

Université Med BOUDIAF de M'sile
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Matière : Chimie des Polymères
Code : UEM2

COURS N° 3

Objectif :

Le but principal de ces cours est de fournir à l'étudiant les bases théoriques et expérimentales de la chimie des polymères et qui consiste à l'utilisation des réactions chimiques pour la préparation des polymères. Pour cela il est nécessaire de connaître quelques notions sur les macromolécules, les différentes origines des polymères, ainsi que leurs structures. Les techniques de polymérisations, de caractérisations et le comportement mécanique à l'état solide des polymères constituent également une base solide permettant à l'étudiant de se familiariser au mieux avec ce genre de cours.

Contenu du cours :

Techniques de polymérisation :
Polymérisation en masse
Polymérisation en solution
Polymérisation en suspension
Polymérisation en émulsion
Macromolécules en solution :
Analyse conformationnelle et thermodynamique.
Techniques de caractérisations :
Viscosimétrie
Osmométrie

Techniques de polymérisation :

Les réactions de synthèse industrielle des polymères peuvent être réalisées selon cinq techniques principales : la polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et en phase gazeuse.

Polymérisation en masse :

Dans la polymérisation en masse, le système réactionnel peut être constitué du monomère pur en présence de son système d'amorçage pour les polymérisations en chaîne, ou de deux monomères fonctionnels $X - A - X$ et $Y - B - Y$ pour les polymérisations par étapes.

La réaction peut se dérouler avec ou sans agitation, en phase homogène ou hétérogène, en fonction de la solubilité ou de l'insolubilité du polymère dans son propre monomère.

Dans les polymérisations en chaîne, cette méthode permet d'obtenir les masses molaires nécessaires aux bonnes propriétés mécaniques. Cependant, l'un de ses principaux défauts est lié à l'importance du dégagement thermique. Dans le cas des polymérisations radicalaires en masse, la viscosité du milieu augmente rapidement, entraînant une autoaccélération (effet Trommsdorff) en cours de réaction. Cela peut conduire à des macromolécules de masse élevée, à une distribution des masses molaires élargie et à un arrêt prématuré de la polymérisation.

Pour pallier ces inconvénients, la réaction peut être réalisée en deux étapes : une prépolymérisation jusqu'à 30 à 40 % de conversion, suivie d'une polymérisation finale du sirop dans un autre réacteur adapté au contrôle thermique de la réaction.

Dans certains cas, on utilise des amorces organosolubles qui sont solubles dans le monomère pour faciliter la réaction.

Par exemple, la polymérisation radicalaire du polystyrène est réalisée en masse, où le polymère est soluble dans son monomère, assurant un milieu homogène. La pré polymérisation est effectuée sous contrôle précis de la température avec un peroxyde organique comme amorceur. La réaction est ensuite poursuivie jusqu'à une conversion élevée (70 %) ou presque complète en soumettant le sirop à un gradient croissant de température dans une série de réacteurs. Le polymère fluide est ensuite purifié du monomère résiduel, extrudé et granulé.

D'autre part, la polymérisation radicalaire en masse du chlorure de vinyle se déroule en milieu hétérogène. Le système est pré polymérisé sous pression jusqu'à 10 à 12 % de conversion pour former une suspension de polymère insoluble dans le monomère. Les particules de polymère dans cette suspension servent de semences pour la deuxième étape de la polymérisation, qui est effectuée en autoclave jusqu'à 75 % de conversion. Le poly (chlorure de vinyle) pulvérulent est ensuite séparé de son monomère par dégazage.

Pour certaines applications, la deuxième étape de la polymérisation en masse peut être réalisée sans agitation, par simple coulée du sirop prépolymérisé dans le moule approprié, suivi du traitement thermique nécessaire à l'achèvement de la polymérisation (par exemple, la fabrication de plaques de poly (méthacrylate de méthyle).

Polymérisation en solution :

La polymérisation en solution est réalisée en présence d'un solvant qui dissout le polymère et permet de contrôler le dégagement thermique pendant la réaction. Différents cas doivent être distingués en fonction de la solubilité ou de l'insolubilité du polymère et de l'amorceur dans le milieu réactionnel, Figure 16.

