

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MUSTAPHA
SAMBOULI DE MASCARA



وزارة التعليم
العالي والبحث العلمي

جامعة مصطفى
اسطembولي معسكر

Polycopié pédagogique

Intitulé

«Chimie des Polymères»

Rédigé par : **Dr. Nabila BEKHTI**

Ce cours est destiné aux étudiants de **3^{ème} Année Ingénieurs**

Spécialité Génie chimique des Procédés.

Année Universitaire 2025-2026

Avant-propos

Le présent cours de Chimie des polymères est destiné aux étudiants de troisième année ingénieurs, spécialité Génie des Procédés (TM). Il est essentiellement basé sur les fondements théoriques de la science des polymères, en mettant l'accent sur les mécanismes de polymérisation, la relation structure–propriétés, ainsi que sur les aspects cinétiques et réactionnels nécessaires à la compréhension et à la maîtrise des procédés de transformation des polymères en génie des procédés.

Une présentation générale des polymères est proposée en introduction. Elle comprend les définitions de base, les principales nomenclatures, les architectures macromoléculaires, les propriétés essentielles, ainsi que quelques exemples d'applications industrielles des matériaux polymères.

Le Chapitre I est consacré à la classification des polymères selon le type de polymérisation, en distinguant la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étapes (polycondensation).

Le Chapitre II traite en détail les réactions de polymérisation d'addition (polyaddition), en abordant leurs principes généraux et leurs caractéristiques réactionnelles.

Les Chapitres III, IV et V sont dédiés à l'étude approfondie des trois principaux mécanismes de la polymérisation en chaîne, à savoir la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique et la polymérisation anionique, en mettant l'accent sur les mécanismes réactionnels, la cinétique et l'influence des paramètres opératoires.

Enfin, le dernier chapitre aborde la copolymérisation radicalaire, en présentant ses principes fondamentaux, les différents types de copolymères et leur intérêt industriel.

Ce polycopié vise à fournir aux étudiants les connaissances essentielles nécessaires à la compréhension des polymères, tout en constituant une base solide pour l'étude de leurs applications industrielles et technologiques dans le domaine du génie des procédés.

SEMESTRE	Intitulé de la matière		Coefficient	crédits	Code
S5	Chimie des polymères		2	3	IPC5.5
VHH	Cours	Travaux dirigés	Travaux Pratiques		
45h00	1h30	-	1h30		

Objectifs de l'enseignement:

Ce cours a pour objet de présenter en détail l'architecture des chaînes macromoléculaires ainsi que les possibilités de développement de ces chaînes. Assimiler le degré de polymérisation des polymères (longueur des chaînes)...etc.

Connaissances préalables recommandées:

Bases de la cinétique chimique et de la chimie organique ainsi que des notions de structure de la matière

Contenu de la matière:

Généralités :

1. Définition (macromolécule, polymère, polymères de synthèse, polymères naturels)
2. Polymères synthétiques

Chapitre I : Classification des polymères :(2 semaine)

- Polymère d'addition
- Polymère de condensation

Chapitre II. Polymérisation d'addition ou polyaddition: (3 semaines)

- a- Monomères de polyaddition et voies de polymérisation (effets électroniques et stériques sur la polymérisabilité)
- b- Etape d'initiation ou amorçage
- c- Etape de propagation (polymérisation)
- d- Etape de terminaison

Chapitre III. Polyaddition radicalaire(3 semaines)

1. Initiation et initiateurs
 - a) Peroxydes
 - b) azoïques
 - c) Disulfures
 - d) Systèmes redox
 - e) Initiation photochimique
 2. Propagation ou polymérisation
 3. Terminaison
 - a) Par dismutation
 - b) Par couplage
 - c) Par transfert de chaîne
 4. Inhibiteurs de polymérisation radicalaire
 - a) Exemples de réaction d'inhibition de polymérisation
- b) Auto-inhibition
5. Cinétique de polymérisation radicalaire
 6. Degré de polymérisation et constantes de transfert de chaîne

Chapitre IV. Polymérisation cationique(3semaines)

1. Initiation et initiateurs cationiques
 - a) Acides de Brønsted
 - b) Acides de Lewis
2. Propagation ou polymérisation
3. Terminaison (notion de polymérisation vivante)
 - a) Par transfert de chaîne au monomère
 - b) Par transfert au contre-ion (terminaison spontanée)
 - c) Par couplage avec contre-ion
 - d) Terminaison avec un agent de transfert de chaîne
4. Cinétique et degré de polymérisation
5. Effet de solvant
6. Applications industrielles

Chapitre V. Polymérisation anionique(3 semaines)

1. Initiateurs anioniques
 - a) Initiateurs nucléophiles
 - b) Initiateurs par transfert d'électrons
2. Propagation
3. Terminaison (notion de polymérisation vivante)
 - a) Par ajout d'un agent de transfert (protogènes)
 - b) Elimination d'hydrure
 - c) Terminaison intra moléculaire
 - d) Terminaison par transfert au solvant
4. Cinétique de la polymérisation anionique
5. Effet du solvant
6. Applications

Chapitre VI. Copolymérisation radicalaire(3 semaines)

1. Types de copolymérisation
 - a) Copolymère séquencé (bloc)
 - b) Copolymère alterné
 - c) Copolymère statistique
 - d) autres polycondensations

Mode d'évaluation: Contrôle continu: 40%; Examen : 60%.

Références bibliographiques

- a) F. A. Bovey and F. H. Winslow, *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979.
- b) G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 4th Ed., New Jersey, 2004.
- c) R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1967.
- d) D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, and B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer-Verlag, 4th Ed., Heidelberg, 2005.
- e) G. Champetier, *La Chimie Macromoléculaire*, Tomes I et II, Éditions Hermann, Paris, 1970.
- f) F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, 2nd Ed., New York, 1971.

Table de matière

Avant-propos

Programme Chimie des polymères TM (PDF)

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 02

Généralités

1. Introduction..... 05

2. Historique de la chimie des polymères..... 06

3. Définitions..... 06

4. Nomenclature des polymères 07

5. Conditions de la polymérisabilité 08

6. Relation structure – propriétés..... 09

7. Calcul des masses molaires moyennes 11

8. Degré de polymérisation et masse moléculaire 11

9. Classification des polymères..... 14

10. Facteurs influents les propriétés des polymères 21

11. Applications et recyclage des polymères 21

Conclusion..... 24

Chapitre I : Classification des polymères

1. Introduction..... 26

2. Critères généraux de classification..... 27

3. La Polyaddition (polymérisation en chaîne : Chain polymerization) 27

3.1. Nature des monomères..... 27

3.2. Étapes du mécanisme de la polymérisation en chaîne..... 28

3.3. Notion de masse molaire et de distribution des chaînes..... 39

3.4. Caractéristiques générales..... 30

4. La Polycondensation:(Step Growth Polymerization) 30

4.1. Nature des monomères..... 31

4.2. Exemples des Polymères obtenus par polycondensation..... 34

4.3. Cinétique de la polycondensation.....	38
4.4. Caractéristiques générales.....	42
5. Comparaison entre polymères d'addition et de condensation.....	42
Conclusion	42

Chapitre II : Polymérisation d'addition (ou polyaddition)

1.Introduction.....	44
2. Monomères de polyaddition et voies de polymérisation.....	45
2.1. Structure des monomères.....	45
2.2. Centres actifs et mécanismes de polymérisation.....	46
2.3. Importance industrielle.....	46
3. Étapes du mécanisme de la polymérisation en chaine	47
3.1. L'amorçage (activation)	47
3.2. La propagation	47
3.3. La terminaison (interruption)	47
4. Effets électroniques et stériques sur la polymérisabilité.....	48
4.1. Effets électroniques.....	48
4.2. Effets stériques	49
5. Cinétique de la polymérisation d'addition	50
Conclusion.....	51

Chapitre III : Polymérisation radicalaire

1.Introduction.....	53
2. Mécanisme de polymérisation radicalaire	53
1. Phase d'Amorçage (initiation et initiateurs)	53
1.1.Types d'initiation.....	54
1.1.1. Amorçage chimique.....	54
1.1.2. Initiation thermique.....	56
1.1.3. Amorceurs redox	57
1.1.4. Initiation photochimique	58
1.2 Conditions d'utilisation et facteur d'efficacité de l'amorceur	58
2. Phase de propagation	59
3. Phase de terminaison (interruption)	60
3.Inhibiteurs de polymérisation radicalaire.....	64
3.1.Intérêts de l'inhibition.....	64

3.2.Mode d'action	64
4. Cinétique de polymérisation radicalaire	65
4.1.Cinétique de polymérisation radicalaire sans transfert	67
5. Applications industrielles.....	70
Conclusion.....	71

Chapitre IV : Polymérisation cationique

1.Introduction.....	73
2.Nature du centre actif.....	73
3.Mécanisme de la polymérisation cathionique.....	73
3.1. Initiation (carbocation)	73
3.2. Initiateurs cationiques	74
3.2.1. Acides de Brønsted	74
3.2.2. Acides de Lewis	75
3.2.3. Sels de métaux	76
3.2.4. Amorceurs covalents	77
3.2.5. AUTRES AMORCEURS	77
3.3. Propagation.....	78
3.4.Terminaison.....	79
3.4.1. Transfert de chaîne au monomère.....	79
3.4.2. Transfert au contre-ion (terminaison spontanée)	79
3.4.3. Couplage avec contre-ion.....	79
3.4.4. Terminaison avec un agent de transfert de chaîne.....	80
4. Cinétique et degré de polymérisation.....	80
5. Polymérisation cationique vivante des monomères hétérocycliques.....	81
6. Effet de solvant.....	82
1.1.Polarité et solvation.....	82
1.2.Effet sur la masse molaire.....	83
1.3.Interaction avec les nucléophiles et impuretés.....	83
1.4.Choix pratique du solvant.....	83
7.Applications industrielles.....	84
conclusion.....	84

