peut remplir le tableau connaissant r_1 et r_2 :

r_1	0,1	0,1	0,1	0	1
r_2	0,2	10	3	0,3	15
F_1	0,478	0,090	0,215	0,434	0,11
F_2	0,522	0,91	0,785	0,566	0,89

Exercice 2.

On copolymérise 10 g d'acrylonitrile (AN) avec 20 g de méthacrylate de méthyle (MMA). On suppose que la conversion est totale.

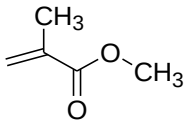
1- Quelles sont les fractions massiques et molaires des unités monomères dans le copolymère.

2- Calculer la teneur en azote et en oxygène du copolymère.

On donne :

$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$

Acrylonitrile (AN)
M = 53 g/mol



Méthacrylate de méthyle (MMA)
M = 100 g/mol

Réponse :

1- Calcul des fractions massiques (w) et molaires (x)

$$w_{AN} = \frac{10}{30} = \frac{1}{3}$$

$$w_{AMMA} = \frac{20}{30} = \frac{2}{3}$$

$$x_{AN} = \frac{\frac{10}{53}}{\frac{10}{53} + \frac{20}{100}} = 0{,}485$$

$$x_{AMM} = \frac{\frac{20}{100}}{\frac{10}{53} + \frac{20}{100}} = 0{,}515$$

2- Calcul de la teneur en azote et en oxygène dans le copolymère :

L'azote est présent dans l'acrylonitrile, donc on calcule d'abord la teneur de l'azote dans l'acrylonitrile :

Nous avons appris au lycée que :

Soit une molécule :CxHyNz de masse molaire M et qui représente 100% , on peut écrire :

$$\frac{(CxHyNz).100\%}{M} = \frac{(C)\%}{xM(C)} = \frac{(H)\%}{yM(C)} = \frac{(N)\%}{zM(C)}$$

Dans notre cas il s'agit de $C_3\ H_3N$,

Donc la teneur de l'azote dans le monomère est de : 26,415%

Et comme l'acrylonitrile représente le 1/3 du copolymère alors, la teneur de l'azote dans le copolymère est de : 8,805%.

L'oxygène est présent dans AMM, donc on calcule d'abord la teneur de l'oxygène dans AMM de la même manière citée plus haut :

La molécule MMA peut s'écrire : $C_5 H_8O_2$,

Donc la teneur de l'azote dans le monomère est de : 32%

Et comme l'acrylonitrile représente le 2/3 du copolymère alors, la teneur de l'azote dans le copolymère est de : 21,33%

Chapitre V- Mélanges de polymères

I- Définition et intérêt du mélange de polymères

Un mélange de polymères ou encore polyblend ou blend est un mélange macroscopiquement homogène d'au moins deux polymères.

Contrairement aux copolymères, où généralement les deux polymères sont reliés par des liaisons de covalence fortes, dans un mélange de polymères, les polymères interagissent aux interfaces par des liaisons faibles de Van der Walls.

L'intérêt des mélanges de polymères est d'aboutir à un matériau final doté de performances recherchées sur le plan physique et économique.

II- Classification des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères se divisent en trois catégories :

1-Mélanges non miscibles de polymères ou mélanges hétérogènes de polymères.

2-Mélanges miscibles de polymères ou mélanges homogènes de polymères.

3-Mélanges à miscibilité métastables de polymères.

III- Morphologie des mélanges de polymères

Lors d'un mélange de polymères immiscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la composition de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie : en considérant deux polymères, quand l'un est fortement majoritaire, on aura une phase continue de ce polymère dans laquelle, le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera de phases nodulaire, fibrillaire, ou lamellaire. Quand les deux polymères ont la même

composition, ils se rejoignent en une phase continue : on parlera de morphologie co-continue (Figure 1.).

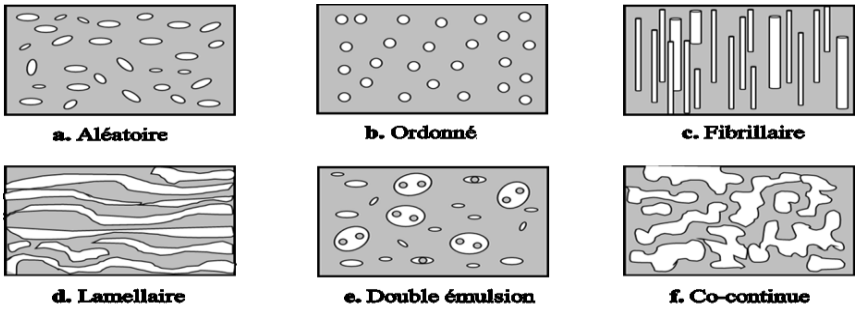


Figure V-1. Illustration de différentes morphologies pour mélanges binaires de polymères malaxés à l'état fondu.

Remarque :

Le passage d'une morphologie nodulaire à une morphologie fibrillaire dépend de la rhéologie des deux phases constituant le mélange et de la nature de l'écoulement appliqué pour fabriquer le mélange (un écoulement élongationnel est favorable pour créer des fibres à partir des nodules de la phase minoritaire du mélange). Afin que la matrice du mélange puisse déformer les nodules de la phase dispersée, la viscosité et surtout l'élasticité de la matrice doit être supérieure à celle de la phase dispersée.

IV- Facteurs influençant la morphologie d'un mélange de polymères

1. Effet de la composition ; 2. Effet du temps de mélangeage ; 3. Effet de l'unité de mélangeage ; 4. Effet de la déformation sous écoulement: $c_a = \frac{\eta_m}{\sigma} R.\gamma$

$$avec: \eta_m : viscosité\ de\ la\ matrice, \gamma: Taux\ de\ ciscaillement;$$

c_a : est le nombre capillaire, il représente le ratio des forces mécaniques ayant tendance de déformer, voir briser les gouttelettes. $\frac{\sigma}{R}$: représente les forces interfaciales qui

favorisent la minimisation de l'énergie libre de l'interface, c'est-à-dire réduire l'aire interfaciale.

V-Méthodes de préparation des mélanges de polymères

La structure des mélanges de polymères est très étroitement liée à la technique utilisée pour leur réalisation. Les méthodes employées pour mélanger deux ou plusieurs polymères afin d'obtenir une préparation homogène sont principalement de deux sortes :

V-1. Le mélangeage à l'état fondu

C'est la technique la plus importante pour la préparation des mélanges de polymères.

La majorité des mélanges de polymères sont préparés par des moyens mécaniques :

- Extrudeuse à double vis (bivis) ou à un vis (monovis),
- Mélangeur interne.

V-2. Mélange en solution

Le mélange peut être réalisé en solution de deux polymères dans le même solvant. L'utilisation de cette technique est très limitée vu le coût du solvant. Le mélange est ensuite récupéré par évaporation su solvant.

VI-Méthodes de caractérisation de la miscibilité des mélanges de polymères

Les méthodes décrites ci-dessous ne fournissent pas de données pour la binodale, de la spinodale, ou de la valeur du paramètre d'interaction, mais elles donnent une information générale sur la miscibilité du mélange.

1. Differential Scanning Calorimeter : L'apparition d'une seule Tg sur un thermogramme montre que le mélange est bien miscible.

2. La dilatométrie : C'est l'étude des variations dimensionnelles d'un matériau en fonction de la température et du temps. En revanche, un système non miscible affichera les deux Tg distinctes qui correspondent aux transitions des composants purs.
3. Des techniques comme la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie à force atomique (AFM) sont sensibles à la taille et à la structure du mélange, en offrant un moyen direct de visualiser la morphologie et/ou la cinétique de séparation des phases.
4. La diffusion de la lumière est utilisée pour la présence de régions à phases séparées dans le mélange.
5. D'autres techniques de diffusion comme la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et la réflectivité neutronique (NR) sont aussi utilisées dans l'étude de la miscibilité.

   La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a aussi être utilisée dans certains cas pour étudier la miscibilité et l'interaction des composants dans un mélange polymère. Elle permet d'identifier le mécanisme d'interaction entre les composants du mélange.

VII- Compatibilisation d'un mélanges de polymères

La plupart des polymères sont immiscibles thermodynamiquement, il faut donc les compatibiliser pour que le mélange qui en résulte ait les propriétés recherchées. On parlera d'un mélange compatible. C'est un terme essentiellement utilitaire qualifiant les mélanges intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu avec amélioration des

propriétés physiques. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales et/ou morphologie.

La compatibilasation est réalisée par l'addition d'un copolymère à bloc ou greffé ayant des affinités avec chaque polymère constituant le mélange ou en mélangeant deux polymères fonctionnalisés. Une bonne compatibilisation aura de nombreuses conséquences parmi elles : une morphologie adéquate pour de bonnes propriétés de fonctionnement.

VII-1. Méthodes de compatibilisation

VII-1.1. Addition d'un copolymère

Le choix d'un copolymère à bloc ou à greffons comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins l'un des composants du mélange. Le polymère forme une enveloppe autour des gouttelettes les empêchant ainsi de coalescer. Ceci aura comme effet l'amélioration de l'adhésion entre les phases et réduit donc la tension interfaciale

VII-1.2. Mélange de deux polymères fonctionnalisés

Cette méthode consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés pouvant créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation est réalisée en solution ou par extrusion. pendant le mélange, à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des copolymères greffés peuvent être formés par des liaisons de covalence ou ioniques. Donc on peut l'appeler une compatibilisation réactive ou extrusion réactive.

VII-2. Effet de compatibilisation

- Amélioration des propriétés du matériau obtenu,
- Amélioration de l'adhésion entre les phases,
- Diminution de la tension interfaciale et augmentation de l'épaisseur de l'interphase,
- Réduction de la coalescence,

  Stabilisation de la morphologie

VIII- Thermodynamique des mélanges de polymères

Les solutions peuvent être classées en cinq catégories :

1- Solution idéale : Se caractérise par une enthalpie de mélange nulle et une entropie de mélange égale à l'entropie conformationnelle.
2- Solution athermique : Se caractérise par une enthalpie nulle et une entropie de mélange supérieure à l'entropie conformationnelle en raison de l'existence de l'entropie d'excès.
3- Solution régulière : est définie par une enthalpie différente de zéro et une entropie de mélange égale à l'entropie conformationnelle.
4- Solution irrégulière : ou réelle, correspond à une solution pour laquelle une enthalpie différente de zéro et une entropie de mélange contenant un terme d'excès, outre le terme conformationnel.
5- Une solution dite dans les conditions théta qui correspond à une situation pour laquelle l'enthalpie du mélange compense le terme d'excès de l'entropie du mélange à une température donnée. A cette température, la solution peut être considérée comme idéale.

Remarque : l'entropie conformationnelle est liée à la multiplicité des arrangements conformationnels que peut adopter une macromolécule.

L'étude du comportement des polymères en solution est essentielle à plus d'un titre. C'est à l'état de soluté que le polymère est le mieux caractérisé. Le mélange de deux composés chimiques, qu'il s'agisse de molécules simple ou de chaînes macromoléculaires, se traduit par une variation de l'entropie, de l'enthalpie et même du volume de la solution. Ces variations entraînent un changement de l'énergie libre qui s'écrit pour un mélange isotherme :

$$\Delta G_{mélange} = \Delta H_{mélange} - T\Delta S_{mélange}.$$

D'un point de vue thermodynamique, la miscibilité de deux composés est obtenue pour

$$\Delta G < 0$$

Sachant que l'entropie augmente avec le désordre et vu la viscosité des solutions polymères, l'énergie libre ne fera donc qu'augmenter. Afin d'y remédier un paramètre a été introduit dans l'expression de ΔG.