Par exemple, la polymérisation de l'éthylène peut être effectuée en solution dans un solvant hydrocarboné sous une pression de quelques méga pascals et en présence d'amorceurs de type Ziegler. Le milieu réactionnel doit être maintenu à une température suffisante pour dissoudre le polymère (150 à 250°C). Le système catalytique est une suspension résultant de la réaction entre le tétrachlorure de titane et l'alkylaluminium. Lorsque son support est de la silice ou du chlorure de magnésium, l'activité du catalyseur est très élevée, évitant ainsi d'avoir à éliminer les traces dans le polymère. Le polyéthylène produit peut être séparé facilement du monomère résiduel et du solvant par dégazage et évaporation.

Ce procédé peut conduire aussi bien au PEHD, polyéthylène linéaire de haute densité et fortement cristallin, qu'aux PEBDL et PEMDL, copolymères linéaires de l'éthylène avec une α -oléfine.

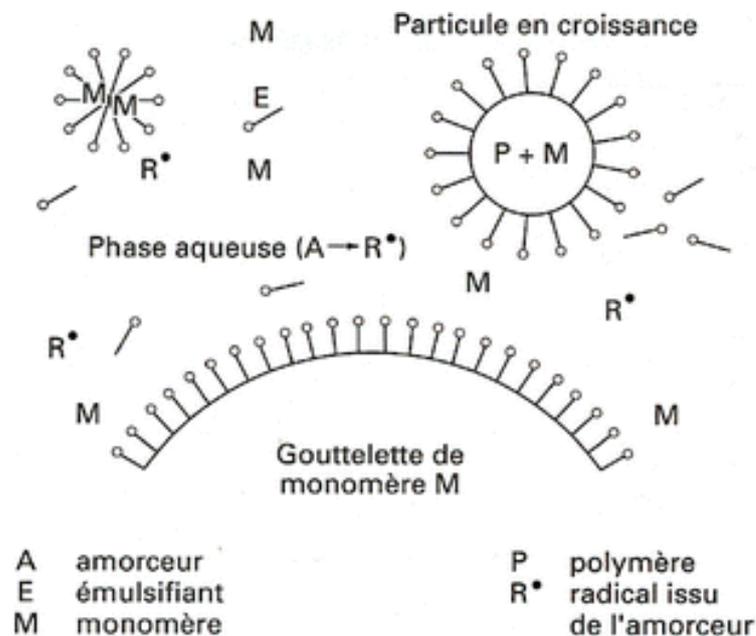


Figure 16 : Principe de la polymérisation en émulsion

Polymérisation en suspension :

Dans la polymérisation en suspension, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, généralement de l'eau. L'amorceur est soluble uniquement dans le monomère, et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. La viscosité du milieu reste relativement stable pendant la conversion, et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font de manière efficace tout au long de la polymérisation.

On évite la coalescence des gouttelettes (d'une taille de 10 à 1 000 μm de diamètre) en utilisant un agent de suspension, généralement un polymère hydrosoluble, tout en maintenant une agitation appropriée. À la fin de la réaction, à un taux de conversion élevé, la suspension est lavée, et les particules de polymère (d'un diamètre de 0,1 à 1 mm) sont séparées et séchées. Par exemple, ce procédé est couramment utilisé pour la synthèse radicalaire du polystyrène expansible et du poly (chlorure de vinyle), qui est la méthode la plus importante en termes de tonnage.

Polymérisation en émulsion :

Bien que semblant proche de la polymérisation en suspension, le procédé de polymérisation en émulsion est en réalité très différent.

Dans ce cas, le monomère est pratiquement insoluble dans le milieu dispersant (eau) et est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à l'utilisation d'un agent tensioactif et une agitation appropriée. Le système d'amorçage utilisé est soluble dans l'eau plutôt que dans le monomère, comme c'est le cas pour les systèmes rédox ou les persulfates.

L'agent émulsifiant, qui peut être anionique, cationique ou non ionique, possède une partie hydrophile et une partie hydrophobe dans sa molécule. Ainsi, des agrégats micellaires se forment dans l'eau, contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. Le monomère se trouve donc présent sous trois formes :

- 1- Gouttelettes en suspension, agissant comme des "réservoirs" de monomère.
- 2- Emulsion micellaire, où le monomère est incorporé dans les micelles formées par l'agent émulsifiant.
- 3- Une faible fraction dissoute dans la phase aqueuse.