Chapitre V : Polymérisation anionique

1.Introduction et définition.....	87
-----------------------------------	----

2. Influence des substituants	88
3. Nature des monomères.....	88
4. Conditions expérimentales.....	89
5. Initiateurs anioniques.....	90
5.1. Initiateurs nucléophiles.....	90
5.2. Initiateurs par transfert d'électron.....	90
6. Étapes du mécanisme de la polymérisation anionique.....	91
6.1. Initiation.....	91
6.2. Propagation.....	92
6.3. Terminaison et notion de polymérisation vivante.....	94
7. Cinétique de la polymérisation anionique.....	96
8. Applications industrielles.....	97
9. Limites.....	98
Conclusion.....	98

Chapitre VI. Copolymérisation radicalaire

1. Introduction	100
2. Définition	100
3. Types de copolymérisation	101
3.1. Copolymères à bloc ou séquencés	101
3.2. Copolymères alternés	101
3.3. Copolymères statistiques	102
3.4. Copolymères greffés (PS choc)	102
3.5. Copolymères périodiques	103
4. Composition du copolymère.....	103
4.1. Equation de copolymérisation de Mayo-Lewis	103
4.2. Courbe d'incorporation :	107
4.3. Les différents types de copolymérisation statistique.....	107
4.3.1. Copolymérisation idéale : $r_A r_B = 1$	107
4.3.2. Copolymérisation alternée : $r_A, r_B = 0$	109
4.3.3. Copolymérisation dans le cas général : $r_A r_B < 1$	109
4.3.4. Copolymérisation séquencée : $r_A > 1$ et $r_B > 1$	110
4.4. Détermination expérimentale des rapports de réactivité	110
4.4.1. Méthode de MAYO et LEWIS	111

4.4.2. Méthode de FINEMAN et ROSS	111
4.4.3. Méthode de KELEN et TUDOS	112
4.5. Relation structure chimique-réactivité des mo.nomères.....	113
4.5.1. Influence de la résonance	113
4.5.2. Influence de la polarité	116
4.5.3. Influence des conditions opératoires de la copolymérisation	118
Conclusion	119
Bibliographie.....	121

Liste des Figures

Figure 01 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	07
Figure 02 : Monomère et Unité constitutive du polystyrène.....	07
Figure.03 : polymère vinylique.....	08
Figure 04 : Polymérisation et degrés de polymérisation (Dp_n).....	11
Figure 05 : Type de polymère selon la distribution de masses.....	12
Figure 06 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère polydispersé.....	13
Figure 07 : Indice de poly-molécularité $\bar{D}$ selon la distribution des masses moléculaires..	14
Figure 08 : Classification des architectures macromoléculaires.....	15
Figure.09 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	16
Figure.10 : Représentation schématique d'un polymère ramifié.....	16
Figure.11 : Représentation schématique d'un polymère réticulé.....	17
Figure.12 : Représentation schématique d'un polymère dendritique.....	17
Figure.13 : Homopolymère linéaire.	18
Figure.14 : Copolymères.	22
Figure.15 : Exemples d'utilisation des polymères.....	27
Figure.16 : Exemple de polymérisation par addition du styrène conduisant au polystyrène (PS).	30
Figure.17 : Courbe de distribution de l'indice de polymérisation des polymères.....	45
Figure.18 : Différentes voies de polymérisation.	47
Figure.19 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire (initiation, propagation, terminaison).	50
Figure.20 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère polydispersé.....	68
Figure.21 : Schéma cinétique des réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison.....	89
Figure.22 : Monomères facilement polymérisables par voie anionique.....	93
Figure.23 : Effet de la polarité du solvant.....	108
Figure.24 : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères.....	109
Figure.25 : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères avec des rapports de réactivité r_A variant de 0 à 2 et $r_B=0.5$	109
Figure.26 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de MAYO et LEWIS.	111

Figure.27 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de FINEMAN et ROSS.	112
Figure.28 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de KELEN et TUDOS.	113
Figure.29 : Diagramme énergétique des réactions de propagation radicalaire. Radical + Monomère. D'après WALLING.	114

Liste des Tableaux

Tableau.01 : Différence entre un Homopolymère (PS) et un Copolymère (PET).....	19
Tableau.02 : domaines d'application des polymères.....	23
Tableau.I.01 : Exemples de produits issus de réactions de polyaddition.....	27
Tableau.I.02 : Exemples des groupes fonctionnels utilisés en polymérisation par étape.....	32
Tableau.I.03 : Exemples de produits de polycondensation.....	35
Tableau.I.04 : Comparaison entre les polymères d'addition et les polymères de condensation.....	42
Tableau.II.01 : Quelques polymères courants obtenus par polymérisation d'addition.....	46
Tableau.II.02 : Effets Electroniques pour quelques composés vinyliques.....	49
Tableau.II.03 : Différence entre effet électronique et effet stérique sur la polymérisabilité...	50
Tableau.III.01 : Etapes cinétiques, réactions associées et expressions de vitesse de la polymérisation radicalaire.	66
Tableau.III.02 : Exemples de réaction radicalaire (par addition).	70
Tableau.VI.01 : Constantes de vitesse de réaction (k_{as}) de quelques couple radical (a)-monomère (s).	115
Tableau.VI.02 : Classement de quelques monomères en fonction de la valeur $r_A \cdot r_B$	117
Tableau.VI.03 : Influence de la température sur les rapports de réactivité.....	118
Tableau.VI.04 : Influence de la pression sur les rapports de réactivité.....	118

*Introduction
générale*

Introduction générale

La chimie macromoléculaire, ou chimie des polymères, est la branche de la chimie qui étudie les macromolécules, c'est-à-dire de très grosses molécules constituées de répétitions d'unités plus simples. Elle s'intéresse principalement à :

- La synthèse des polymères à travers différentes réactions de polymérisation ;
- Les modifications chimiques des macromolécules existantes ;
- La dégradation des polymères et leur recyclage.

Avec une production mondiale annuelle de près de 300 millions de tonnes, les matériaux polymères ont progressivement envahi notre société moderne. Leur impact sur la vie quotidienne est considérable : ils sont présents dans presque tous les secteurs, comme matériaux de commodité (emballages, transports, sports et loisirs) ou comme polymères de spécialité, exerçant des fonctions plus “nobles” dans l'électronique, l'optique, le biomédical, les cosmétiques, etc.

Les polymères peuvent être obtenus sous diverses formes matérielles : films, objets moulés, tubes, tuyaux, profilés, revêtements, mousses, câbles, gaines, ainsi que dans de nombreuses formulations (peintures, crèmes, bitumes, ciments, etc.). L'intérêt industriel pour ces matériaux a considérablement augmenté au XX^e siècle, en raison de leur polyvalence, adaptabilité et possibilités de personnalisation. Une même structure macromoléculaire peut être transformée en matériaux sur mesure, adaptés à des conditions d'usage données, soit par formulation avec des additifs, soit par un procédé de mise en forme approprié.

Aujourd'hui, les polymères sont indispensables dans de nombreux aspects de la vie courante, grâce à leur production relativement simple et peu coûteuse, et surtout à leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Depuis les années 1950, plusieurs Prix Nobel ont été attribués pour des découvertes liées aux polymères, depuis la confirmation du concept de macromolécules jusqu'à la découverte des polymères conducteurs.

À l'origine, les travaux sur les polymères se concentraient principalement sur leurs propriétés mécaniques de base : résistance mécanique et thermique, élasticité, transition vitreuse, cristallinité, etc. Avec le temps, le domaine s'est élargi, donnant naissance à des

polymères fonctionnels dotés de propriétés électroniques, optiques ou stimuli-sensibles, pouvant être utilisés dans le développement de technologies innovantes. Parmi eux, on trouve les polymères biocompatibles, autoréparants, semi-conducteurs et sensibles aux stimuli.

Ainsi, la chimie des polymères constitue aujourd'hui un domaine central entre recherche académique et applications industrielles, permettant de concevoir des matériaux adaptés à une gamme extrêmement large d'utilisations quotidiennes et technologiques.

Généralités

Généralités

1. Introduction

Les matériaux polymères sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines industriels pour leurs propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques particulières, ainsi que leur aptitude à être mise en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

La plupart des propriétés des polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires. Dans les systèmes polymères, la multiplicité des groupements interactifs et les forces qu'ils engendrent par leur répétition le long d'une même chaîne correspondent à des énergies cohésives considérables responsables des propriétés mécaniques des matériaux.

liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité...

Trois types de liaisons (interactions) peuvent servir pour donner de la cohésion aux polymères : Liaisons de Van der Waals, Liaisons hydrogène et Liaison covalente.

Les polymères organiques sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autre polymères ou l'atome de carbone est remplacé par la silicone (Si).

Ce chapitre a pour objet une présentation des généralités sur les polymères, en abordant leur historique, leurs définitions, leur classification et leurs principaux domaines d'application, afin de fournir les bases nécessaires à l'étude des mécanismes de polymérisation développés dans les chapitres suivants.

2. Historique de la chimie des polymères

La chimie des polymères est une discipline relativement récente qui a connu un essor considérable au cours du XX^e siècle, notamment à partir des années 1940, dans un contexte marqué par des besoins industriels et stratégiques croissants. Toutefois, l'existence de substances polymériques était connue bien avant cette période, à travers l'utilisation de matériaux naturels tels que la cellulose, le caoutchouc ou les protéines.

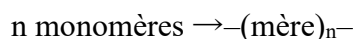
Au début du XX^e siècle, les composés organiques étaient classés en deux grandes catégories: les cristalloïdes et les colloïdes. Les cristalloïdes correspondaient à des substances cristallisables, caractérisées par une masse molaire définie et une température de fusion précise. En revanche, les colloïdes étaient considérés comme des agrégats de petites molécules, présentant des masses molaires très élevées et des températures de fusion mal définies.

En 1925, Hermann Staudinger proposa une rupture conceptuelle majeure en affirmant que les colloïdes étaient constitués de longues chaînes d'atomes reliés par des liaisons covalentes, introduisant ainsi la notion de macromolécule. Cette hypothèse, initialement controversée, fut progressivement validée par les travaux expérimentaux ultérieurs.