En effet **Flory** et **Huggins** introduisirent un paramètre nommé paramètre d'interaction χ.

L'énergie libre du mélange de polymères aura donc les expressions suivantes :

Expression 1.

$$\Delta G_{mél} = RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1} Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} Ln\varphi_2 + \varphi_1\varphi_2\chi\right]$$

$$\frac{\varphi_1}{N_1} Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} Ln\varphi_2 \; est\; le\; terme\; entropique$$

$$\varphi_1\varphi_2\chi \; représente\; le\; terme\; enthalpique$$

Expression 2.

$$\Delta G_m = RTV\left[\frac{\varphi_1}{V_1} Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} Ln\varphi_2 + \frac{\varphi_1\varphi_2\chi}{V_r}\right]$$

Avec : V : volume total,

R : constante des gaz parfait,

Φ : fraction volumique,

χ : paramètre d'interaction,

Vr : volume molaire

N : degré de polymérisation

Expression 3.

$$\Delta G_m = RTV\left[\frac{\rho_1\varphi_1}{M_1} Ln\varphi_1 + \frac{\rho_2\varphi_2}{M_2} Ln\varphi_2 + \frac{\varphi_1\varphi_2\chi}{V_r}\right]$$

Pour déterminer l'équilibre des phases nous pouvons minimiser l'énergie totale du système. Il en résulte l'égalité des potentiels chimiques et des pressions osmotiques des deux phases :

$$\mu(\varphi_2) = \frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_2} = \frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_1} = \mu(\varphi_1)$$

Pression osmotique :

$$\Pi(\varphi_1) = \mu(\varphi_1).\varphi_1 - \Delta G_{mél} = \Pi(\varphi_2) = \mu(\varphi_2).\varphi_2 - \Delta G_{mél}$$

Les valeurs des paramètres de l'énergie pour lesquelles la courbure de l'énergie libre s'annule

$$\frac{\delta^2\Delta(\varphi_1)}{\delta{\varphi_1}^2} = 0$$

Définissent la frontière spinodale qui correspond à la limite de stabilité du système.

Π : représente la pression osmotique qu'il faut appliquer à un polymère en solution pour empêcher le passage de molécules du solvant vers la solution à travers une membrane perméable seulement aux molécules de solvant.

$$\chi = \frac{1}{1-2\varphi} Ln \frac{1-\varphi}{\varphi}$$

La courbe spinodale, obtenue en calculant, les points d'inflexion de l'énergie libre, est située à l'intérieur de la binodale. Son équation s'écrit :

$$\chi = \frac{1}{2\varphi(1-\varphi)}$$

Séparation de phase :

Soit un mélange de deux polymères de degré de polymérisation N et M pour lequel la densité d'énergie libre :

$$\frac{\Delta G.V}{k_B.T} = \sum_{i=1}^{m} \frac{\varphi_i}{N_i} Ln\varphi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \chi_{ij}\, \varphi_i \varphi_j$$

Se réduit à :

$$\frac{\Delta G.V}{k_B.T} = \frac{\varphi}{N} Ln\varphi + \frac{(1-\varphi)}{M} Ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi)$$

Cette énergie décrit aussi, dans la limite où M=1, la solution de polymère et la solution régulière dans la limite où M=N=1. Les deux quantités plus facile à obtenir sont la courbe spinodale et le point critique qui corespond au minimum de la courbe spinodale. On obtient la spinodale par annulation de la dérivée seconde

$$\chi = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{N\varphi} + \frac{1}{M(1-\varphi)}\right]$$

Et le point critique correspondant :

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{\frac{M}{N}}}{1+\sqrt{\frac{M}{N}}};\ \chi_c = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\sqrt{M}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\right]^2$$

Exercices corrigés sur le Chapitre V- Thermodynamique des mélanges de polymères

Exercice 1.

On propose de déterminer le paramètre d'interaction χ d'un mélange Polystyrène ($\overline{M(PS)}$ = 10000 g/mol, de densité d = 1,06) dans le cyclohexane (solvant) (M = 84 g/mol; d = 0,778) à 25°C. A cet effet, on prélève 1 mL d'une solution Polystyrène/cyclohexane de composition 90/10. L'énergie libre de mélange de cette solution est de 1,24 J. Calculer la valeur du paramètre d'interaction χ. Discuter le résultat.

On donne la constante des gaz parfaits R = 8,31 J/mol.K.

Réponse :

$$\Delta G_m = RTV\left[\frac{\varphi_1}{V_1}Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2}Ln\varphi_2 + \frac{\varphi_1\varphi_2\chi}{V_r}\right]$$

Avec : V : volume total,

R : constante des gaz parfait,

Φ : fraction volumique,

χ : paramètre d'interaction,

Vr : volume molaire.

1 : polystyrène et 2 : cyclohexane

$$\chi = \left[\frac{\frac{\Delta G_m}{RTV} - \left(\frac{\varphi_1}{V_1}Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2}Ln\varphi_2\right)}{\varphi_1\varphi_2}\right]V_r$$

Calcul de V_1 et V_2 pour pouvoir calculer Vr

$$V_r = n_1V_1 + n_2V_2$$

Pour cela, calcul d'abord du nombre de moles de chaque constituant :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{90}{10000} = 9 \times 10^{-3}\ moles.$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{10}{84} = 0{,}12\ moles.$$

Or

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}\ et\ V_2 = \frac{m_2}{\rho_2}$$

$$V_1 = \frac{90}{1060} = 0{,}085l\ et\ V_2 = \frac{10}{778} = 0{,}013l$$

Ainsi

$$V_r = (9 \times 10^{-3} \times 0{,}085) + (0{,}12 \times 0{,}013) = 2{,}325 \times 10^{-3} l$$

Calcul des fractions volumique :

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}085}{0{,}098} = 0{,}87$$

$$\varphi_1 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}013}{0{,}098} = 0{,}13$$

En remplaçant chaque chose par sa valeur, on aura :

$$\chi = \left[\frac{\frac{1{,}24}{8{,}31 \times 298 \times 10^{-3}} - \left(\frac{0{,}87}{0{,}085} Ln 0{,}87 + \frac{0{,}13}{0{,}013} Ln 0{,}13\right)}{0{,}87.0{,}13}\right] \times\ 2{,}325.10^{-3}$$

$$\chi = 1{,}21$$

Donc le cyclohexane n'est pas un bon solvant pour le polystyrène.

Exercice 2.

On étudie la variation du rapport $\frac{P}{P_0}$ en fonction de φ_2 pour un système benzène/caoutchouc naturel de haute masse molaire avec : P_0 : pression de vapeur du benzène pur à 20°C, P : pression de vapeur du benzène à 20°C en équilibre avec une solution concentrée de caoutchouc naturel de fraction volumique φ_2.

φ_2	0,441	0,549	0,710	0,823	0,945	0,969	0,988
P/P_0	0,948	0,890	0,729	0,534	0,212	0,124	0,048

1- Montrer que l'on peut déduire la valeur du paramètre d'interaction solvant-polymère χ.

1- Peut-on considérer que le benzène est un bon solvant du caoutchouc ?

Réponse :

1- Le potentiel chimique du benzène à l'état vapeur peut être assimilé à un gaz parfait :

$$\mu = RTLnP$$

$$\Delta\mu = RTLn\frac{P}{P_0}\ dans\ la\ phase\ vapeur \quad (1)$$

Dans la phase caoutchouc :

$$\Pi(\varphi_2) = \mu(\varphi_2).\varphi_2 - \Delta G_{mél}$$

Avec :

Π : représente la pression osmotique qu'il faut appliquer à un polymère en solution pour empêcher le passage de molécules du solvant vers la solution à travers une membrane perméable seulement aux molécules de solvant.

$$\mu(\varphi_2) = \frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_2}$$

$$\Delta G_{mél} = RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1}Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2}Ln\varphi_2 + \varphi_1\varphi_2\chi\right]$$

(1) : Benzène

(2) : Caoutchouc

$N_1 = 1$ (solvant).

Remplaçons $\varphi_1 par\ \varphi_2$

$$\Delta G_{mél} = RT\left[(1-\varphi_2)Ln(1-\varphi_2) + \frac{\varphi_2}{N_2}Ln\varphi_2 + (1-\varphi_2)\varphi_2\chi\right]$$

Dérivons :

$$\frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_2} = RT\left[-Ln(1-\varphi_2) + (-1) + \frac{1}{N_2}(Ln\varphi_2 + 1) + (1-2\varphi_2)\chi\right]$$

Multiplions $\frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_2}$ par $\varphi_2, on\ aura$:

$$\frac{\delta\Delta G_{mél}}{\delta\varphi_2}.\varphi_2 = RT\left[-\varphi_2 Ln(1-\varphi_2) + (-\varphi_2) + \frac{1}{N_2}(\varphi_2 Ln\varphi_2 + \varphi_2) + (\varphi_2 - 2{\varphi_2}^2)\chi\right]$$

$$\Pi(\varphi_2) = \mu(\varphi_2).\varphi_2 - \Delta G_{mél} = RT\left[-\varphi_2 Ln(1-\varphi_2) + (-\varphi_2) + \frac{1}{N_2}(\varphi_2 Ln\varphi_2 + \varphi_2) + (\varphi_2 - 2{\varphi_2}^2)\chi\right] - RT\left[(1-\varphi_2)Ln(1-\varphi_2) + \frac{\varphi_2}{N_2}Ln\varphi_2 + (1-\varphi_2)\varphi_2\chi\right]$$

$$\Pi(\varphi_2) = RT\left[-Ln(1-\varphi_2) - \varphi_2 + \frac{1}{N_2}\varphi_2 - \chi{\varphi_2}^2\right]$$

On trouve donc l'expression finale de $\Pi(\varphi_2)$

$$\Pi(\varphi_2) = RT\left[-Ln(1-\varphi_2) + \varphi_2(\frac{1}{N_2} - 1) - \chi{\varphi_2}^2\right]$$

Considérons que $1/N_2 = 0$

$$\Pi(\varphi_2) = RT[-Ln(1-\varphi_2) - \varphi_2 - \chi{\varphi_2}^2]$$

$$-\Pi(\varphi_2) = RT[Ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi{\varphi_2}^2] \quad (2)$$

En égalant les expressions(1) et (2), on aura :

$$[Ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi{\varphi_2}^2] = Ln\frac{P}{P_0}$$

Ainsi :

$$\chi = \frac{Ln\frac{P}{P_0} - Ln(1-\varphi_2) - \varphi_2}{{\varphi_2}^2}$$

Afin de calculer la valeur moyenne de χ, on doit calculer χ pour chaque valeur de P/P_0 et φ_2.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

φ_2	0,441	0,549	0,710	0,823	0,945	0,969	0,988
P/P_0	0,948	0,890	0,729	0,534	0,212	0,124	0,048
χ	0,449	0,434	0,420	0,416	0,453	0,445	0,408

On trouve donc une valeur moyenne de : 0,475.

2- La valeur de χ reste voisine de 0,5, donc le benzène n'est pas un bon solvant pour le caoutchouc.

Exercice 3.