Le processus de polymérisation débute généralement dans l'eau par nucléation homogène, où l'amorçage de la réaction se produit. Les oligoradicaux formés pénètrent et activent ensuite les micelles, qui se remplissent progressivement en polymère aux dépens des gouttelettes-réservoirs par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse. Pendant la majeure partie de la polymérisation, le nombre de micelles reste sensiblement constant, bien que leur taille puisse augmenter.

Ce procédé permet d'obtenir simultanément une vitesse élevée de polymérisation ainsi qu'un degré de polymérisation élevé, ce qui n'est généralement pas réalisable avec d'autres méthodes de polymérisation.

À la fin de la réaction, le polymère est présent sous forme d'une émulsion stable de fines particules appelée latex, qui peut être utilisée directement ou coagulée pour obtenir le produit final.

Le tableau 2, nous donne un état récapitulatif de quelques avantages et inconvénients pouvant être dégager de chacune des différentes polymérisations précitées.

Tableau 2 - *Comparaison des diverses méthodes de polymérisation*

Méthode	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	Polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles.	Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. Difficulté de contrôle du degré de polymérisation et distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	Contrôle aisé du dégagement thermique. Pureté du polymère.	Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. Équipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. Réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	Contrôle aisé du dégagement thermique. Séparation aisée du polymère.	Contrôle critique de l'agitation. Réaction relativement lente. Contamination du polymère.
Polymérisation en émulsion	Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé. Contrôle aisé du dégagement thermique. Souplesse du procédé en copolymérisation.	Contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'applications.

Macromolécules en solution :

Les solutions de polymère jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines, car elles sont fréquemment utilisées lors de la synthèse, de la purification, de la caractérisation et de la mise en œuvre des polymères.

De plus, elles présentent des propriétés macroscopiques uniques qui sont exploitées dans divers secteurs d'application tels que les revêtements, la cosmétologie, l'agroalimentaire et les fluides pétroliers.

La description de ces systèmes repose sur deux aspects fondamentaux : la solubilité et la conformation, qui sont étroitement liées à la structure enchaînée des macromolécules. En effet, la connexion entre les éléments constitutifs adjacents de la chaîne macromoléculaire entraîne une diminution du degré de liberté de ces éléments et conduit à l'apparition d'interactions à différentes distances, conférant ainsi aux solutions de polymères des propriétés distinctes par rapport à celles des petites molécules.

L'objectif est d'aborder la solubilité des polymères et leur conformation en solution à travers une approche thermodynamique et une analyse statistique des conformations. Cette approche permettra aux étudiants de comprendre globalement les effets impliqués et d'évaluer le potentiel des systèmes polymère/solvant en fonction des applications recherchées.

L'étude thermodynamique des solutions a été développée dans le but de l'étendre aux mélanges de polymères et d'expliquer les phénomènes de mixtion-démixtion qui peuvent conduire à la formation de produits biphasiques ou de "alliages" polymériques.

Analyse conformationnelle et thermodynamique :

Les solutions concentrées de polymères se comportent de manière notablement différente des mélanges de petites molécules et montrent une déviation marquée par rapport à l'idéalité (selon la loi de Raoult), surtout lorsque la masse molaire du polymère est élevée.

Ce comportement atypique a été un défi initial que les chercheurs en polymères ont réussi à relever avec succès dans les années 40. Contrairement aux solutions idéales où l'énergie de Gibbs de mélange est entièrement déterminée par le gain d'entropie des composants résultant du processus de mélange, ces hypothèses ne s'appliquent pas aux solutions de polymères.

Pour expliquer le comportement de ces solutions, Flory et Huggins ont développé la théorie du réseau. Dans cette approche, le système est représenté par un réseau divisé en $N_1 + r N_2$ cellules identiques (avec N_i désignant le nombre de molécules d'espèce i , où les indices 1 et 2 représentent respectivement le solvant et le polymère).