Les recherches de Wallace Carothers dans les années 1930, notamment sur les polycondensations ayant conduit à la synthèse du nylon, ainsi que les développements théoriques de Paul Flory à partir des années 1940, ont définitivement établi les fondements de la chimie macromoléculaire moderne. Ces avancées ont été renforcées par la découverte des catalyseurs de Ziegler–Natta dans les années 1950, permettant la synthèse de polyoléfines stéréorégulières.

3. Définitions

Le mot *polymère* vient du grec poly (plusieurs) et mêros signifie (partie ou unité). Un polymère est défini comme une macromolécule organique ou inorganique, de masse molaire très élevée formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, appelées monomères.



Une **macromolécule** correspond à une molécule de très grande masse molaire, constituée par la répétition régulière ou irrégulière d'un même motif structural, noté généralement $[-A-]_n$, où n représente le degré de polymérisation.

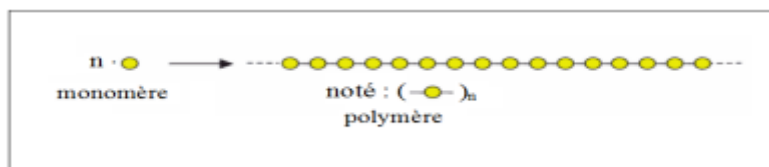


Figure.01 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

Le **monomère** est issu du grec mono : un seul ou une seule, et meros : partie, une petite molécule capable de réagir chimiquement avec d'autres molécules identiques ou différentes afin de former une chaîne polymérique. Il peut posséder une double liaison, un cycle ou des fonctions réactives terminales favorisant la polymérisation.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (macromolécules), permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appelle la polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules.

Motif constitutif est une petite structure périodique qui se répète tout le long de la chaîne, composé d'une ou de plusieurs unités de base (monomères).

La **polymérisation** désigne l'ensemble des réactions chimiques permettant la transformation de monomères en macromolécules polymériques. Ces réactions peuvent être observées aussi bien dans les systèmes synthétiques que dans les systèmes biologiques.

Exemple de polymérisation de l'éthylène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au **polyéthylène** (polymère) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$.

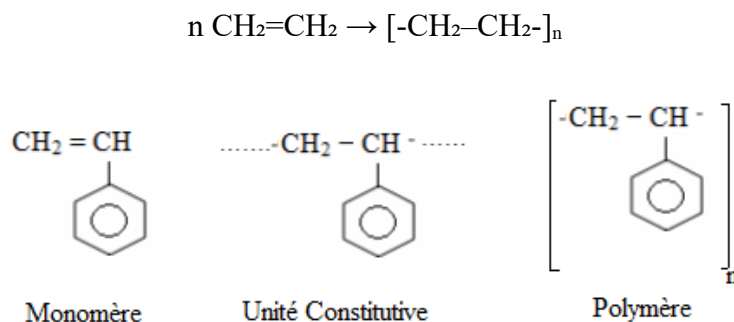


Figure.02 : Monomère et Unité constitutive du polystyrène.

La figure 03 montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industriels. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl).

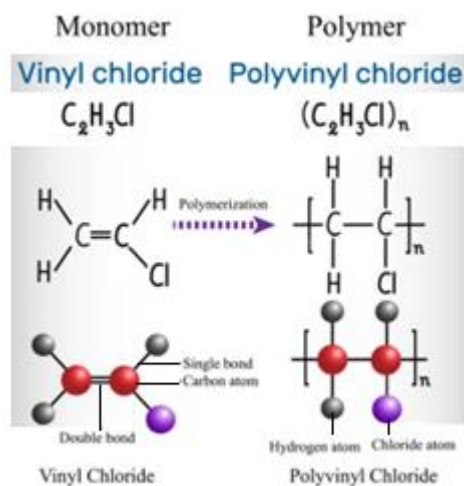


Figure.03 : polymère vinylique.

4. Nomenclature des polymères :

Plusieurs systèmes peuvent être utilisés pour désigner un homopolymère :

1) Nomenclature basée sur le processus de formation :

Ce système s'applique principalement aux polymères préparés à partir d'un seul monomère. Les noms de tels polymères sont élaborés en ajoutant le préfixe « poly » au nom du monomère (exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène). Lorsque le nom du monomère est composé de plusieurs mots, comporte un substituant, ou est particulièrement compliqué, il est mis entre parenthèses après le préfixe « poly ».

Exemple : le chlorure de vinyle CH₂=CHCl (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au poly (chlorure de vinyle) (polymère) [-CH₂-CHCl-]_n.

2) Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure :

Pour les polycondensats préparés à partir de deux monomères différents, le nom du polymère est obtenu en faisant suivre le préfixe « poly » du nom du composé chimique (ester, amide, etc.) résultant de la réaction de condensation. Ainsi le polymère préparé à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol est le poly (téréphtalate d'éthylène). De même, le

poly (hexaméthylène adipamide) est produit par la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine.

3) *Noms courants :*

Pour certains polymères, l'usage a consacré une terminologie, bien que celle-ci soit souvent imprécise. Ainsi, le poly (hexaméthylène adipamide) est universellement connu sous le nom de polyamide 6-6. Certains noms courants sont en fait des noms commerciaux. Par exemple, le polyamide 6-6 est également appelé Nylon 6-6, du nom de la marque commerciale de Du Pont de Nemours.

4) *Sigles*

Enfin, les polymères peuvent être désignés de façon abrégée, à l'aide de sigles anglo-saxons.

Les plus courants sont :

- Soit un polymère bien particulier :

PVC pour le poly (chlorure de vinyle).

PS pour le polystyrène, etc.

- Soit une famille de polymères :

PUR pour les polyuréthanes.

UP pour les polyesters insaturés, etc.

5. Conditions de 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 polymérisabilité. 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 exothermique 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.

6. Relation structure – propriétés

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques qui dépendent étroitement de leur structure et de leur état physique. Lorsqu'ils sont amorphes, ils peuvent adopter un comportement vitreux à basse température, tandis que les polymères partiellement ou fortement cristallisés présentent des propriétés proches de celles des fibres. De manière générale, les polymères se distinguent également par un comportement viscoélastique, résultant de la combinaison d'une réponse élastique et d'une réponse visqueuse.

Ces différents comportements dépendent principalement de la nature chimique du polymère, de son organisation macromoléculaire et de la température. La structure chimique des macromolécules est liée à leur origine, qu'elle soit naturelle ou synthétique, et conditionne la flexibilité de la chaîne, les interactions intermoléculaires et la capacité à cristalliser.

La masse moléculaire, l'architecture des chaînes (linéaire, ramifiée ou réticulée) ainsi que le degré d'organisation structurale influencent fortement les propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères. Un paradoxe caractéristique des macromolécules réside dans le fait que des polymères chimiquement différents peuvent présenter des propriétés physiques similaires. Ainsi, certains polyesters ou silicones peuvent exhiber des comportements viscoélastiques comparables à ceux de certains hydrocarbures insaturés.

À l'inverse, des polymères constitués de chaînes chimiquement identiques peuvent présenter des propriétés très différentes selon leur masse molaire, leur degré de cristallinité ou leur organisation supramoléculaire. Un même polymère peut ainsi se comporter comme un matériau hautement élastique ou comme un matériau rigide et amorphe, en fonction de la température et de l'arrangement des chaînes macromoléculaires.

7. 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.

8. Degré de polymérisation et masse moléculaire :

Le nombre n de motifs est appelé *degré de polymérisation* (Dp_n), Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné. Lorsque n est inférieur à environ 30, on parle d'oligomère ; au-delà, il s'agit d'un polymère.

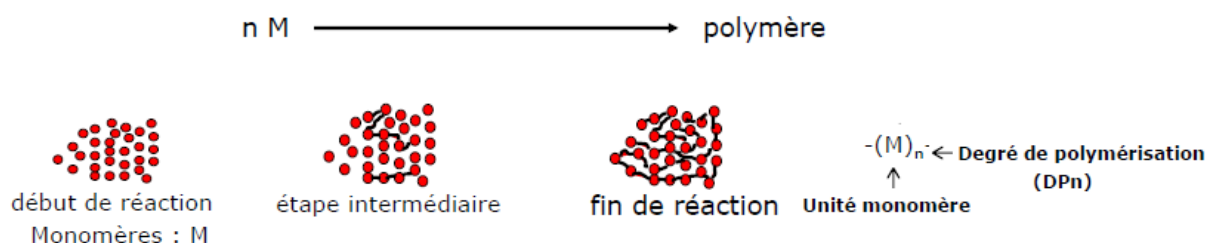


Figure.04 : Polymérisation et degrés de polymérisation (Dp_n).

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

Lorsque ce degré de polymérisation (D_p) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Un polymère de synthèse ou un polymère naturel est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

a. Calcul de degré de polymérisation :

On peut le calculer comme suit :

$$D_p = \frac{M}{M_0}$$

D_p : le degré de polymérisation

M : la masse molaire du polymère

M_0 : la masse molaire du monomère (unité répétitive)

➤ Degrés de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$:

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i}$$

$\overline{DP}_n$: degré de polymérisation moyen en nombre (nombre moyen d'unités monomères par chaîne polymère).

N_i : nombre de chaîne macromoléculaires constituant l'échantillon

$\sum_i N_i$: nombre total de macromolécules dans l'échantillon

$\sum_i i N_i$: nombre total d'unités monomères dans l'échantillon.

Il peut être influencé par les faibles masses molaires.

Polymère → Notion de distribution de masses → Notion de masse molaire moyenne car toutes les chaînes ne grandissent pas à la même vitesse.

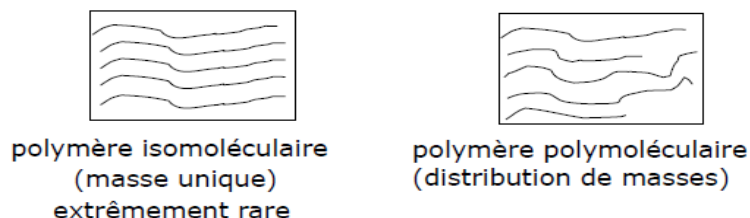


Figure.05 : Type de polymère selon la distribution de masses.

b. Calcul de la masse moyenne :

$$M_{chaîne} = \sum M_{unité monomère} \leftrightarrow M = n \times M_0$$

M : masse molaire d'une chaîne polymère possédant n monomères de masse M_0 .