Calculer les conditions critiques de miscibilité d'un mélange de deux polymères ayant respectivement r_1 et r_2 segments de volume équivalent et caractérisés par un paramètre d'interaction thermodynamique χ_{12}.

Réponse :

$$\mu(\varphi_1) = \frac{\delta \Delta G_{mél}}{\delta \varphi_1}$$

$$\Delta G_{mél} = RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1} Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} Ln\varphi_2 + \varphi_1\varphi_2\chi\right]$$

(1) : Polymère 1

(2) : Polymère 2

Remplaçons $\varphi_2 par\ \varphi_1$

$$\Delta G_{mél} = RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1} Ln\varphi_1 + \frac{(1-\varphi_1)}{N_2} Ln(1-\varphi_1) \quad + (1-\varphi_1)\varphi_1\chi\right]$$

Dérivons :

$$\frac{\delta \Delta G_{mél}}{\delta \varphi_1} = RT\left[\frac{1}{N_1}(Ln\varphi_1 + 1) + \frac{1}{N_2}(-Ln(1-\varphi_1) - 1) + (1-2\varphi_1)\chi\right]$$

Multiplions $\frac{\delta \Delta G_{mél}}{\delta \varphi_1}$ par $\varphi_1, on\ aura$:

$$\frac{\delta \Delta G_{mél}}{\delta \varphi_1}.\varphi_1 = RT\left[\frac{1}{N_1}(\varphi_1 Ln\varphi_1 + \varphi_1) + \frac{1}{N_2}(-\varphi_1 Ln(1-\varphi_1) - \varphi_1) + (\varphi_1 - 2{\varphi_1}^2)\chi\right]$$

$$\Pi(\varphi_1) = \mu(\varphi_1).\varphi_1 - \Delta G_{mél}$$

$$= RT\left[\frac{1}{N_1}(\varphi_1 Ln\varphi_1 + \varphi_1) + \frac{1}{N_2}(-\varphi_1 Ln(1-\varphi_1) - \varphi_1) + (\varphi_1 - 2{\varphi_1}^2)\chi\right] - RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1}Ln\varphi_1 + \frac{(1-\varphi_1)}{N_2}Ln(1-\varphi_1) + (1-\varphi_1)\varphi_1\chi\right]$$

$$\Pi(\varphi_1) = RT\left[-\frac{1}{N_2}Ln(1-\varphi_1) + \varphi_2(\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2}) - \chi{\varphi_2}^2\right]$$

On trouve donc l'expression finale de $\Pi(\varphi_1)$

$$N_2.\Pi(\varphi_1) = RT\left[-Ln(1-\varphi_1) + \varphi_1(\frac{N_2}{N_1} - 1) - \chi N_2{\varphi_2}^2\right]$$

$$-N_2.\Pi(\varphi_1) = RT\left[Ln(1-\varphi_1) + \varphi_1\left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) + \chi N_2{\varphi_1}^2\right]$$

En dérivant par rapport à φ_1

$$\frac{\delta \Pi(\varphi_1)}{\delta \varphi_1} = RT\left[\frac{-1}{(1-\varphi_1)} + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) + 2\chi N_2\varphi_1\right]$$

$$\frac{\delta^2 \Pi(\varphi_1)}{\delta {\varphi_1}^2} = RT\left[\frac{-1}{(1-\varphi_1)^2} + 2\chi N_2\right]$$

Au point critique ces deux dérivées s'annulent, on aura donc un système d'équations :

$$\begin{cases} \dfrac{-1}{(1-\varphi_1)} + \left(1 - \dfrac{N_2}{N_1}\right) + 2\chi N_2 \varphi_1 = 0 \quad (1) \\ \dfrac{-1}{(1-\varphi_1)^2} + 2\chi N_2 = 0 \quad (2) \end{cases}$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura :

$$\frac{-1}{(1-\varphi_1)} + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) + \frac{+1}{(1-\varphi_1)^2}\varphi_1$$

En posant

$$X = \frac{1}{(1-\varphi_1)} \Rightarrow \varphi_1 = \frac{X-1}{X}$$

L'équation (1) devient :

$$-X + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) + X^2\left(\frac{X-1}{X}\right) = X^2 - 2X + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) = 0$$

Cela revient à résoudre une équation du second ordre :

$$\Delta = 4 - 4\left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) = 4.\frac{N_2}{N_1}$$

Ainsi

$$X = \frac{2 + 2\sqrt{\dfrac{N_2}{N_1}}}{2} = 1 + \sqrt{\frac{N_2}{N_1}}$$

Donc

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{\dfrac{N_2}{N_1}}}{1 + \sqrt{\dfrac{N_2}{N_1}}}$$

Détermination de χ

$$\chi = \frac{1}{2N_2(1-\varphi_1)^2} = \frac{X^2}{2N_2}$$

$$\chi = \frac{\left(1+\sqrt{\frac{N_2}{N_1}}\right)^2}{2N_2} = \frac{1}{2N_2}\left(\frac{N_1^{1/2}+N_2^{1/2}}{N_1^{1/2}}\right)^2$$

$$\chi = \frac{1}{2}\left(\frac{N_1^{1/2}+N_2^{1/2}}{N_2^{1/2}.N_1^{1/2}}\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N_1}}+\frac{1}{\sqrt{N_2}}\right)^2$$

Exercice 4.

On considère une solution formée d'un polymère (A) de degré de polymérisation M, et d'un solvant (B). On considère un modèle de type « Flory-Huggins » sur réseau. On appelle ϕ la fraction des sites occupée par le polymère et (1-ϕ) celle occupée par les molécules de solvant.

Soit l'écriture suivante de l'énergie libre:

$\Delta G_m(\phi,T) = k_BT\,[(\phi/M)\,\mathrm{Ln}\,\phi + (1-\phi)\,\mathrm{Ln}(1-\phi)] + \varepsilon_{AA}\,\phi^2 + 2\,\varepsilon_{AB}\,\phi\,(1-\phi) + \varepsilon_{BB}\,(1-\phi)^2$

Avec K_B : est la constante de Boltzman, $K_B = 1{,}38\times10^{-23}$ J/K.

Les énergies d'interaction (ε_{AA}, ε_{BB} et ε_{AB}) sont négatives, et telles que $|\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}| > 2\,|\varepsilon_{AB}|$;

On pose : $\chi(T) = -(\varepsilon_{AA} - 2\,\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB}) / k_BT$. $\chi(T)$ est appelé paramètre d'interaction de Flory.

1- Justifier l'écriture de l'expression de $\Delta G_m(\phi,T)$

On se place dans l'hypothèse $\phi \ll 1$. Montrer alors, en étudiant les propriétés de convexité (le mélange est instable et se sépare en deux phases) de l'énergie libre ci-dessus, que le point critique de démixtion entre polymère et solvant se trouve à une température Tc telle que le paramètre de Flory $\chi = 1/2$.

Réponse.

La théorie de Flory-Huggins, pour les polymères s'iscrpire de la théorie de solutions régulières. Dans le cas d'un mélange de deux polymères, l'énergie libre s'écrit :

$\Delta G_m(\phi,T) = k_BT [(\phi /M) Ln \phi + ((1- \phi)/N) Ln(1- \phi)] + \chi \phi (1- \phi)]$

Avec :

K_B : constante de Boltzman,

ϕ : Fraction volumique,

N=1 (solvant) et M : degré de polymérisation du polymère.

Dans la première question, on nous demande de justifier l'écriture :

$\Delta G_m(\phi,T) = k_BT [(\phi /M) Ln \phi + (1- \phi) Ln(1- \phi)] + \varepsilon_{AA} \phi^2 + 2 \varepsilon_{AB} \phi (1- \phi) + \varepsilon_{BB} (1- \phi)^2$

Nous devons donc faire une analogie entre les deux équations :

Appelons :

$A = K_BT(\chi \phi (1- \phi)$

$A' = \varepsilon_{AA} \phi^2 + 2 \varepsilon_{AB} \phi (1- \phi) + \varepsilon_{BB} (1- \phi)^2$

En remplaçant χ par son expression,

$A= K_BT(- (\varepsilon_{AA} - 2 \varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB}) / k_BT) \phi (1- \phi))$

En développant A et A', et en tenant compte de $|\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}| > 2 |\varepsilon_{AB}|$, on aura :

$A= - \varepsilon_{AA} \phi - \varepsilon_{BB} \phi + \varepsilon_{AA} \phi^2 + \varepsilon_{BB} \phi^2$

$A' = \varepsilon_{AA} \phi^2 + \varepsilon_{BB} \phi^2 + 2 \varepsilon_{AB} \phi + \varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{BB} \phi$

Donc pour que A soit égal à A', il faut que :

$E_{BB} - 2\varepsilon_{BB} \phi = 0$

L'écriture précédente de l'énergie libre est vérifiée si ϕ= ½.

2- Montrons que χ = ½

Avec le même raisonnement élaboré dans l'exercice 3, nous arrivons à l'expression de χ

$$\chi = = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{\sqrt{M}}\right)^2 = \frac{1}{2} \text{ (N = 1 et } \frac{1}{\sqrt{M}} \approx 0)$$

Exercice 5.

On propose d'étudier la solution du PS dans le cyclohexane (M = 84 g/mol ; d 0,77) à 35°C. A cet effet, on prélève 1 mL d'une solution PS/cyclohexane. Le paramètre d'interaction $\chi_{1,2}$ = 0,5. $\overline{M(PS)}$ = 10000 g/mol et sa densité d = 1,06.

Quelle est la composition du mélange qui donnerait la meilleure dissolution du PS dans le cyclohexane. Justifier votre réponse.

$K_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K.

Réponse :

Calcul de la composition du mélange :

Cela revient à déterminer tout d'abord les masses du polymère et du solvant à prélever.

Soit le polymère que l'on va noter par (1) et le cyclohexane noté par (2),

$$m_1 = \rho_1 . V_1 = \rho_1 . \varphi_1 . V_t = d_1 . \rho_{eau} . \varphi_1 . V_t \ (*)$$

$$m_2 = \rho_2 . V_2 = \rho_2 . \varphi_2 . V_t = d_2 . \rho_{eau} . \varphi_2 . V_t \ (**)$$

Sachant que :

$$V_t = 1\ mL$$

Alors les inconnues ici sont $. \varphi_1 et . \varphi_2$ que l'on déterminera à partir de l'expression de l'énergie libre du mélange :

$$\Delta G_{mél} = RT\left[\frac{\varphi_1}{N_1} Ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} Ln\varphi_2 + \varphi_1\varphi_2\chi\right]$$

Or dans l'exercice on nous demande de trouver la composition du mélange qui donnerait la meilleure dissolution du PS dans le cyclohexane.