Chaque cellule du réseau peut contenir soit une molécule de solvant, soit un segment de la chaîne de polymère. La chaîne de polymère est donc découpée en r segments définis par le rapport des volumes molaires du polymère et du solvant.

L'entropie de mélange est évaluée en comptant le nombre possible de conformations prises par une première chaîne (séquence de r segments linéairement reliés) dans le réseau vide.

Les macromolécules sont ensuite ajoutées une par une au réseau, et le nombre de conformations accessibles par chacune d'elles est calculé en tenant compte de la perte d'entropie résultant d'un choix de plus en plus restreint de cellules non occupées.

Le solvant complète ensuite le réseau, donnant ainsi une représentation schématique d'une solution de polymère, Figure 17. L'entropie de mélange, ΔS_M , est d'origine purement combinatoire et est donnée par une expression spécifique.

$$\Delta S_M = -k (N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (1)$$

Où :

Φ_1 et Φ_2 sont respectivement les fractions volumiques du solvant et du polymère et k la constante de Boltzmann.

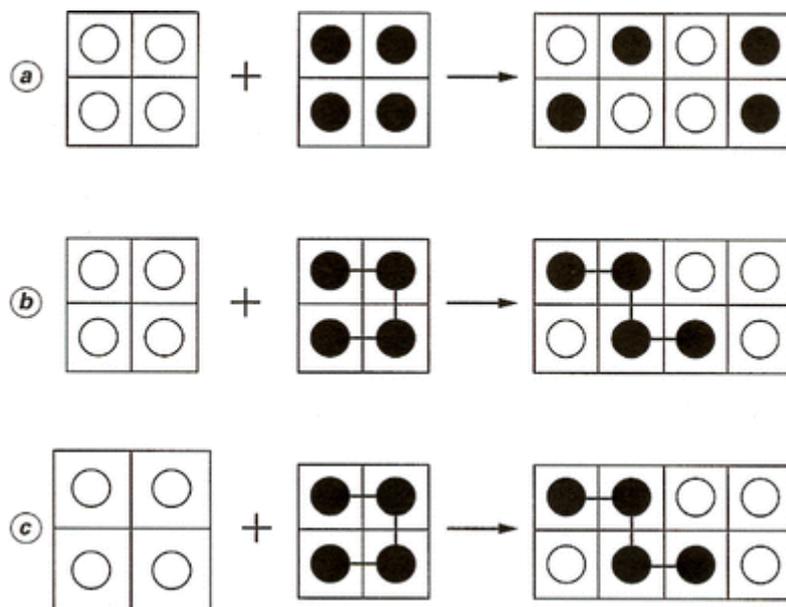


Figure 17 - Schéma de l'arrangement des molécules solvant-solvant (a) et solvant-polymère (b) suivant le modèle de réseau de Flory-Huggins ; formation d'une solution polymère à partir d'un solvant et d'un polymère de volumes libres semblables (b) et de volumes libres différents (c).

L'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G_M = -T \Delta S_M$$

Avec T température absolue ($^{\circ}\text{K}$), redonne le résultat classique des solutions idéales de petites molécules en prenant $r = 1$.

Cette nouvelle expression de l'entropie de mélange n'explique que partiellement l'écart à l'idéalité. Flory et Huggins complètent leur traitement en exprimant que le mélange a pour effet de créer des contacts solvant-polymère au détriment de contacts solvant-solvant et polymère-polymère.

L'enthalpie de mélange, ΔH_M , provient de la formation de la totalité des hétéro contacts dans la solution puisqu'un segment bénéficie de $z - 2$ cellules pour établir un contact solvant-segment et que la probabilité pour qu'une de ces cellules soit effectivement occupées par une molécule de solvant est Φ_1 , ΔH_M s'écrit alors simplement :

$$\Delta H_M = \Delta w (z - 2) r N_2 \Phi_1 = kT\chi r N_2 \Phi_1 = kT\chi N_1 \Phi_2$$

Δw correspond au changement d'énergie par hétérocontact créé et χ est le paramètre d'interaction solvant-polymère de Flory-Huggins qui traduit le bilan énergétique des interactions.