Un polymère réel est généralement constitué d'un ensemble de chaînes de longueurs différentes, ce qui conduit à une distribution des masses molaires. Pour cette raison, plusieurs

masses molaires moyennes sont définies, notamment la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la masse molaire moyenne en poids (M_w).

➤ Masse molaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ (g.mol^{-1}) :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau. Elle peut être influencé par les fortes masses molaires

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$\bar{M}_w$: masse molaire moyenne en poids

M_i : masse de macromolécule constituant le polymère

N_i : nombre de chaîne macromoléculaires constituant le polymère

➤ Masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ (g.mol^{-1}) : M_n est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

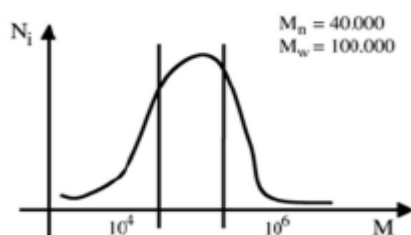
$\bar{M}_n$: masse molaire moyenne en nombre

M_i : masse de macromolécule constituant le polymère

N_i : nombre de chaîne macromoléculaires constituant le polymère

$\sum_i N_i$: nombre total de macromolécules dans l'échantillon

$\sum_i N_i M_i$: masse totale de l'échantillon



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Figure.06 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère polydispersé.

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

Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

c. *Notion de poly-molécularité :*

L'indice de poly-molécularité ou indice de polydispersité I_p : ($\mathfrak{D}$) traduit l'hétérogénéité de la longueur des chaînes polymères. Il indique la largeur de la distribution des masses. Il permet de quantifier l'hétérogénéité de la distribution des masses moléculaires :

$$\mathfrak{D} = I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$

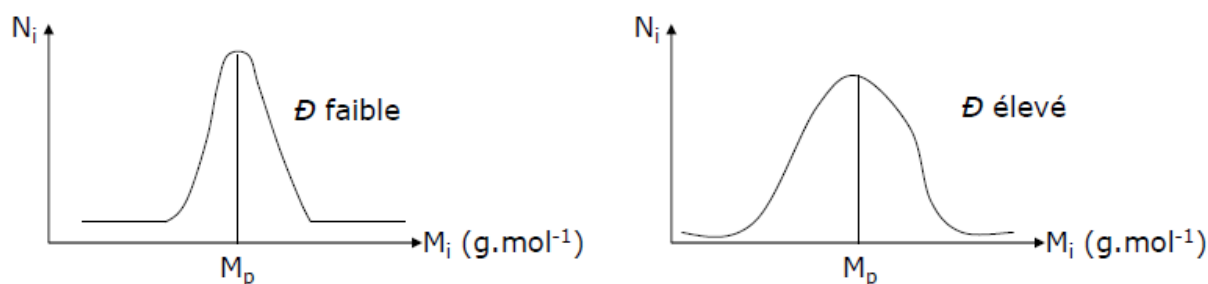
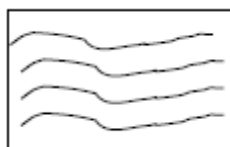


Figure.07 : Indice de poly-molécularité $\mathfrak{D}$ selon la distribution des masses moléculaires.

Un polymère parfaitement non-dispersé présente une valeur idéale de $\mathfrak{D} = 1$: la longueur des chaînes macromoléculaires est la même.



(Extrêmement rare)

9. Classification des polymères :

La classification des polymères constitue une base essentielle pour comprendre leurs structures, leurs mécanismes de formation et leurs propriétés. Ces notions serviront à l'étude approfondie des réactions de polymérisation.

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

1) Classification selon l'origine : Les polymères peuvent être classés en trois grandes catégories selon leur origine :

- **Polymères naturels** : Issus des règnes végétal, animal ou microbien, tels que les polysaccharides (la cellulose, l'amidon, la chitine ...), Les protéines (la laine, la soie ...), Le caoutchouc naturel.
- **Polymères modifiés ou artificiels** : obtenue par transformation chimique de polymères naturels, comme les dérivés cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose, méthylcellulose ...etc.).
- **Polymères synthétiques** : élaborés à partir de monomères généralement absents à l'état naturel, tels que le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) ou le poly (chlorure de vinyle) (PVC).

2) Classification selon l'architecture macromoléculaire :

Selon la topologie des chaînes, on distingue les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et dendritiques. Cette architecture influence directement les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux.

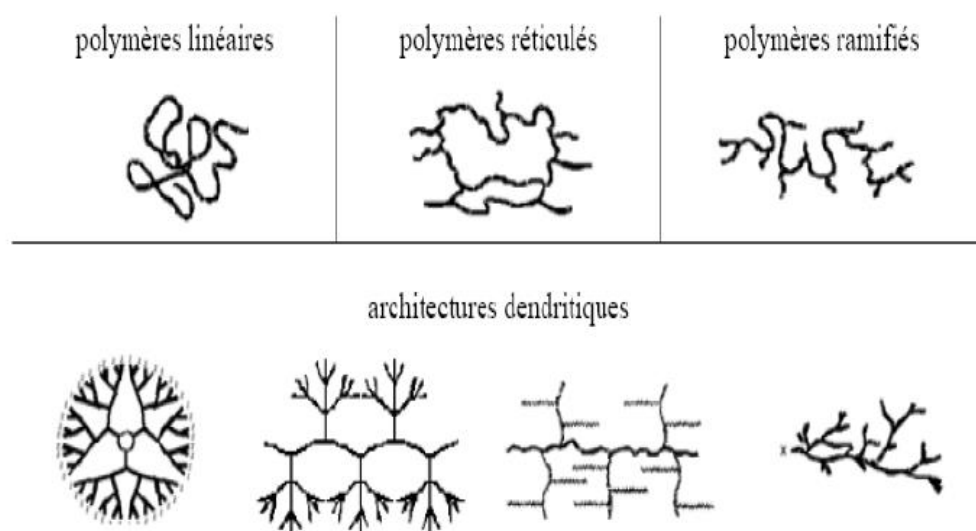


Figure.08 : Classification des architectures macromoléculaires

➤ **Polymères d'architecture linéaire ou monodimensionnels :**

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes, cette chaîne est appelée chaîne principale. En général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes, ces petites chaînes sont appelées chaînes secondaires. Les chaînes secondaires sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale, elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers. Ce type des polymères sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne. (Ex. Polyéthylène Haute Densité : PEHD).

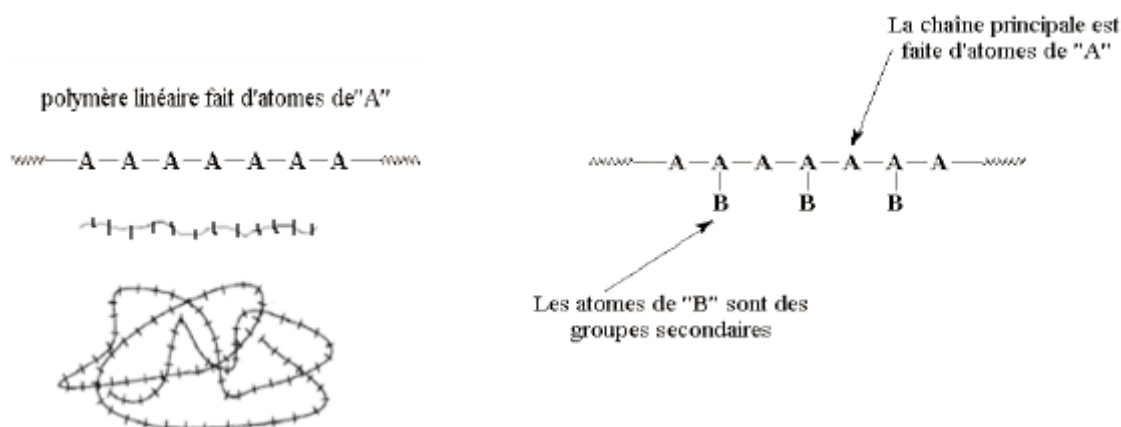


Figure.09 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

« Vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

➤ **Polymères d'architecture ramifiées** sont des polymères présentant au moins un point de ramification (branchement). Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur la chaîne au cours de la polymérisation. La chaîne branchée est dite greffon lorsque sa composition est différente de celle de la chaîne principale, sont des polymères qui découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. (Ex. Polyéthylène Basse Densité : PEBD).