On sait que un mélange est miscible en tout point à des températures supérieures à la température critique qui est déterminée mathématiquement par :

$$\frac{\delta \Delta G_m}{\delta \varphi} = \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \varphi^2} = \frac{\delta^3 \Delta G_m}{\delta \varphi^3} = 0$$

Ou

$$\frac{\delta \Pi}{\delta \varphi} = \frac{\delta^2 \Pi}{\delta \varphi^2} = 0$$

En appliquant

$$\frac{\delta \Pi}{\delta \varphi} = \frac{\delta^2 \Pi}{\delta \varphi^2} = 0$$

En refaisant la démonstration citée dans l'exercice 3, on retrouve l'expression de la fraction volumique :

$$\varphi_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_2}{N_1}}}{1 + \sqrt{\frac{N_2}{N_1}}}$$

Application numérique :

$$\varphi_1 = \frac{\sqrt{\frac{1}{96{,}15}}}{1 + \sqrt{\frac{1}{96{,}15}}} = 0{,}0925$$

Ainsi :

$$\varphi_2 = 1 - 0{,}0925 = 0{,}9075$$

En remplaçant dans $(*) et\ (**)$, on trouve :

$$m_1 = d_1 . \rho_{eau} . \varphi_1 . V_t = 1{,}06 \times 10000 \times 0{,}0925 \times 10^{-3} = 0{,}098\ g$$

$$m_2 = d_2 . \rho_{eau} . \varphi_2 . V_t = 0{,}77 \times 1000 \times 0{,}9075 \times 10^{-3} = 0{,}7\ g$$

Ainsi les fractions massiques :

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = 0{,}1228 = 12{,}28\%$$

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{,}8772 = 87{,}72\%$$

Exercice 6.

Deux polymères monodisperses de même structure chimique dont les masses molaires diffèrent d'un facteur 3 sont mélangés physiquement par malaxage et chauffage afin d'obtenir un matériau blend. En quelle proportion devra t-on introduire chacun des constituants pour avoir un indice de polydispersité (I = Mw/Mn) maximum ?

Réponse :

Soient deux polymères P_1 et P_2 monodisperses tels que :

$$I_1 = 1 \Rightarrow \overline{M_{n1}} = \overline{M_{w1}}$$

$$I_2 = 1 \Rightarrow \overline{M_{n2}} = \overline{M_{w2}}$$

Et qui diffèrent d'un facteur égal à 3 :

$$P_1 = 3.P_2 \Rightarrow \begin{cases} \overline{M_{n1}} = 3\,\overline{M_{n2}} \\ \overline{M_{w1}} = 3\,\overline{M_{w2}} \end{cases}$$

Afin d'aboutir à un indice de polymolécularité du mélange maximum :

On peut exprimer un maximum (point d'inflexion) en mathématiques par :

$$I_m = maximum \Rightarrow \frac{\delta I_m}{\delta w} = 0 \; ou \; \frac{\delta I_m}{\delta x} = 0$$

Avec x : fraction molaire et w : fraction massique.

Ayant expliqué et analysé les données de l'exercice, nous passons maintenant à sa résolution :

On sait que l'indice de polymolécularité ou de polydispersité s'exprime ainsi :

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

Dans le cas d'un mélange on peut écrire :

$$I_m = \frac{\overline{M}_{wm}}{\overline{M}_{nm}}$$

M désigne mélange.

$$I_m = \frac{w_1\overline{M}_{w1+}\, w_2\overline{M}_{w2}}{x_1\overline{M}_{n1+}\, x_2\overline{M}_{n2}}$$

Or : $\begin{cases}\overline{M_{n1}} = 3\,\overline{M_{n2}} \\ \overline{M_{w1}} = 3\,\overline{M_{w2}}\end{cases}$

$$I_m = \frac{w_1 3.\,\overline{M}_{w2+}\, w_2\overline{M}_{w2}}{x_1 3.\,\overline{M}_{n2+}\, x_2\overline{M}_{n2}}$$

Sachant aussi que

$$x_1 + x_2 = 1$$

Et

$$w_1 + w_2 = 1$$

L'expression de I_m devient :

$$I_m = \frac{\overline{M}_{w2}\,(2w_1 + 1)}{\overline{M}_{n2}\,(2x_1 + 1)}$$

Et puisque P1 est monodisperse alors :

$$I_m = \frac{(2w_1 + 1)}{(2x_1 + 1)} \quad (*)$$

Exprimons la fraction molaire en fonction de la fraction massique :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{\overline{M}_{n1}}}{\frac{m_1}{\overline{M}_{n1}} + \frac{m_2}{\overline{M}_{n2}}} = \frac{\frac{m_1}{\overline{M}_{n1}}}{\frac{m_1}{\overline{M}_{n1}} + \frac{m_2}{\frac{\overline{M}_{n1}}{3}}}$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + 3\,m_2}$$

En multiplions et divisons par

$$\frac{1}{m_1 + m_2}$$

On obtient :

$$x_1 = \frac{w_1}{w_1 + 3\,w_2}$$

Et comme : $w_2 = 1 - w_1$,

$$x_1 = \frac{w_1}{-2w_1 + 3} \quad (**)$$

En remplaçant $(**) dans (*), on\ aura$:

$$I_m = \frac{-4w_1^2 + 4w_1 + 3}{3}$$

Rappelons ce que nous avons déjà évoqué plus haut :

On peut exprimer un maximum (point d'inflexion) en mathématiques par :

$$I_m = maximum \Rightarrow \frac{\delta I_m}{\delta w} = 0\ ou\ \frac{\delta I_m}{\delta x} = 0$$

Alors :

$$\frac{\delta I_m}{\delta w_1} = 0 \Rightarrow -8w_1 + 4 = 0$$

Il en découle que : $w_1 = 0{,}5\ et\ donc\ w_2 = 1 - w_1 = 0{,}5$.

Exercice 7.

On dispose de deux polymères supposés monodisperses de masses molaires respectives 10 000 g/mol et 50 000 g/mol. On veut formuler 1 Kg d'un mélange de masse molaire moyenne en masse 20 000 g/mol. Calculer la composition de ce mélange et déterminer la dispersité.

Réponse :

Soient deux polymères monodisperses :

$$\begin{cases} \overline{M_{n1}} = \overline{M_{w1}} \\ \overline{M_{n2}} = \overline{M_{w2}} \end{cases}$$

Détermination d'abord m_1 :

$$\overline{M}_{wm} = w_1\overline{M}_{w1+}\, w_2\overline{M}_{w2}$$
$$\overline{M}_{wm} = w_1\overline{M}_{w1+}\,(1-w_1)\overline{M}_{w2}$$

$$\overline{M}_{wm} = w_1(\overline{M}_{w1} - \overline{M}_{w2}) + \overline{M}_{w2}$$

$$\overline{M}_{wm} = (\frac{m_1}{m_1+m_2})(\overline{M}_{w1} - \overline{M}_{w2}) + \overline{M}_{w2}$$

Ainsi :

$$\frac{m_1}{m_1+m_2} = \frac{\overline{M}_{wm} - \overline{M}_{w2}}{\overline{M}_{w1} - \overline{M}_{w2}}$$

Application numérique :

$$\frac{m_1}{m_1+m_2} = \frac{20\,000 - 50\,000}{10\,000 - 50\,000} = 0{,}75$$

Sachant que $m_1 + m_2 = 1000\ g$,

$$m_1 = 750\ g, il\ en\ déduit\ que\ m_2 = 250\ g$$

Calcul de sa dispersité :

On sait que la dispersité:

$$I_{m=}\ \frac{\overline{M_{wm}}}{\overline{M_{nm}}}$$

Connaissant la masse molaire moyenne en masse, je dois calculer celle en nombre :

$$\frac{1}{\overline{M_{nm}}} = \sum \frac{w_i}{\overline{M}_i} = \frac{\frac{750}{1000}}{10000} + \frac{\frac{250}{1000}}{50000} = 8 \times 10^{-5}$$

Ainsi:

$$\bar{M}_{nm} = 12500\ g/mol$$

On en déduit donc la dispersité de ce mélange de polymère :

$$I_{m=}\ \frac{\overline{M_{wm}}}{\overline{M_{nm}}} = \frac{20000}{12500} = 1{,}6$$

Chapitre VI-Propriétés thermodynamiques des polymères.

I- Introduction

Les polymères existent sous trois états qui sont principalement :

- L'état cristallin, qui est l'arrangement le mieux ordonné des entités macromoléculaires constituant le polymère et est concrétisé sous forme de cristaux de petites dimensions, nous parlerons donc d'un état ordonné.
- L'état amorphe, qui correspond à l'enchaînement désordonné des macromolécules constituant le polymère.
- L'état semi-cristallin, c'est un état qui conjugue les deux : cristallin et amorphe.

Chaque état diffère des autres par ses propriétés thermodynamiques.

II- La transition vitreuse

C'est le passage brusque d'un état fondu à un état vitreux. La température à laquelle il se passe ce changement est appelée la température de transition vitreuse (T_g).

II-1. Facteurs influençant la T_g

- Paramètres liés à la structure chimique
    a) La rigidité de la chaîne principale augmente la Tg, exemple du polycarbonate,
    b) La flexibilité de la chaîne principale diminue la Tg, exemple du polyéthylène
    c) Les groupements latéraux rigides augmentent la Tg, exemple du PMMA,
    d) Les groupements latéraux flexibles diminuent la Tg, exemple du polypropylène,
- L'effet de la polarité, la polarité augmente la Tg, exemple du PVC
- L'effet de la masse molaire, une masse molaire élevée augmente le Tg,
- L'effet d'un plastifiant, le solvant abaisse la Tg,

- L'effet de la copolymérisation, la copolymérisation influence sur la Tg ; soient deux polymères A et B

La Tg du copolymère résultant est donnée par la relation de Gardon et Taylor :

$$Tg = w_A Tg_A + w_B Tg_B$$

Avec w_A et w_B étant les fractions massiques des polymères A et B respectivement,

Et par l'equation de Fox (1956)

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{w_i}{T_{gi}}$$

III- Fusion des polymères semi-cristallins

La température de fusion d'un polymère semi-cristallin est la température à laquelle les zones cristallines du polymère passent à l'état fondu. Elle est symbolisée par T_f ou T_m. La température de fusion est une transition endothermique.

III-1. Facteurs influençant la T_f

- Paramètres liés au degré de polymérisation, un faible degré de polymérisation augmentent la T_m.
- Paramètres liés à la structure. La présence de défauts structuraux abaisse fortement régularité des assemblages cristallins, il en résulte un abaissement des interactions moléculaires et donc un abaissement de la Tm.

IV- Température de cristallisation des polymères cristallins

On la symbolise par T_c. C'est la température à laquelle le polymère fondu se transforme en des arrangements ordonnés. C'est une transition exothermique.

IV-1. Facteurs influençant la T_c

- Paramètres liés aux additifs et charges, ils augmentent le taux de cristallinité,

- Paramètres liés à la structure et à la masse des polymères, une masse molaire élevée des chaînes linéaires augmentent le taux de cristallinité, ainsi que la rigidité de la chaîne principale. Au contraire, la ramification, les groupements latéraux volumineux et la réticulation diminuent le taux de cristallinité.

Expression du taux de cristallinité :

$$\chi_m = \frac{masse\ de\ la\ zone\ cristalline}{masse\ totale\ du\ polymère}$$

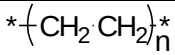
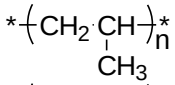
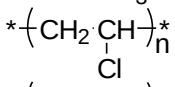
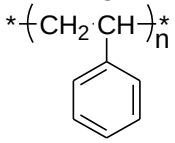
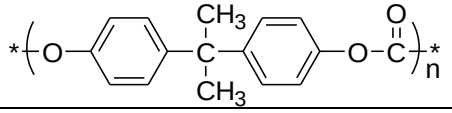
Exercices corrigés sur le Chapitre VI-Propriétés thermodynamiques des polymères

Exercice 1.

Expliquer la valeur de la Tg des polymères regroupés dans le tableau ci-dessous en fonction de leur structure. Comment peut-on abaisser la Tg du PVC ?