En conséquence, l'enthalpie libre de mélange s'écrit donc :

$$\Delta G_M = kT [N_1 \ln(1 - \Phi_2) + N_2 \ln \Phi_2 + \chi N_1 \Phi_2] \quad (2)$$

Une expression analogue permet de décrire le cas de mélange à plusieurs composants, et en particulier les mélanges ternaires.

La variation du potentiel chimique du solvant s'obtient en dérivant l'équation par rapport à N_1 , T et P étant constants :

$$\Delta \mu_1 = RT [\ln(1 - \Phi_2) + (1 - 1/r) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2]$$

Tableau 3 - Valeurs de χ et des contributions enthalpique (χH) et entropique (χS) pour le poly(méthacrylate de méthyle) dans différents solvants d'après.

	CHCl ₃	Benzène	Dioxanne	THF	Toluène	Acétone	Xylène
X	0,365	0,429	0,43	0,446	0,452	0,481	0,506
χH	-0,075	-0,017	0,040	0,026	0,028	0,028	0,194
χS	0,44	0,45	0,39	0,42	0,42	0,45	0,31

En prenant $r = 1$, l'équation (2) redonne l'expression de l'enthalpie libre de mélange des solutions régulières de petites molécules, concept initialement introduit par Hildebrand et Scott.

La figure 17, utilise le concept du réseau de Flory-Huggins pour décrire le mélange de petites molécules et la solution de polymère.

Il apparaît très clairement que la théorie suppose que le mélange s'effectue sans variation de volume (le réseau est indéformable) :

$$\Delta v_M = 0$$

La dérivation de ΔG_M traduit une théorie de champ moyen en supposant que les solutions soient suffisamment concentrées pour que la probabilité d'occupation par un segment soit la même pour tous les sites du réseau.

Ainsi, les concentrations locales des segments doivent être égales à leur concentration moyenne calculée sur tout le volume de la solution. L'arrangement aléatoire des chaînes dans le réseau impose également que l'enthalpie de mélange soit faible devant l'agitation thermique, ce qui n'est réalisé que pour des couples polymère-solvant à interactions faibles.

La validité de la théorie est cependant mise en défaut puisque les valeurs de χ , respectivement déterminées par des mesures de la pression de vapeur (χ) et de la chaleur de dilution (χH) ne sont pas en accord. Guggenheim propose alors une réinterprétation empirique de la théorie en considérant un paramètre d'interaction d'enthalpie libre.

Techniques de caractérisations :

Osmométrie : (Méthode donnant la masse moléculaire moyenne en nombre)

Cette méthode revient à compter le nombre de molécules présentes, en se basant sur la détermination de la pression osmotique.

Mesure de la pression osmotique :

D'après la loi de Van't Hoff, la pression osmotique Π d'une solution diluée est donnée par :

$$\Pi/c = RT/M$$

En fait, pour les solutions diluées de macromolécules, on a montré que Π/c varie avec la concentration et que la loi doit être modifiée pour tenir compte de cette variation :

$$\Pi/c = (RT/M) + Bc + Cc^2 + \dots$$

Les coefficients B, C, ..., dépendent du solvant, de la forme de molécules, Mais en effectuant la mesure des pressions osmotiques en fonction de la concentration on obtient par extrapolation pour $c = 0$ la valeur limite de Π/c , qui est la même quel que soit le solvant, Figure 18.

On peut en général négliger le terme en c^2 . La relation devient :

$$\Pi/c = (RT/M) + Bc$$

Le coefficient : $B = (RT/Vd^2) (0.5 - \mu)$

V : Volume du solvant

d : Densité du corps dissous

μ : Constante caractéristique du couple solvant soluté à une certaine température. Pratiquement **μ** est comprise entre 0.3 et 0.6

$$\Pi/c = (RT/M) + Bc$$

Cette fonction est une droite de la forme : $y = ax + b$

Avec : $a = B \rightarrow$ (la pente de la droite)
Et : $b = RT/M \rightarrow$ (l'ordonnée à l'origine)

$$B = (RT/Vd^2) (0.5 - \mu) \\ 0.3 \leq \mu \leq 0.6,$$

Nous aurons trois possibilités pour **B**.

$$B > 0 \quad 0.3 \leq \mu \leq 0.5 \quad (1)$$

$$B = 0 \quad \mu = 0.5 \quad (2)$$

$$B < 0 \quad 0.5 < \mu \leq 0.6 \quad (3)$$

(1) : Fortes interactions polymère/solvant, le polymère est fortement attiré par le solvant. On dit que le polymère est **déployé**.