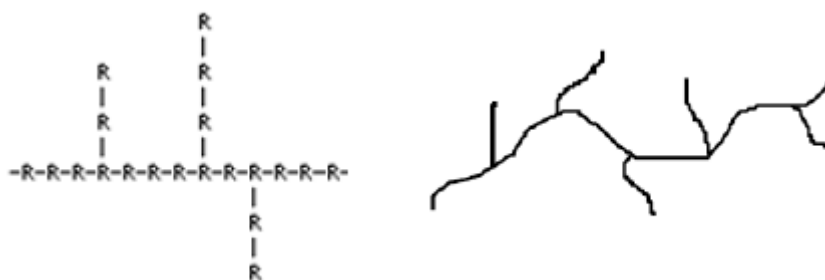


Figure.10 : Représentation schématique d'un polymère ramifié

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

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille,

➤ **Polymères réticulés** ou « crosslinked polymers », Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation des réseaux tridimensionnels). Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut être représenté. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

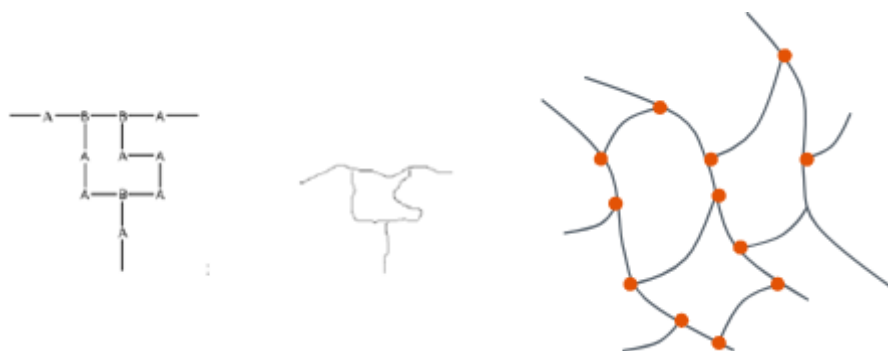


Figure.11 : Représentation schématique d'un polymère réticulé

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

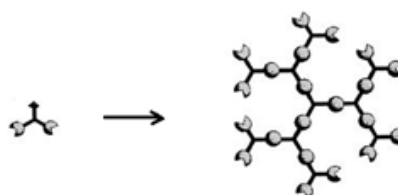


Figure.12 : Représentation schématique d'un polymère dendritique

3) Classification selon la structure chimique :

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

➤ **Homopolymères** : sont des longues chaînes formées par la répétition d'un unique monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

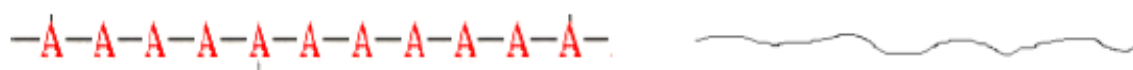


Figure.13 : Homopolymère linéaire.

Copolymères : issus de l'association de deux ou plusieurs monomères différents, selon des arrangements statistiques, alternés, séquencés ou greffés. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

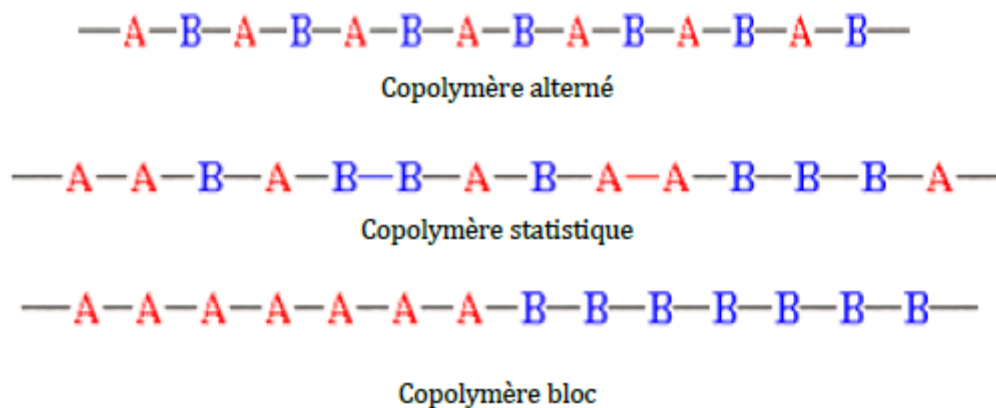
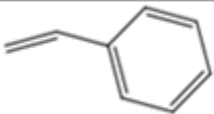
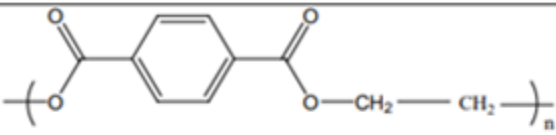


Figure.14 : Copolymères.

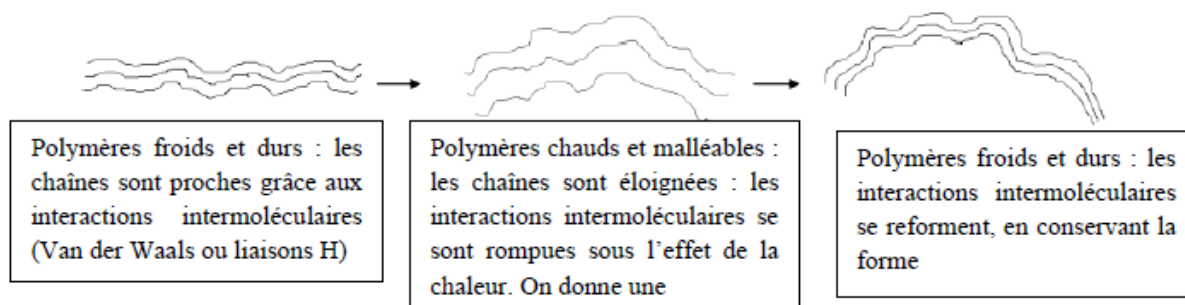
Tableau.01 : Différence entre un Homopolymère (PS) et un Copolymère (PET)

Nom de polymère	Monomère	Motif constitutif
PS (polystyrène)	 (styrène)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \right)_n$
PET (polyéthylène Téréphthalate)	 (acide téréphthalique)  (éthylène glycol EG)	

4) **Classification selon le comportement thermique** : Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

➤ **Thermoplastiques** : Sous l'effet de la chaleur, ils se ramollissent et deviennent souples, malléables, en se refroidissant, ils se durcissent en conservant la forme donnée à chaud, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes. Les thermoplastiques sont des polymères fusibles, amorphes ou semi-cristallins, dont les chaînes peuvent être séparées les unes des autres et avec une T_g ou une $T_f > T_{amb}$.

Explication :

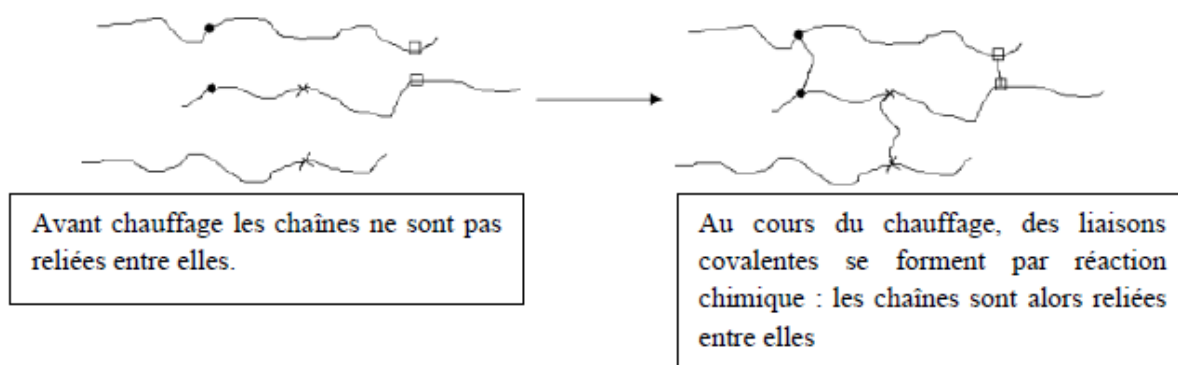


Exemples : Polyéthylène (PE), Polystyrène (PS), Polychlorure de Vinyle (PVC), Polyamide. Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.

Thermodurcissables : Sous l'effet de la chaleur, ils deviennent durs et ne peuvent plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction de ce type de

polymère. Les polymères thermodurcissables sont réticulés : Réticulation irréversible, ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues. Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo-durcies ou thermo-rigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. Les thermodurcissables sont des polymères infusibles, amorphes, dont toutes les chaînes sont liées les unes aux autres et avec une $T_g > T_{amb}$.

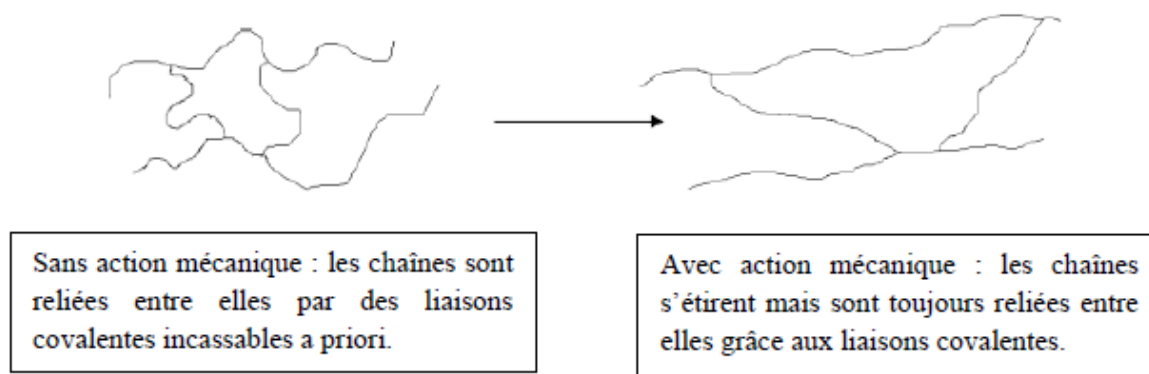
Explication :



Exemples : bakélite, résine époxy.

➤ **Elastomères :** Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc (une grande élasticité), un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Ex. caoutchouc, silicone. Un élastomère est un matériau amorphe, souvent réticulé, et présentant une T_g faible (souvent inférieure à -40 °C).

Explication :



10. Facteurs influents les propriétés des polymères

Beaucoup de propriétés des polymères sont influencées par les interactions intermoléculaires

Exemples :

- Température de transition vitreuse T_g .
- Température de fusion T_f .
- Miscibilité entre polymères.
- Propriétés mécaniques : élastomère (interaction faible), plastiques (interaction intermédiaire), fibres (interaction forte).

11. Applications et recyclage des polymères :

Les polymères sont omniprésents dans la vie quotidienne et constituent l'un des piliers des matériaux modernes. Ils sont largement utilisés dans les domaines de l'emballage, du bâtiment, de l'automobile, du textile, de l'électronique et du biomédical.

Après utilisation, les matériaux polymères peuvent être valorisés par recyclage matière, recyclage chimique ou valorisation énergétique. La gestion durable des déchets polymériques représente aujourd'hui un enjeu environnemental et économique majeur.



Figure.15 : Exemples d'utilisation des polymères

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrant aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc.