Polymère	Tg (°C)
Polyéthylène (PE)	-20°C
Polypropylène (PP)	5
Polychlorure de vinyle (PVC)	80°
Polystyrène (PS)	100
Polycarbonate (PC)	140

Réponse :

Polymère	Structure	Tg (°C)	Explication
Polyéthylène (PE)		-20°C	La chaîne principale est flexible diminue la Tg
Polypropylène (PP)		5	Groupement latérale flexible diminue la Tg
Polychlorure de vinyle (PVC)		80°	La polarité augmente la Tg
Polystyrène (PS)		100	La rigidité du groupement latéral augmente la Tg
Polycarbonate (PC)		140	Rigidité de la chaîne principale augmente la Tg

Exercice 2.

Soit le tableau des fractions massiques (%) des différentes masses molaires du PMMA :

Masse molaire (Kg/mole)	Pourcentage massique (%)
93	41,5
3500	25,5
80	24,2
120	8,8

La température de transition vitreuse (Tg) du PMMA dépend de sa masse molaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ suivant le graphe :

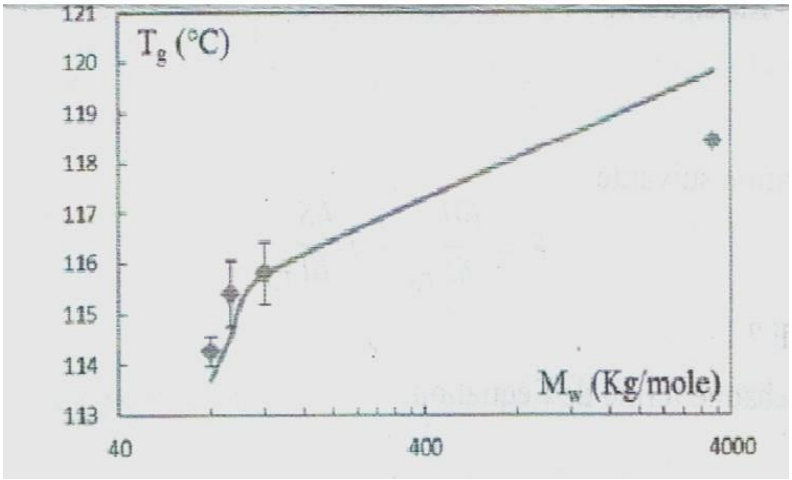


Figure VI-1. Représentative de l'évolution de la Tg avec la masse molaire du PMMA.

1- Quelle est la Tg de ce polymère ?

2- Calculer l'indice de polydispersité (polymolécularité).

Réponse :

1- La Tg du polymère est déterminée graphiquement. Pour cela, je dois calculer la masse molaire moyenne en poids puisque, puis mettre sa valeur sur l'axe des abscisses ainsi, et par projection sur le graphe nous pourrons déterminer Tg.

Calcul de la masse moyenne en poids :

$$\overline{M_w} = \sum w_i \,.\, M_i$$

$\overline{M_w} = (0{,}415 \times 93) + (0{,}255 \times 3500) + (0{,}242 \times 80) + (0{,}088 \times 120) = 961{,}015$ Kg/mol

On trouve donc Tg = 118°C.

2- Calcul de l'indice de polydispersité Ip:

$$I_P = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

Pour cela calcul de la masse polaire moyenne en masse :

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \sum \frac{w_i}{M_i}$$

$$\frac{1}{\overline{M_n}} = \frac{0{,}415}{93} + \frac{0{,}255}{3500} + \frac{0{,}242}{80} + \frac{0{,}088}{120} = 8{,}29.10^{-3}$$

$$\overline{M_n} = 120{,}575\ Kg/mol$$

Ainsi

$$I_P = 7{,}97$$

Chapitre VII-Description statistique d'une chaîne de polymère

I- Modèle de la chaîne idéale

Ce modèle est le point de départ des modèles utilisés en physique des polymères où l'on considère qu'il n'existe pas d'interactions entre monomères ou solvants et monomère-solvants.

I-1. Calcul de la distance d'une chaîne parfaitement linéaire à extrémités libres

$\langle R^2 \rangle = nC_n l^2$: écart quadratique moyen entre extrémités

Avec :

n : entier naturel, il représente le nombre de liaisons,

l : représente la longueur de la liaison,

Cn : représente la longueur de corrélation entre les segments de la chaîne. C'est un rapport caractéristique pour chaque polymère.

I-2. Rayon de giration :

Il est calculé dans quand les extrémités ne sont pas libres comme dans le cas d'un macrocycle ou d'une structure en étoile.

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\sum \langle m_i \, s_i^2 \rangle}{\sum m_i}$$

s : représente la distance de i au centre de gravité de la macromolécule,

i : entité constituant la macromolécule,

m : masse de chaque entité constituant la macromolécule.

I-3. Chaîne à rotation libre

Dans ce cas, on prend en compte l'angle de valence

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + cos\theta}{1 - cos\theta}$$

I-4. Chaîne à rotation gênée

C'est le cas d'une chaîne encombrée ayant la difficulté à tourner autour d'elle-même, ce qui peut provoquer une torsion.

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + cos\theta}{1 - cos\theta} \frac{1 + \langle cos\Phi \rangle}{1 - \langle cos\Phi \rangle}$$

Avec Φ: $anglede\ torsion.$

I-5. Segment de Kuhn

$$\langle R^2 \rangle = n_K L_K^2$$

Avec :

n_K : assemblage d'entités constituant le segment,

L_K : longueur de cet assemblage.

II- Chaîne réelle

Dans ce cas les interactions entre monomères et solvant sont prises en considération, il en résulte une énergie d'interaction notée ε.

Soit l'énergie d'un mélange monomère-solvant :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$$

A haute température : $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}), favorise\ le\ contact\ solvant - polymère$

On parlera d'un bon solvant. En réalité, chaque monomère est entouré d'un cortège de molécules de solvant. Ce qui donne naissance à un volume inaccessible aux autres monomères provoquant leur répulsion. ***Ce volume est appelé volume exclu.***

A basse température : $\varepsilon_{12} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}), favorise\ le\ contact\ solvant - solvant\ et\ polymère - polymère.$

Dans ce cas, le contact solvant-solvant et polymère-polymère est favorisé, la chaîne de polymère s'effondre sur elle-même. On parlera d'un mauvais solvant.

Il existe une situation intermédiaire où $\Delta\varepsilon = 0$, ceci se passe à une température théta appelée température de composition de Flory où la chaîne est quasiment idéale (les forces attractives et répulsives se compensent).

$$\text{Si } T > théta, bon\ solvant$$

$$\text{Si } T < théta, mauvais\ solvant$$

$$T = théta, solvant - théta$$

Exercices sur le ChapitreVII-Description statistique d'une chaîne de polymère

---

Exercice 1.

Calculer le carré moyen de la distance bout à bout d'une chaîne flexible de polyéthylène de masse molaire moyenne en nombre égale à 10^6 g/mol, considérée comme une pelote statistique. On donne C-C = 0,154 nm et C∞ = 7.

Réponse :

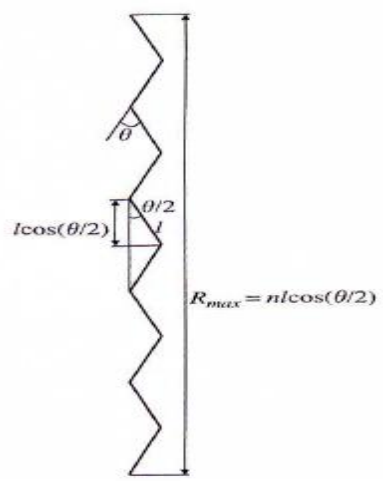
$$\langle R^2 \rangle = nC_n l^2$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\overline{M_n}}{M_0} C_n l^2$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{10^6}{28} \times 7 \times (0{,}154)^2 = 5929\ nm^2$$

Exercice 2

Calculer la longueur du segment de Kuhn du polypropylène. Combien de monomères représentent un monomère de Kuhn? Calculer la masse molaire du monomère de Kuhn. Pour le calcul de Rmax, utiliser la conformation trans avec θ = 68° comme le montre la figure ci-dessous.



Données : C-C = 0,154 nm ; C_n = 5,9 et $\overline{M_n} = 10^7 g/mol$

Réponse :

- Calcul de la longueur du segment de kuhn :

A partir de

$$\langle R^2 \rangle = L_K R_{max}$$

$$L_K = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} = \frac{nC_n l^2}{nl\cos(\frac{\theta}{2})} = \frac{C_n l}{\cos(\frac{\theta}{2})}$$

Ainsi :

$$L_K = \frac{5{,}9 \times 0{,}154}{\cos(34)} = 1{,}096\ nm$$

-calcul du nombre de monomères de Kuhn :

On sait que

$$\langle R^2 \rangle = n_K L_K^2 = L_K R_{max}$$

Il en découle :

$$n_K L_K = R_{max}$$

Donc :

$$n_K = \frac{R_{max}}{L_k} = \frac{nlcos(\frac{\theta}{2})}{L_K} = \frac{\frac{10^7}{42} \times 0{,}154 \times cos(\frac{68}{2})}{1{,}096} \approx 27736$$

- Calcul de la masse molaire du monomère de Kuhn :

Nous l'appelons : M_0'

$$\bar{M}_n = n_K M_0'$$

$$M_0' = \frac{\bar{M}_n}{n_K} = \frac{10^7}{27736} = 360{,}54\ g/mol$$

Sachant que chaque liaison est portée par deux monomères, donc la masse molaire du monomère de Kuhn est de 180,27 g/mol.

Exercice 3.

On a observé pour une série de fractions de polystyrène en solution dans le cyclohexane dans les conditions θ les valeurs suivantes du rayon de giration :

M = 5. 10^4 g/mol $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 3,8 nm

M = 12. 10^4 g/mol $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 5,85 nm

M = 40. 10^4 g/mol $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 10,7 nm

Calculer les concentrations en g/cm^3 à l'intérieur de la pelote macromoléculaire considérée comme une sphère de rayon $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ de densité uniforme.

Réponse :

Soit la concentration massique :

$$C_m = \frac{m}{V}$$

$$C_m = \frac{M}{N_A V}$$

La pelote statistique étant considérée comme une sphère, donc :

$$C_m = \frac{M}{N_A \frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{M}{N_A \frac{4\pi r^3}{3}}$$

Avec r = $\langle R^2 \rangle^{1/2}$

Application numérique :

M = 5. 10^4 g/mol et $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 3,8 nm

$$C_m = \frac{50\,000}{6{,}023 \times 10^{23} \times \frac{4 \times 3{,}14 \times (3{,}8 \times 10^{-7})^3}{3}} = 36{,}13 \times 10^{-2} g/cm^3$$

M = 12. 10^4 g/mol $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 5,85 nm

$$C_m = \frac{120\,000}{6{,}023 \times 10^{23} \times \frac{4 \times 3{,}14 \times (5{,}85 \times 10^{-7})^3}{3}} = 23{,}77 \times 10^{-2} g/cm^3$$

M = 40. 10^4 g/mol $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ = 10,7 nm

$$C_m = \frac{400\,000}{6{,}023 \times 10^{23} \times \frac{4 \times 3{,}14 \times (10{,}7 \times 10^{-7})^3}{3}} = 12{,}9 \times 10^{-2} g/cm^3$$

.