(2) : Il ya peu d'interactions sur le polymère. On dit que le polymère est **déplié**.

(3) : Ce cas est très rare, le polymère est peu soluble dans le solvant. On dit que la solution est **instable**.

Remarque :

Cette méthode nous informe sur la masse du polymère, les interactions polymère/solvant et indirectement sur la forme du polymère.

Le tableau 4, nous permet de tracer la droite $\Pi/c = f(c)$. Donc pour différentes valeurs de concentrations, nous pouvons avoir différentes valeurs de pressions osmotiques.

Tableau 4 : Valeurs expérimentales des pressions osmotiques en fonction des concentrations

	1	2	3	4	5	6
c	c₁	c₂	c₃	c₄	c₅	c₆
Π	Π₁	Π₂	Π₃	Π₄	Π₅	Π₆
Π/c	(Π/c)₁	(Π/c)₂	(Π/c)₃	(Π/c)₄	(Π/c)₅	(Π/c)₆

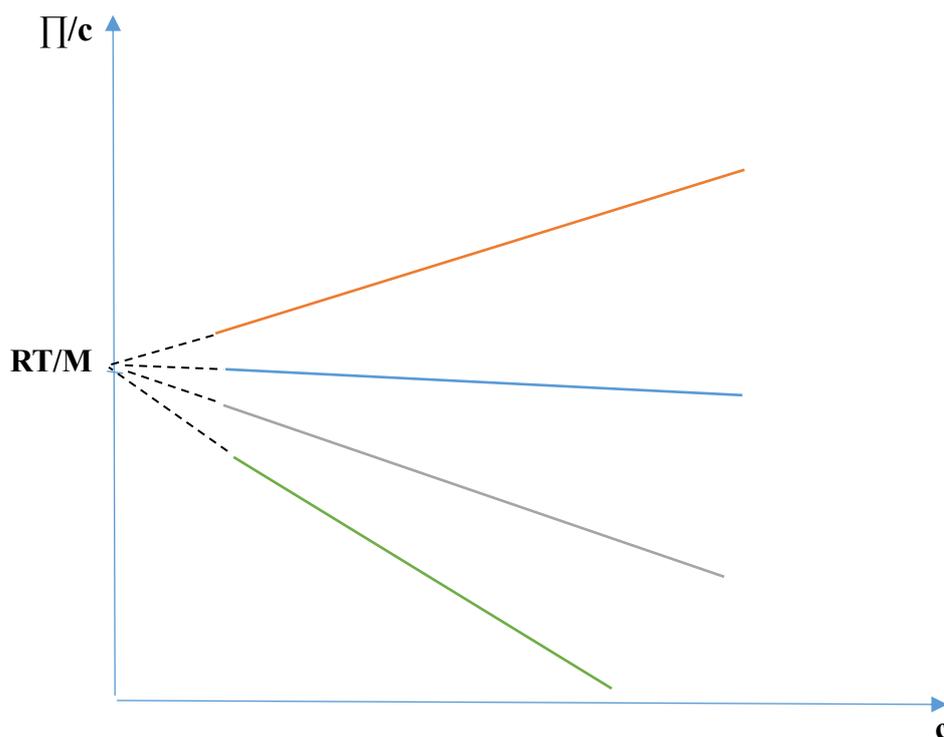


Figure 18 : Variation de Π/c en fonction de c , avec extrapolation pour $c=0$

Viscosimétrie : (Méthode donnant la masse moléculaire moyenne viscosimétrique)

La dissolution d'un haut polymère dans un solvant augmente considérablement la viscosité de celui-ci ; même pour de très faibles concentrations. On n'a pu cependant déduire des valeurs absolues des masses moléculaires à partir de mesures de viscosités

des solutions, et la relation entre la viscosité et la masse moléculaire doit être établie empiriquement par comparaison avec des méthodes absolues donnant les masses moléculaires. Une relation entre la viscosité des solutions diluées de macromolécules et la masse moléculaire a été établie expérimentalement pour une série de fractions d'un haut polymère linéaire. Les fractions, relativement homogènes et constituées par des molécules de même masse moléculaire (fractions isomoléculaires), ont été obtenues par exemple par précipitation fractionnée.