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs, etc. Les cinq familles les plus utilisées sont :

- ❖ Polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- ❖ Polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides ;
- ❖ Polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) : pièces rigides, fibres ;
- ❖ Polyesters saturés : cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères ; et les polyesters insaturés : films, fibres textiles, matériaux composites ;
- ❖ Polyuréthanes (PU).

❖ Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Les polymères sont utilisés dans l'industrie moderne : matériaux de construction, emballages, fibres textiles, composites, biomatériaux, etc.

Il existe également des polymères spécialement « dessinés » pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

Tableau 02 : domaines d'application des polymères

Domaine	Exemples de polymères	Applications
Emballage	PE, PP, PS	Films, bouteilles
Textile	Nylon, PET	Fibres synthétiques
Électronique	Polyimide, PTFE	Isolants
Automobile	ABS, PU	Pare-chocs, tableaux de bord
Biomédical	PLA, PEG	Sutures, prothèses

Après usage, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères (**OM**) et des déchets industriels banals (**DIB**). Les emballages constituent une part importante des déchets de matériaux plastiques. Ces déchets peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage (cas de certains bidons ou fûts), incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage). Il existe trois grandes voies de valorisation :

- ✓ *Valorisation thermique* : incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique.
- ✓ *Valorisation chimique* : qui convertit le polymère en de petites molécules, voire en les monomères initiaux (cas du **PET**), qui serviront de matières premières pour de nouvelles synthèses chimiques ;
- ✓ *Valorisation matière* : le principe du recyclage des matières plastiques est quasiment identique à celui de la fabrication des produits finis en thermoplastiques. La différence est que l'on remplace de la matière vierge par de la matière récupérée. Cela se fait quotidiennement en usine où l'on réintroduit dans le cycle de production les chutes, les lisières, etc., après simple broyage.

Dans le cas d'OM ou de DIB, la valorisation comporte une étape de collecte sélective, une étape de traitement (broyage, nettoyage, lavage, séparation, granulation), et une étape de fabrication

de nouveaux produits finis. Les propriétés de matières recyclées impures sont souvent médiocres.

On essaie d'y remédier en améliorant les procédés de séparation et de purification, en ajoutant de la matière vierge et en incorporant des additifs. La gestion des déchets se fait dans un cadre réglementaire et normatif de plus en plus contraignant (lois et décrets français, directives européennes, norme ISO 14000). Ainsi, dans le cas des emballages le décret du 1^{er} avril 1992 rend responsable tout producteur utilisant des emballages de leur élimination. Les producteurs peuvent assurer eux-mêmes l'élimination ou recourir aux services d'un organisme agréé auquel ils versent une contribution (par exemple, Eco-Emballages). La loi du 13 juillet 1992 avait même prévu qu'à partir de juillet 2002 seuls les déchets ultimes, c'est-à-dire non traitables, pourraient être mis en décharge. Cet objectif est loin d'avoir été atteint. D'autre part, selon les calculs économiques, il n'est pas évident que tolérer un certain pourcentage de mise en décharge ne soit pas aussi rentable qu'une valorisation complète.

12. Conclusion

Cette partie générale a permis de poser les bases conceptuelles essentielles à la compréhension de la chimie des polymères. Les notions abordées constituent un socle indispensable pour l'étude détaillée des mécanismes de polymérisation et des relations structure–propriétés, développées dans les chapitres suivants.

Chapitre I :
Classification des
polymères

Chapitre I : Classification des polymères

1. Introduction :

Dans la synthèse des polymères, les matières premières mises en œuvre sont les monomères, molécules simples de faible masse molaire, généralement inférieure à $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par opposition, un polymère est une macromolécule de masse molaire élevée résultant de l'enchaînement linéaire ou tridimensionnel d'un grand nombre d'unités monomères.

La polymérisation désigne l'ensemble des réactions chimiques ou des procédés permettant la transformation de monomères en polymères synthétiques. Ces transformations conduisent à l'obtention de matériaux solides dont les caractéristiques structurales dépendent notamment de la nature et de la fonctionnalité des monomères utilisés.

La classification des polymères constitue une étape fondamentale en chimie macromoléculaire. Elle permet d'établir des relations entre la structure chimique des monomères, le mode de formation des chaînes macromoléculaires et les propriétés finales des matériaux obtenus. Ce chapitre a pour objectif de fournir le cadre conceptuel nécessaire à l'étude des mécanismes de polymérisation développés dans les chapitres suivants.

2. Critères généraux de classification

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères complémentaires, notamment la nature chimique des monomères, le mécanisme général de formation des macromolécules, la présence ou non de sous-produits réactionnels ainsi que l'architecture des chaînes obtenues.

Dans le cadre de ce cours, la classification retenue repose principalement sur le mécanisme de polymérisation. Cette approche conduit à distinguer deux grandes familles de polymères : les polymères d'addition et les polymères de polycondensation.

Les polymères d'addition peuvent être obtenus selon différents modes de polymérisation, parmi lesquels la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique, la polymérisation anionique et la polymérisation par coordination. Ces différents mécanismes feront l'objet d'études détaillées dans les chapitres suivants.

Ce chapitre a pour objectif d'établir le cadre conceptuel général nécessaire à la compréhension des mécanismes de polymérisation développés ultérieurement, notamment la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique et la copolymérisation.

3. La Polyaddition (polymérisation en chaîne : Chain polymerization) :

Les polymères d'addition sont obtenus par un mécanisme de polymérisation en chaîne au cours duquel les monomères s'ajoutent successivement pour former une macromolécule, sans formation de sous-produits. Selon la nature des espèces mises en jeu et les conditions opératoires, ce type de polymérisation peut suivre différents modes, qui seront détaillés dans les sections suivantes.

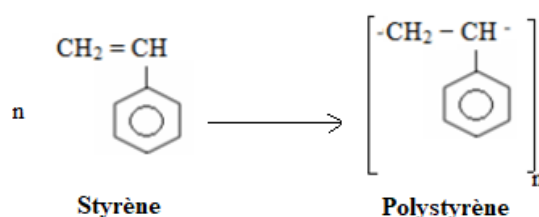


Figure.01 : Exemple de polymérisation par addition du styrène conduisant au polystyrène (PS).

3.1. Nature des monomères

Les monomères impliqués dans les polymérisations par addition sont généralement des composés insaturés, le plus souvent de type alcénique, caractérisés par la présence d'une double liaison carbone-carbone susceptible de participer à la réaction de polymérisation. Parmi les monomères les plus couramment utilisés figurent notamment l'éthylène, le styrène, le chlorure de vinyle et les méthacrylates. Ces monomères conduisent à des polymères largement utilisés dans les applications industrielles.

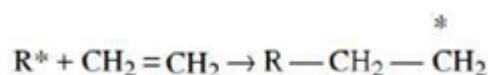
Tableau.01 : Exemples de produits issus de réactions de polyaddition

Sigle	Monomère	Unité constitutive
PE Polyéthylène	Ethylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
PP Polypropylène	Propylène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$
PVC Polychlorure de vinyle	Chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}$
PS Polystyrène	Styrène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

3.2. Étapes du mécanisme de la polymérisation en chaîne

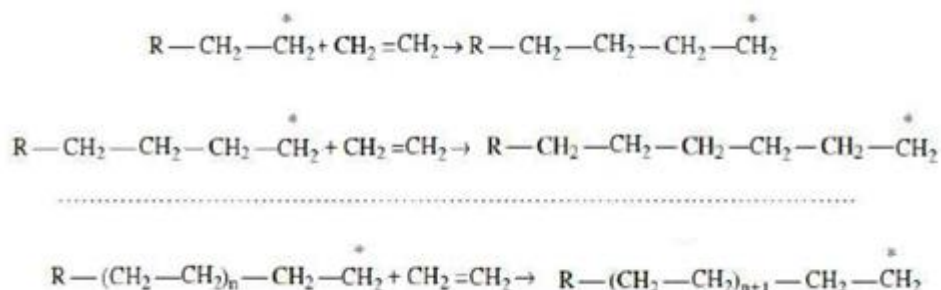
1) L'amorçage (activation) :

L'amorçage correspond à la formation des centres actifs responsables du démarrage de la polymérisation. Ces centres actifs peuvent être générés à partir d'un amorceur introduit dans le milieu réactionnel ou sous l'effet d'une source d'énergie externe telle que la chaleur ou un rayonnement. La réaction d'amorçage conduit à la formation d'espèces réactives capables d'initier la croissance des chaînes macromoléculaires :



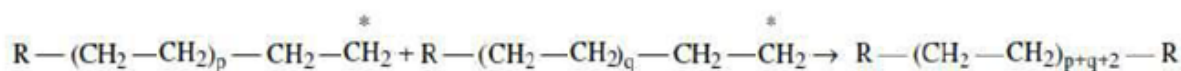
2) La propagation :

La propagation est l'étape au cours de laquelle la chaîne polymère croît par additions successives de monomères à l'extrémité active de la macromolécule. Chaque réaction d'addition régénère un centre actif, permettant la poursuite de la croissance de la chaîne jusqu'à l'intervention d'un mécanisme d'interruption.

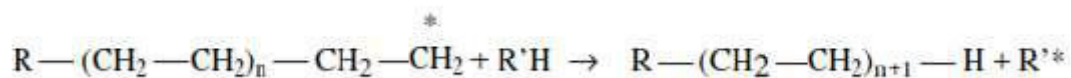


3) La terminaison (interruption) :

La terminaison correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes polymères par disparition du centre actif. Cette interruption peut résulter soit d'une réaction entre deux chaînes actives:



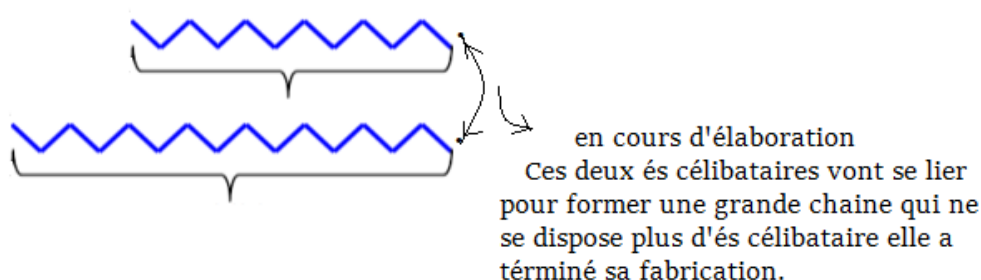
soit d'un mécanisme de transfert de chaîne vers une autre espèce chimique présente dans le milieu réactionnel:



R'H désigne un solvant, le monomère ou une autre macromolécule.