Chapitre VIII-Origine physique de l'élasticité caoutchoutique

I- Introduction

L'élasticité, est une propriété qu'a un matériau après avoir été déformé par une force extérieure de reprendre sa forme initiale lorsque cette force s'arrête. On parlera donc d'une déformation réversible.

II- Origine physique de l'élasticité

Afin d'expliquer l'élasticité, et sachant que le volume ne change pas au moment de la déformation élastique, nous utiliserons la relation thermodynamique de Helmotz.

La déformation qui suit concerne une déformation uniaxiale :

$$A = U - TS$$

(avec T = constante).

Avec A : énergie libre de Helmotz, U = énergie interne, S : l'entropie.

Soit un système subissant une transformation réversible :

$$dU = dW + dQ\ (*)$$

Avec : W : travail fourni par le système

Q : la quantité de chaleur

$$dA = dU - SdT - TdS\ (**)$$

En remplaçant $(*)dans\ (**)$

Alors :

$$dA = -dW + dQ - SdT - TdS$$

Sachant que

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

dA deviendra ::

$$dA = -dW + TdS - SdT - TdS$$

$$dA = -dW - SdT$$

$$dW = -Fdl + PdV = -Fdl\ (V = constante)$$

F étant la force de rétraction

Ainsi :

$$dA = Fdl - SdT$$

dA étant une différentielle totale exacte alors elle peut s'écrire sous sa forme différentielle

$$dA = \frac{\delta A}{\delta l}.dl + \frac{\delta A}{\delta T}.dT$$

Par analogie :

$$\begin{cases} \frac{\delta A}{\delta l} = F \\ et \\ \frac{\delta A}{\delta T} = -S \end{cases}$$

$$F = \frac{\delta A}{\delta l} = \frac{\delta (U - TS)}{\delta l} = \frac{\delta U}{\delta l} - \frac{T\delta S}{\delta l}$$

Donc à la force de rappel ou la force de rétraction F s'exprime par :

$$F = \frac{\delta U}{\delta l} - \frac{T\delta S}{\delta l}$$

Cette équation révèle l'apport de l'énergie interne et de l'entropie à la force de rétraction élastique.

Avec :

$$\frac{\delta U}{\delta l}\ \ force\ de\ rétraction\ enthalpique$$

Et

$$\frac{\delta S}{\delta l}\ \ force\ de\ rétraction\ entropique$$

La force de rétraction élastique est donc constituée de deux contributions d'une part une force de rétraction enthalpique et d'autre part d'une force de rétraction entropique.

L'énergie mécanique apportée au système est stockée sous forme d'augmentation de l'énergie interne en modifiant les distances intraatomique ou les angles de valence, et sous forme de chaleur avec la diminution de l'entropie du système.

On arrive avec la même démonstration pour les deux cas suivants ;

Cas de cisaillement :

$$F = \frac{1}{v}\left(\frac{\delta U}{\delta \gamma}\right) - \frac{T}{v}\left(\frac{\delta S}{\delta \gamma}\right)$$

Avec : $\gamma : angle\ de\ cisaillement, v : volume;\ dw_{cis} = -\tau\ v\ d\gamma$

Cas d'une compression uniforme

$$F = -\frac{\delta U}{\delta v} + T\ \frac{\delta S}{\delta v}$$

Avec dW = -PdV.

III- Contrainte normale uniaxiale

III-1. Définitions

- **Déformation :** c'est la contrainte que subit un corps sous l'effet d'une force mécanique.
- **Déformation longitudinale :** c'est l'allongement ou le raccourcissement que subit un matériau sous l'effet d'une traction.$\delta = l - l_0$.
- **Déformation unitaire :** c'est une déformation par unité de longueur : $\varepsilon = \frac{\delta}{l_0}$

III-2. Loi de Hooke **:** $\sigma = E.\varepsilon$ avec E : module de Young

III-3. Dilatation thermique

Une élévation de température provoque une dilatation tandis qu'un refroidissement provoque une contraction : $\varepsilon = \alpha.\Delta T$. avec $\alpha : coefficient\ de\ dilatationthermique$

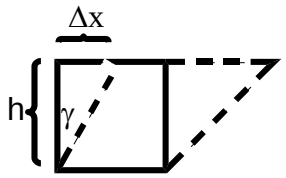
$$\Delta T : variation\ de\ la\ température, T_f - T_i$$

Si $T_f > T_i \Rightarrow .\Delta T > 0 \Rightarrow allongement$

Si $T_f < T_i \Rightarrow .\Delta T < 0 \Rightarrow contraction$

IV concept de contrainte de cisaillement

Dans ce cas, le corps se déforme comme s'il y avait glissement entre les surfaces successives :



$\frac{\Delta x}{h} = \gamma$

La loi de Hooke de cisaillement : $\tau = G.\gamma$ avec G : module de cisaillement ou module de rigidité

$$G = \frac{E}{2(1+\vartheta)}\ avec\ \vartheta : coefficient\ de\ Poisson$$

V- Compression uniforme

Soit P la pression exercée sur le matériau : $P = -K\frac{\Delta V}{V}$ avec K : module de compression uniforme. **Il existe une relation entre E et K :** $K = \frac{E}{3(1+\vartheta)}$

Exercices corrigés sur le Chapitre VIII-Origine physique de l'élasticité caoutchoutique

Exercice 1.

Quel est la déformation unitaire que subit une pièce de métal de 5 m de long qui s'étire de 2 mm sous l'action d'une charge de 150 kN?

Réponse :

Calcul de la déformation unitaire :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l_0} = \frac{2 \times 10^{-3}}{5} = 4 \times 10^{-4}$$

Exercice 2.

On applique une charge P de 285 kN à une tige de longueur 6m et elle s'allonge de 3,8 mm. La tige est de section carrée de 20 cm par 20 cm. Calculer la déformation unitaire, la contrainte en traction et son module d'élasticité.

Réponse :

Calcul de la déformation unitaire :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l_0} = \frac{3{,}8 \times 10^{-3}}{5} = 4 \times 10^{-4}$$

Calcul de la contrainte en traction :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{285 \times 10^{+3}}{4 \times 10^{-2}} = 71{,}25 \times 10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$\sigma = 71{,}25 \times 10^5 Pa$$

Calcul du module d'élasticité E:

On sait que la contrainte en traction est égale à :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Donc :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{71{,}25 \times 10^5}{4 \times 10^{-4}} = 17{,}81 \times 10^9 Pa$$

$$E = 17{,}81\ GPa$$

Exercice 3.

Une barre d'acier (module d'élasticité E = 200 GPa) de 3 m de longueur et de section carrée ayant 12,5 mm de côté est sollicitée par une tension de 21360 N. Quel est son allongement total?

Réponse :

Calcul de l'allongement de la barre :

On sait que la déformation unitaire est égale à :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l_0}$$

$$\delta = \varepsilon \times l_0$$

or la contrainte en traction est égale à

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \times \varepsilon$$

Ainsi :

$$\delta = \frac{F}{S \times E} \times l_0$$

A.N :

$$\delta = \frac{21360}{12{,}5 \times 12{,}5 \times 10^{-6}\ 200 \times 10^{9}} \times 3 = 2{,}05 \times 10^{-3} m$$

AN :

$$\delta = 2{,}05 \times 10^{-3} m$$

Exercice 4.

Calculer la dilatation subie par une poutre d'acier si la température passe de -40°C à 40°C.

Données : coefficient de dilatation thermique, $\alpha = 12 \times 10^{-6}$/°C.

Réponse :

Calcul de la dilatation :

$$\varepsilon = \alpha.\Delta T$$

A.N :

$$\varepsilon = 12 \times 10^{-6} \times 80 = 96 \times 10^{-5}$$

Exercice 5.

Calculer la déformation angulaire d'une tige d'aluminium (G = 70,3 GPa) de 5 m de long et de1 cm^2 de section qui est soumise à un effort transversal de 100 KN.

Réponse :

Calcul de la déformation angulaire :

On sait que :

$$\tau = G.\gamma$$

Donc :

$$\gamma = \frac{\tau}{G} = \frac{F}{S \times G}$$

A.N :

$$\gamma = \frac{100 \times 10^3}{10^{-4} \times 70{,}3 \times 10^9} = 0{,}014$$

Chapitre IX- Mesures des masses molaires et méthodes physiques d'études des conformations et morphologies

I-Spectroscopie de masse appliquée aux polymères

La nouvelle technique de spectrométrie de masse MALDI-TOF repose sur une source laser pour l'ionisation de l'échantillon. Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation et un analyseur TOF (time of flight) permettent d'analyser des polymères sans provoquer de cassures au sein des macromolécules. On a ainsi accès à la mesure des masses réelles des macromolécules qui composent le polymère à analyser. Chaque macromolécule est détectée individuellement. Cette technique consiste en la dispersion du polymère à analyser dans une matrice appropriée susceptible d'être volatilisée sous l'effet d'un rayonnement laser dont la longueur d'onde est dans le même domaine d'absorption des molécules qu'elle contient. Il faut noter que la masse de l'échantillon polymère doit être très faible. La volatilisation de la matrice provoque une désorption des chaînes macromoléculaires qui sont ionisées pour les rendre sensibles au champ électrique qui les accélère.

TOF : les ions vont passer ensuite dans un tube sous vide (absence de champ), on l'appelle tube de vol où les ions passeront dans le détecteur. Les données de l'analyse seront acquisitionnées par un ordinateur qui nous donnera un spectrogramme de masse.

$$\overline{M_n} = \frac{\sum h_i . M_i}{\sum h_i} ; \overline{M_w} = \frac{\sum h_i . M_i^2}{\sum h_i . M_i} ; \overline{DP_n} = \frac{\sum h_i . DP_i}{\sum h_i} ; \overline{DP_w} = \frac{\sum h_i . DP_i^2}{\sum h_i . DP_i}$$

III- application de la chromatographie d'exclusion stérique à l'étude des masses molaires

Elle consiste à éluer une solution d'un polymère dans une colonne dont la phase stationnaire est un matériau poreux. Le concept de base repose sur le fait que les grosses molécules seront éluées en premier tandis que les plus petites seront retenues par le matériau et éluées par la suite. La phase stationnaire remplissant la colonne est

généralement constituée de billes de 5 à 10 µm et de porosité variant de 10 à 400 nm. L'information que donne la SEC à savoir la variation de la concentration du polymère dans l'éluant en fonction du volume d'élution peut ensuite être utilisée pour construire la courbe de distribution des masses molaires de l'échantillon. La hauteur du signal est proportionnelle à tout instant à la concentration massique du polymère passant dans le détecteur.

$$h_i = k.\Delta n_i = k.\left(\frac{\delta n_i}{\delta c_i}\right) c_i \; avec \; \Delta n_i : indice \; de \; réfraction \; entre \; la \; solution \; et \; c_i.$$

$$h_i \approx n_i.M_i$$

On en déduit les expressions des masses molaires moyennes en nombre et en masse en fonction de la hauteur du signal, l'étalonnage préalable permettant de calculer la masse molaire des macromolécules en fonction du volume d'élution : $\log(M_i) = aV_e+b$.

Remarque : chaque polymère présente une courbe d'étalonnage qui lui est propre.