On a :
$$[\eta] = KM^\alpha$$

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque = limite de $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ quand $c \rightarrow 0$

α : est un exposant variant avec le type de macromolécule et avec le solvant, il est compris entre 0.5 et 1.

On en déduit :
$$\log \eta = \log K + \alpha \log M$$

Le tracé de la droite $\log \eta = f(\log M)$ nous permet de déduire K et α

Les mesures de la viscosité sont effectuées en général dans un viscosimètre de type Oswald en mesurant le temps d'écoulement.

On obtient la viscosité spécifique $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ pour diverses concentrations et l'on trace la courbe $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ pour des valeurs de c variables. L'extrapolation pour $c=0$, nous donne la viscosité intrinsèque, Figure 19.

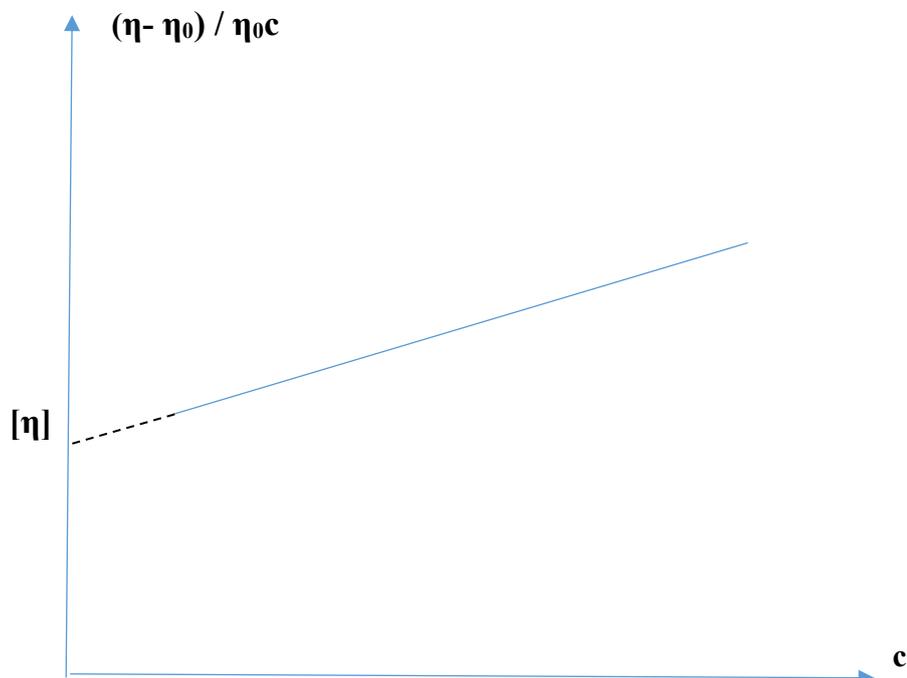


Figure 19 : Variation $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ en fonction de

Références bibliographiques :

- Cowie, J. M. G., & Arrighi, V.** (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.
- Fried, J. R.** (2013). *Polymer Science and Technology*. Pearson.
- Mark, J. E., & Bikales, N. M.** (Eds.). (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.
- Kroschwitz, J. I., & Howe-Grant, M.** (Eds.). (2003). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley.
- Manas-Zloczower, I., & Wilczyński, K.** (Eds.). (2014). *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. CRC Press.
- Rudin, A.** (2013). *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Press.
- Gibson, P., & Bochmann, M.** (Eds.). (2017). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier.
- Nelson, D. L., Cox, M. M.** (2017). *Lehninger Principles of Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.
- Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Gatto, G. J.** (2018). *Stryer's Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.
- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P.** (2014). *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Gold Book).** (2019). *Polymer nomenclature*.
- Odian, G.** (2014). *Principles of Polymerization*. Wiley.
- Cowie, J. M. G.** (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.
- E S.Zérari,** Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle : Chimie des matériaux. Juin 2011. 20-30.