Dans ce dernier cas, de nouveaux centres actifs peuvent être formés, donnant naissance à de nouvelles chaînes polymères.

Ces processus conduisent à la formation simultanée de macromolécules de longueurs différentes, à l'origine de la distribution des masses molaires observée dans les polymères synthétisés.



3.3. Notion de masse molaire et de distribution des chaînes

Lors d'une synthèse polymère, les chaînes macromoléculaires formées ne présentent pas toutes la même longueur. Le milieu réactionnel contient ainsi un ensemble de polymères de tailles différentes, résultant de la formation et de l'interruption des chaînes à des instants distincts au cours de la polymérisation.

La représentation du nombre de chaînes en fonction de l'indice de polymérisation met en évidence une distribution de longueurs, généralement décrite par une courbe de type gaussien. L'étude des polymères nécessite par conséquent l'utilisation d'outils statistiques afin de caractériser cette distribution.

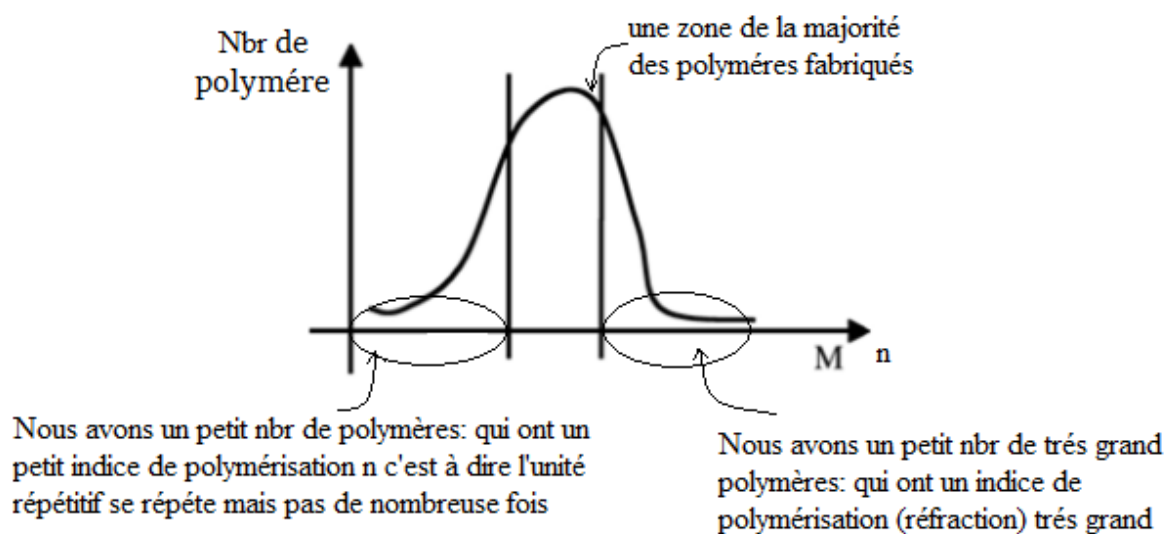


Figure.02 : Courbe de distribution de l'indice de polymérisation des polymères

Dans ce contexte, la masse molaire d'un polymère n n'est pas décrite par une valeur unique, mais par des grandeurs moyennes. Les masses molaires moyennes constituent des paramètres essentiels pour la description et la comparaison des matériaux polymères.

3.4. Caractéristiques générales

Les polymérisations par addition se distinguent par une croissance rapide des chaînes et par l'obtention de masses molaires élevées dès de faibles conversions. La cinétique de réaction est directement liée à la concentration en centres actifs présents dans le milieu réactionnel.

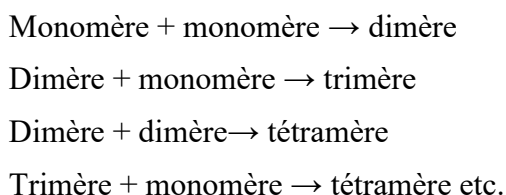
Des exemples industriels importants de polymères d'addition sont le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

4. La Polycondensation:(Step Growth Polymerization) :

La polycondensation est un processus réactionnel faisant interagir des monomères polyfonctionnels, accompagnées de l'élimination de petites molécules telles que l'eau, le méthanol ou le chlorure d'hydrogène. La croissance des chaînes s'effectue selon un mécanisme par étapes, sans intervention de centre actif persistant, par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification..., elle concerne les polyesters et les polyamides.

La première réaction de polycondensation a été effectuée en 1909 par BAEKELAND qui obtient la « *bakélite* » en faisant réagir le phénol et le formol, La bakélite est un polymère tridimensionnel est un bon isolant thermique utilisé comme supports de circuits imprimés, queues de casseroles, ...

La polycondensation est appelée ***polymérisation par étapes*** car c'est un processus qui permet d'aboutir au polymère après plusieurs étapes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue :

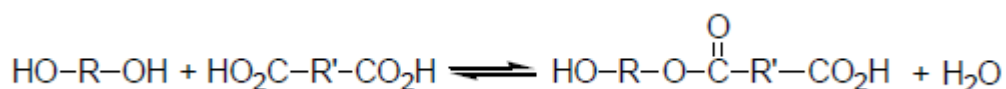


4.1 Nature des monomères

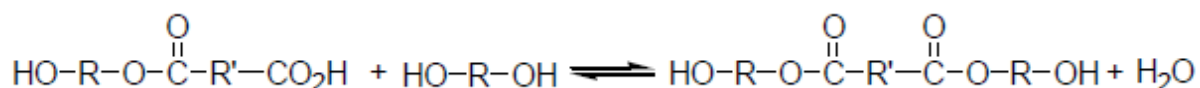
Les monomères utilisés dans les réactions de polycondensation possèdent au moins deux fonctions chimiques réactives capables de réagir entre elles. Cette multifonctionnalité est indispensable pour permettre la formation de longues chaînes macromoléculaires. À titre d'exemple, la réaction entre des diacides et des diols conduit à la formation de polyesters, tandis que la condensation entre des diamines et des diacides permet d'obtenir des polyamides.

Jusqu'à ce que soient constituées des chaînes incorporant un grand nombre de monomères. Pendant toute la polycondensation, toutes les molécules présentes peuvent réagir les unes avec les autres. Cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats.

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 :



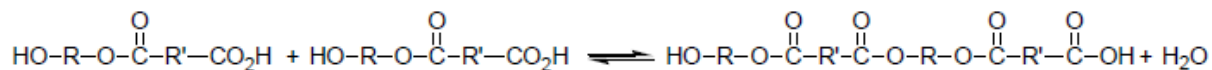
Ce dimère donne naissance à un trimère, soit par réaction le monomère diol,



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.

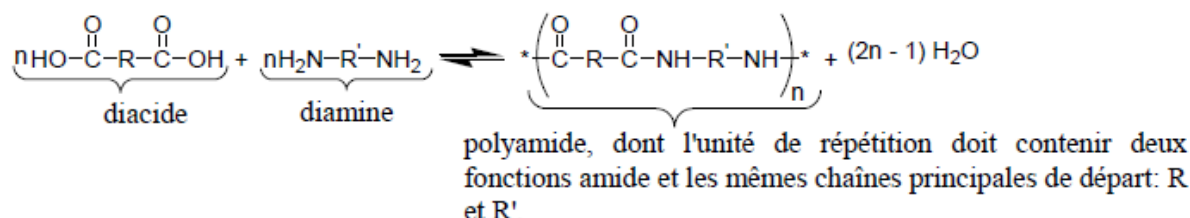
La polymérisation se produit ainsi par étapes, de sorte que la masse molaire du polymère augmente de manière continue avec le temps.

Tableau.02 : Exemples des groupes fonctionnels utilisés en polymérisation par étape.

Groupe fonctionnel A	Groupe fonctionnel B	Produit obtenu
Acide carboxylique R-COOH	Alcool R-OH	Ester -CO-O-
Acide carboxylique R-COOH	Amine R-NH ₂	Amide -CO-NH-
Alcool (ou phénol) R (ou Ar)-OH	Phosgène COCl ₂	Carbonate -O-CO-O-
Alcool R-OH	Isocyanate R-N=C=O	Uréthane -O-CO-NH-
Alcool R-OH	Aldéhyde R-CHO	Acétal -O-CHR-O-
Amine R-NH ₂	Anhydride -CO-O-CO-	Imide -CO-NR-CO-
Phénol Ar-OH	Méthanal H-CHO	Phénolique -Ar-CH ₂ -
Cycle Oxirane	Amine R-NH ₂ ou R-NH-	Époxy -CHOH-CH ₂ -NR-
Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Alcool (ou Phénol) R(ou Ar)-OH	Éther -C-O-C-
Silanol R ₃ -Si-OH	Silanol R ₃ -Si-OH	Siloxane -Si-O-Si-

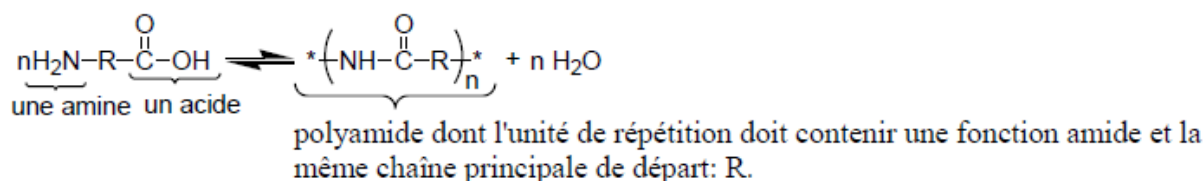
Il existe deux catégories de polycondensation suivant le type de monomère utilisé. La première fait intervenir deux monomères bifonctionnels et ou polyfonctionnels différents où chaque monomère contient un seul type de fonction.