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont données par les expressions suivantes :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} ; \; \overline{M_w} = \frac{\sum h_i.M_i}{\sum h_i}$$

III-Diffusion de la lumière, diagramme de Zimm

La diffusion de la lumière est une méthode de détermination de la masse molaire moyenne en masse d'une macromolécule en solution. Un atome ou une molécule répond à un rayonnement lumineux par une oscillation de sa densité électronique à la fréquence du champ magnétique. Par mesure de l'intensité diffusée aux petits angles, et de l'indice de réfraction, on peut calculer le nombre de centres diffusants par unité de volume. A partir de la concentration massique, on en déduit directement la masse

molaire moyenne en masse. L'analyse des mesures de la diffusion de la lumière fait souvent appel au diagramme de Zimm qui permet non seulement de déterminer la masse molaire moyenne en masse mais aussi le rayon de giration.

$$R(\theta) = r^2 \frac{I_\theta}{I_0}$$

$o\grave{u}\ I_\theta : intensité\ diffusée\ aux\ différents\ angles;\ I_0 : intensité\ incidente;$

$$r : la\ distance\ entre\ l'échantillonet\ le\ détecteur.$$

Selon la théorie de Rayleigh :

$$Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right) = \frac{1}{\overline{M_w}}\left(1 + \frac{16\pi^2\langle r_g^2\rangle}{3\lambda'^2}\sin(\theta/2)^2\right) + 2Bc$$

Où $\lambda' = \frac{\lambda}{n_s}$: est la longueur d'onde de la lumière dans la solution ; $n_s : est\ l'indice\ de\ réfraction\ du\ solvant.$

H : coefficient de diffusion de la lumière ; B : second coefficient thermodynamique du Viriel.

$$\langle r_g^2\rangle : rayon\ de\ giration.$$

En effectuant des mesures à plusieurs θ, à une concentration fixe c_1, on peut extrapoler la courbe $Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right)$ en fonction de $\sin(\theta/2)^2$, jusqu'à θ = 0 pour trouver $\frac{1}{M_w} + 2Bc_1$dans la pratique, on trace plutôt $Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right)$ en fonction de $\sin(\theta/2)^2 + kc, o\grave{u}\ k\ est\ une\ constante\ arbitraire\ qui\ sert\ à\ espacer\ les\ courbes\ du\ diagramme.$

Sur ce diagramme on peut ensuite construire les courbes pour θ = 0 et c = 0, en extrapolant les courbes pour c constante et θ constante respectivement. Les courbes pour θ = 0 et c = 0 devraient alors intercepter l'axe $Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right)$ à la même ordonnée, égale à $\frac{1}{M_w}$.

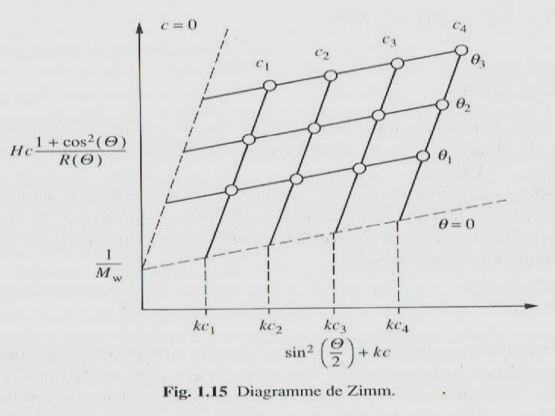


Fig. 1.15 Diagramme de Zimm.

Schéma IX-1. Représentation schématique du diagramme de Zimm[1]

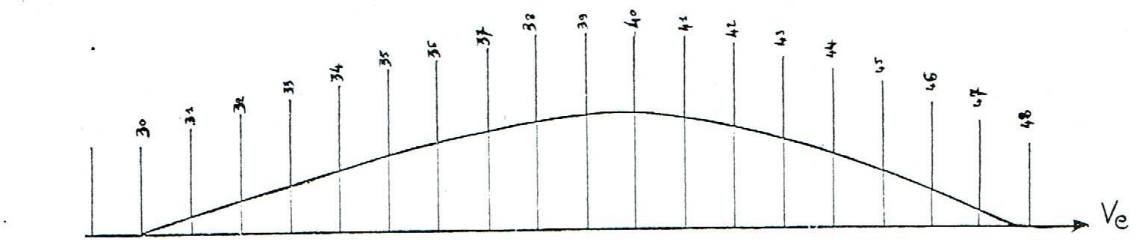
[1] H-H. Kausch ; N. Heymans ; C. J. Plummer; P. Decroly. 14. Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques, p : 25. ISBN 2-88074-415-6. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Exercices corrigés sur le Chapitre IX-Mesures des masses molaires et méthodes physiques d'études des conformations et morphologies

Exercice 1.

On a obtenu avec un chromatogramme (ci-joint), relatif à un échantillon de polystyrène. Le chromatogramme est exploité à l'aide de l'étalonnage simple logM en fonction de Ve réalisé avec les fractions de polystyrène dans le même solvant et dont l'équation est la suivante : log M = -0,0998 Ve + 9,2539.

Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que l'indice de polymolécularité.



Réponse :

$$logM_i = -0{,}0998\, V_e + 9{,}2539$$

$$M_{i=}\, 10^{(-0{,}0998\, Ve + 9{,}2539)}$$

Sachant que les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont données par la chromatographie d'exclusion stérique avec les expressions suivantes :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}};\ \overline{M_w} = \frac{\sum h_i . M_i}{\sum h_i}$$

Nous pouvons remplir le tableau :

Remplissons le tableau suivant :

Ve	hi	log Mi	Mi	hi.Mi	hi/Mi
30	0	6,2599	1819281,905	0	0
31	0,2	6,1601	1445772,634	289154,5268	$1,38\times10^{-7}$
32	0,4	6.0603	1148947,012	459578,8048	$3,48\times10^{-7}$
33	0,6	5,9605	913061,4353	547836,86	$6,57\times10^{-7}$
34	0,8	5,8607	725604,5544	580483,64	$1,1\times10^{-6}$
35	1	5,7609	576633,6733	576633,6733	$1,73\times10^{-6}$
36	1,2	5,6611	458247,39	549896,868	$2,6\times10^{-6}$
37	1,3	5,5613	364166,5	473416,45	$3,57\times10^{-6}$
38	1,4	5,4615	289400,98	405161,37	$4,83\times10^{-6}$
39	1,5	5,3617	229985,25	344977,88	$6,52\times10^{-6}$
40	1,5	5,2619	182767,9	274151,89	$8,2\times10^{-6}$
41	1,4	5,1621	145244,6	203342,44	$9,6\times10^{-6}$
42	1,2	5,0623	115425	138510	$1,04\times10^{-5}$
43	1	4,9625	91727,6	91727,6	$1,09\times10^{-5}$
44	0,8	4,8627	72895,38	58316,3	$1,097\text{x}10^{-5}$
45	0,6	4,7629	57929,53	34757,7	$1,036\times10^{-5}$
46	0,4	4,6631	46036,25	18414,5	$8,68\times10^{-6}$
47	0,2	4,5633	36584,7	7316,94	$5,46\times10^{-6}$
48	0	4,4635	29073,68	0	0

$$\sum h_i = 15{,}5 \qquad \sum h_i M_i = 5053677{,}403\ g/mol \qquad \sum \frac{h_i}{M_i} = 9.675 \times 10^{-5}\ mol/g$$

Ainsi : les masses molaires moyennes en nombre et en masse seront égales à :

$$\overline{\mathrm{M_n}} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} = 160196{,}78\ g/mol$$

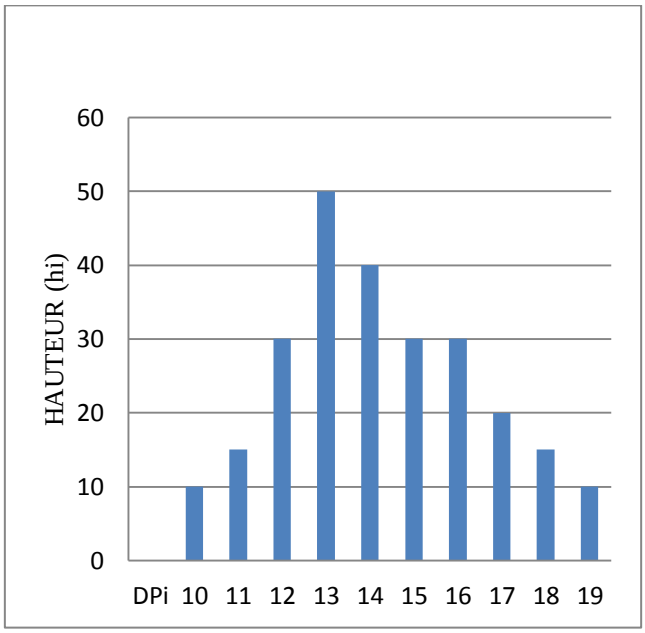
$$\overline{\mathrm{M_w}} = \frac{\sum h_i . M_i}{\sum h_i} = 326043{,}7\ g/mol$$

Et l'indice de polymolécularité sera de :

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 2{,}03$$

Exercice 2.

La figure ci-dessous représente la distribution des degrés de polymérisation Dpi des macromolécules qui constitue un polymère dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_0 = 100 g/mol.



i	DPi	Mi (g/mol)	hi	hi.DPi	$hi.DPi^2$

1- Compléter le tableau.

2- Calculer les degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse.

3- En déduire $\overline{(Mn)}$ et $\overline{(Mw)}$.

Réponse :

1- Je complète le tableau

Sachant que :

$$M_i = M_0.DP_i \Leftrightarrow DP_i = \frac{M_i}{M_0}$$

i	DPi	Mi (g/mol)	hi	hi.DPi	$hi.DPi^2$
1	10	1000	10	100	10000
2	11	1100	15	165	1815
3	12	1200	30	360	4320
4	13	1300	50	650	8450
5	14	1400	40	560	7840
6	15	1500	30	450	6750
7	16	1600	30	480	7680
8	17	1700	20	340	5780
9	18	1800	15	270	4860
10	19	1900	10	190	3610

2- Calculer les degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse :

- Calcul du degré de polymérisation moyen en nombre

$$\overline{DP_n} = \frac{\sum h_i.\mathrm{DPi}}{\sum h_i}$$

Avec :

$$\sum h_i = 250$$

$$\sum h_i.\mathrm{DPi} = 3565$$

Donc :

$$\overline{DP_n} = \frac{\sum h_i.\mathrm{DPi}}{\sum h_i} = \frac{3565}{250} = 14{,}26$$

- Calcul du degré de polymérisation moyen en masses

$$\overline{DP_w} = \frac{\sum h_i . \mathrm{DPi}^2}{\sum h_i . \mathrm{DPi}}$$

Avec :

$$\sum h_i . \mathrm{DPi}^2 = 52105$$

Ainsi :

$$\overline{DP_w} = \frac{\sum h_i . \mathrm{DPi}^2}{\sum h_i . \mathrm{DPi}} = \frac{52105}{3565} = 14{,}61$$

3- J'en déduis $\overline{(Mn)}$ et $\overline{(Mw)}$:

On sait que :

$$\overline{M_n} = M_0 . \overline{DP_n}$$

$$\overline{M_n} = 100 \times 14{,}26 = 1426\ g/mol$$

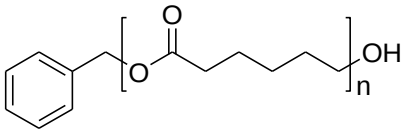
Et :

$$\overline{M_w} = M_0 . \overline{DP_w}$$

$$\overline{M_w} = 100 \times 14{,}61 = 1461\ g/mol$$

Exercice 3.

Soit l'analyse par spectroscopie de masse d'un échantillon polymère dont la structure générale est :



Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau ci-joint. On suppose que la hauteur de chaque pic est proportionnelle au nombre de moles.

1- Tracer le spectre de masse correspondant à l'échantillon analysé.

2- Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre et en poids ainsi que l'indice de polydispersité, Ip.

M (g/mol)	792	906	1020	1134	1248	1362	1476	1590
h	20	42	75	93	96	85	73	63
M (g/mol)	1704	1818	1932	2046	2160	2274	2388	2502
h	59	53	47	42	38	33	26	23
M (g/mol)	2616	2730	2844	2958	3072	3186	3330	
h	19	16	13	10	7	5	2	

Réponse :

1- Traçage du spectre de masse de la hauteur en fonction de la masse (par excel)

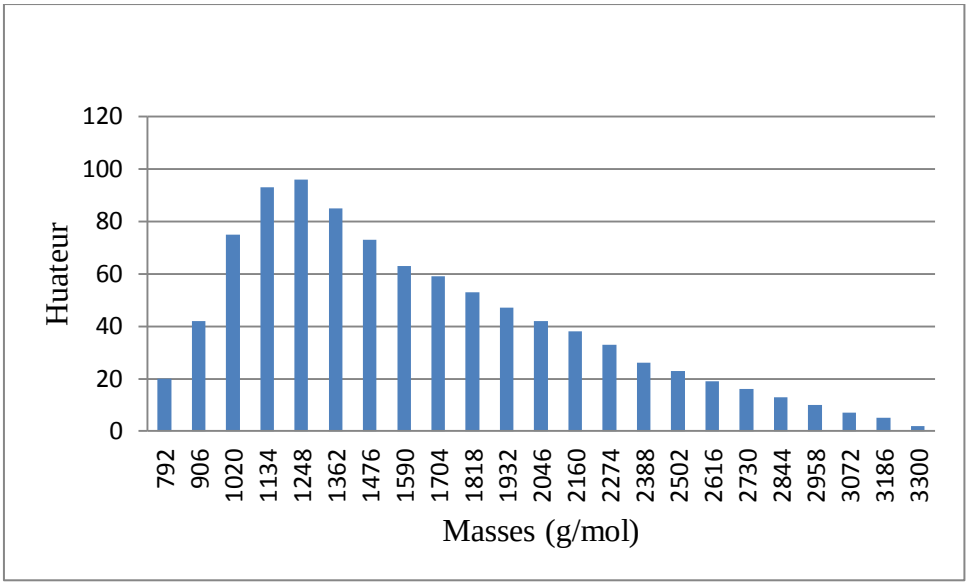


Figure IX-1. Spectre de masse de l'échantillon analysé

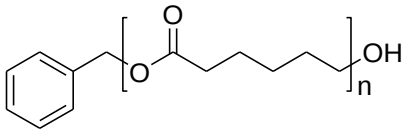
L'écart entre les pics représente la masse de l'unité de répétition. L'égalité de cet écart montre qu'il s'agit bien d'une seule population.

2- Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre et en poids ainsi que l'indice de polydispersité, Ip.

Afin de calculer les degrés de polymérisation moyens en nombre et en poids, on doit d'abord calculer les degrés de polymérisation de chaque macromolécule constituant le polymère grâce à l'expression suivante :

$$M_i = M_{UR}.DP_i + M_{ext} \Leftrightarrow DP_i = \frac{M_i - M_{ext}}{M_{UR}}$$

Connaissant la structure du polymère :



$M_{UR} = 114\ g/mol$ $M_{ext} = 108\ g/mol$

Ainsi avec l'expression du Dpi, nous pouvons remplir le tableau, nous facilitant le calcul final des degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse.

Mi	hi	DPi	hi.DPi	hi.DP^{2}i
792	20	6	120	720
906	42	7	294	2058
1020	75	8	600	4800
1134	93	9	837	7533
1248	96	10	960	9600
1362	85	11	935	10285
1476	73	12	876	10512
1590	63	13	819	10647
1704	59	14	826	11564
1818	53	15	795	11925
1932	47	16	752	12032
2046	42	17	714	12138
2160	38	18	684	12312
2274	33	19	627	11913
2388	26	20	520	10400
2502	23	21	483	10143
2616	19	22	418	9196
2730	16	23	368	8464
2844	13	24	312	7488
2958	10	25	250	6250
3072	7	26	182	4732
3186	5	27	135	3645
3300	2	28	56	1568

Notons que les calculs ont été faits à la calculatrice puis vérifiés sur Excel

$$\sum h_i = 940$$

$$\sum h_i . \mathrm{DPi} = 12563$$

$$\sum h_i . \mathrm{DPi}^2 = 189925$$

Ainsi :

$$\overline{DP_n} = \frac{\sum h_i . \mathrm{DPi}}{\sum h_i} = \frac{12563}{940} = 13{,}36$$

$$\overline{DP_w} = \frac{\sum h_i . \mathrm{DPi}^2}{\sum h_i \mathrm{DPi}} = \frac{189925}{12563} = 15{,}11$$

$$I_p = \frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} = \frac{15{,}11}{13{,}36} = 1{,}13$$

Exercice 4.

Les composés suivants sont séparés par chromatographie d'exclusion stérique. Estimer la masse moléculaire du soluté inconnu.

Composé	Ve (mL)	Masse moléculaire (mol/L)
A	17,7	2000000
B	35,6	158000
C	32,3	210000
D	28,6	440000
E	25,1	669000
inconnu	30,3	?

Réponse :

En traçant le graphe log(Mi) en fonction du volume d'élution Ve nous déterminerons la valeur de la masse moléculaire du composé inconnu, en projetant la valeur de Ve correspondante sur la droite qui passe par l'axe des ordonnées.

Pour cela calculons d'abord le log(Mi)

Composé	Ve (mL)	Mi (mol/L)	log(Mi)
A	17,7	2000000	6,3
B	35,6	158000	5,2
C	32,3	210000	5,32
D	28,6	440000	5,64
E	25,1	669000	5,82
inconnu	30,3	?	?

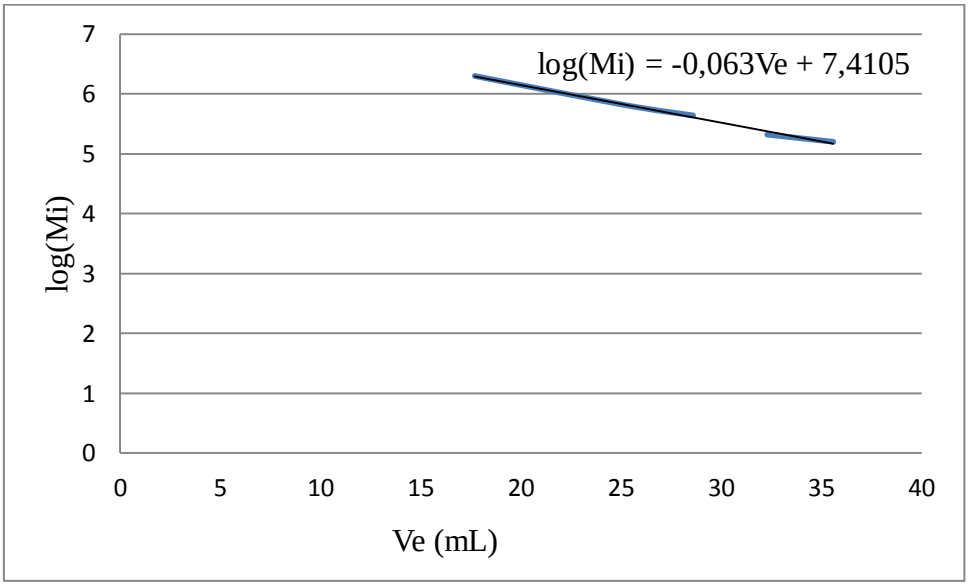


Figure IX-2. Traçage de la courbe d'étalonnage

Ainsi en insérant la valeur de Ve correspondant au soluté inconnu dans l'équation log (Mi) en fonction de Ve, nous déterminerons la valeur de sa masse

Ainsi :

$$\log(M_{inconnu}) = (-0{,}063 \times 30{,}3) + 7{,}4105 = 5{,}50$$

Donc la masse du soluté inconnu est:

$$M_{inconnu=}\ 10^{5{,}5} = 316227{,}77\ g/mol$$

Exercice 5.

Donner toutes les informations accessibles grâce au diagramme de ZIMM.

Selon la théorie de Rayleigh :

$$Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right) = \frac{1}{\overline{M_w}}\left(1+\frac{16\pi^2\langle r_g^2\rangle}{3\lambda'^2}\sin(\theta/2)^2\right) + 2Bc$$

En fixant la concentration et en attribuant à l'angle de diffusion la valeur zéro, on aura :

$$Hc\left(\frac{2}{R(\theta)}\right) = \frac{1}{\overline{M_w}} + 2Bc$$

Nous pourrons ainsi connaître la masse molaire moyenne en masse ainsi que le coefficient thermodynamique du Viriel, B.

En fixant l'angle de diffusion et en annulant la concentration, on aura :

$$Hc\left(\frac{1+\cos(\theta)^2}{R(\theta)}\right) = \frac{1}{\overline{M_w}}\left(1+\frac{16\pi^2\langle r_g^2\rangle}{3\lambda'^2}\sin(\theta/2)^2\right)$$

Nous pourrons ainsi déterminer le rayon de giration.

Références bibliographiques

George Odian, traduction Emile Frantana. La Polymérisation, Principes Et Applications.

Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six. Chimie Des Polymères Exercices Et Problèmes Corrigés.

Michel Fontanille, Yves Gnanou. Chimie Et Physico-Chimie des Polymères (3e Edition) Dunod Sciences Sup 18 Juin 2014 Sciences & Techniques Sciences Physiques.

Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher J.G. Plummer, Pierre Decroly. Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques Et Physiques (Volume 14) Principes De Mise En Œuvre De

Serge Etienne, Laurent David. Introduction à la physique des polymères.

Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal. Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations.

Fascicule de cours et des exercices corrigés de
Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Spécialité Polymères

Dr-HDR. Karima OUSSADI
Docteur en Chimie et Physico-Chimie des Polymères
Maître de Conférences (A)
Université des Sciences et Technologie Mohamed Boudiaf (USTO-MB) d'Oran, Faculté de Chimie, Département de Génie des Matériaux.

Diplômée de l'Institut des Sciences Exactes (Actuellement, Département des Sciences Exactes Appliquées), de l'Université Es-Sénia d'Oran (Actuellement, Université Ahmed Benbella Oran 1), en Algérie et de l'Université du Maine en France.

Née en Mars 1968 à Oran, maman de deux enfants.

Résumé.
Cet ouvrage, à travers lequel j'ai traité une partie de la chimie des polymères, est destiné aux étudiants appelés à approfondir leurs connaissances dans le domaine de la chimie et physico-chimie des polymères. Tous les chapitres commencent par un rappel théorique succinct qui souligne les notions qui me semblent essentielles pour la résolution des exercices.

Mots clés :

Physico-Chimie ; Polycondensation ; Polymères ; Polymérisation.