Un exemple est fourni par les polyamides, qui sont préparés à partir de n diamines et de n diacides avec élimination de molécules d'eau suivant le schéma réactionnel suivant :



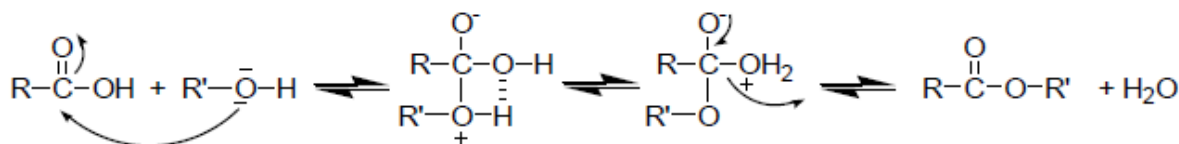
La seconde catégorie fait intervenir un monomère unique qui contient deux types de fonction, on parlera donc d'une autopolycondensation.

Un exemple est fourni par les polyamides, qui sont préparés à partir de n amine et de n acide avec élimination de molécules d'eau suivant le schéma réactionnel suivant :



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 :

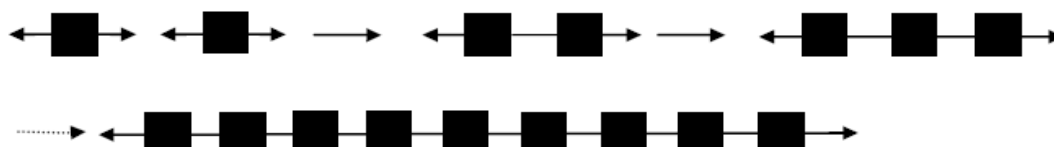
Afin d'arrêter une polymérisation par étapes, on ajoute un agent bloquant telle qu'une molécule monofonctionnelle.

4.2 Exemples des Polymères obtenus par polycondensation

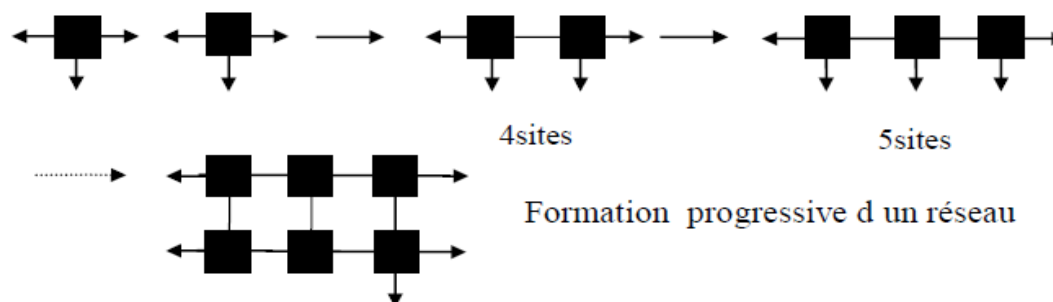
La polymérisation des monomères de fonctionnalité égale à 1 c'est à dire le nombre des sites réactifs et par conséquent le nombre de liaison de covalence que l'on peut créer est 1, ce qui donne un composé de faible masse moléculaire :



Les monomères de fonctionnalité 2 donnent une longue chaîne:



Et les monomères de fonctionnalité égale à trois forment progressivement un réseau tridimensionnel:



Les polyamides, les polyester et certains polyuréthannes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée. Les produits de la réaction de polycondensation sont aussi : les polycarbonates, les poly-siloxanes, les phénoplastes, les aminoplastes, les résines époxydes. Le tableau (Tableau 3) suivant montre deux exemples de réactions de polycondensations.

Tableau.03 : Exemples de produits de polycondensation

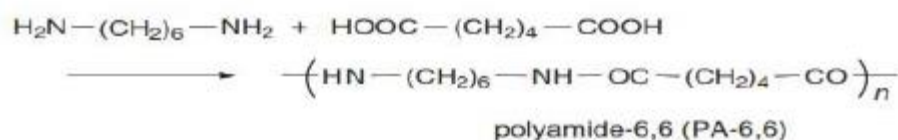
<u>Polymère</u>	<u>Monomère</u>	<u>Produit</u>
PA6-6 Polyamide 6-6	Acide adipique : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ Héxaméthylène diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ $\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
PET Poly(téréphtalate d'éthylène)	Acide téréphtalique : $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ Éthylène glycol : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$

Acide adipique = (acide-1,6-hexanedioïque)

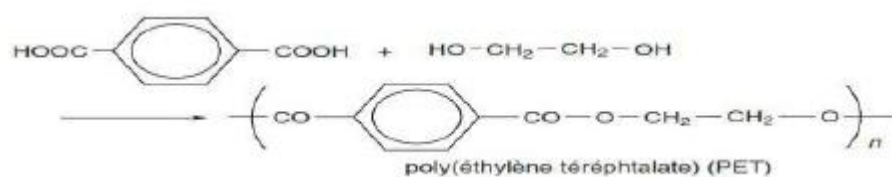
Acide téréphtalique = (acide benzène-1,4-dicarboxylique) = (paraphtalique)

Éthylène glycol = (ethane-1,2-diol)

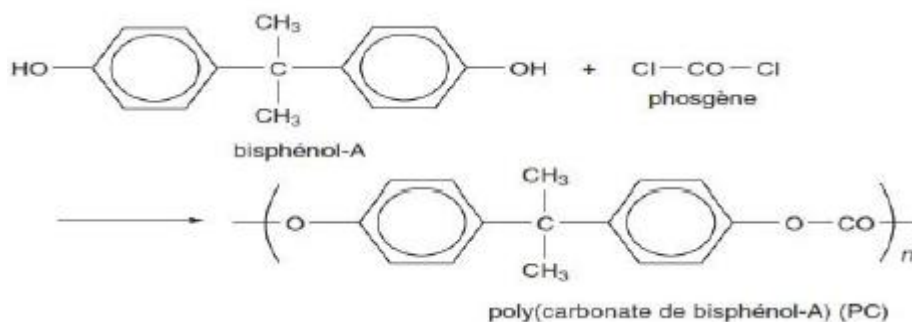
Le polyamide PA6-6 (Nylon) synthétisé à partir de l'hexaméthylène diamine, $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$, et de l'acide adipique (acide 1,6 hexanedioïque), $\text{R}' = (\text{CH}_2)_4$, est un polyamide de type 6-6 ou poly (hexaméthylène adipamide) :



Poly Éthylène Téréphtalate qui fait partie de la famille des polyesters. Il est obtenu à partir de diméthyle téréphtalate (DMTP) et d'éthane-1, 2-diol (ou éthylène glycol), utilisation comme les bouteilles d'eau en PET.



La polymérisation du poly (carbonate de bisphénol-A) (PC) :



a. Polymérisation par étapes de monomères bivalents (valence = 2)

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

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t}$$

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

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, $r \neq 1$.)

Avec :

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

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

➤ Expressions des masses molaires M_n et M_w en fonction degré d'avancement

- Dans les conditions stœchiométriques :

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

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

$$I_p = 1 + p$$

- Dans les conditions non stœchiométriques :

$$\overline{M}_n = \frac{M_{ox} + M_{oy}}{2} \left(\frac{1}{1-p} \right)$$

$$\overline{M}_w = \frac{M_{ox} + M_{oy}}{2} \left(\frac{1+p}{1-p} \right)$$

$$I_p = 1 + p$$

b. Polymérisation par étapes de monomères de valence > 2

La valence moyenne est définie 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 défini 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 :

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

c. 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 *sol*.

4.3 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 :

➤ *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 :

$$\begin{aligned} -\frac{d[X]}{dt} &= k[X]^2 \\ -\frac{d[X]}{[X]^2} &= k dt \\ \int_{[X]_0}^{[X]_t} -\frac{d[X]}{[X]^2} &= \int_{t_0}^t k dt \Leftrightarrow \frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = kt \quad (1) \end{aligned}$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} p &= \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0} \\ p[X]_0 &= [X]_0 - [X]_t \\ [X]_t &= [X]_0(1 - p) \quad (2) \end{aligned}$$

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 :

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

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

➤ *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 :

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

$$K = k[cat]$$

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

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

Sachant que

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

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

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

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

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

➤ *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 :

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

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

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

Sachant que

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

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

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

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 :

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

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

Sachant que

4.4 Caractéristiques générales

Dans les polymérisations par condensation, la masse molaire du polymère augmente progressivement avec l'avancement de la réaction, et des masses molaires élevées ne sont atteintes qu'à des conversions très élevées. La distribution des masses molaires dépend directement du degré de conversion et de la fonctionnalité moyenne des monomères.

Des exemples industriels majeurs incluent les polyesters (PET), les polyamides (nylon), les polycarbonates et les résines phénoliques.

5. Comparaison entre polymères d'addition et de condensation

Les polymères d'addition et les polymères de condensation se distinguent fondamentalement par leur mécanisme de formation et leurs conséquences cinétiques et structurales. Le tableau suivant résume les principales différences entre ces deux familles.

Tableau 04 : Comparaison entre les polymères d'addition et les polymères de condensation

Critère	Polymères d'addition	Polymères de condensation
Mécanisme	En chaîne	Par étapes
Centre actif	Présent	Absent
Sous-produit	Aucun	Présent
Masse molaire élevée	Dès faible conversion	À conversion élevée
Cinétique	Rapide	Progressive

Cette distinction est fondamentale pour comprendre les différences de propriétés et de procédés industriels.

6. Conclusion :

La distinction entre polymères d'addition et polymères de condensation constitue un outil conceptuel essentiel pour l'ingénieur. Elle permet d'anticiper le comportement cinétique des systèmes polymères, la structure macromoléculaire obtenue et, par conséquent, les propriétés finales des matériaux. Ce cadre de classification servira de base à l'étude détaillée des mécanismes de polymérisation développés dans les chapitres suivants.

***Chapitre II :
Polymérisation
d'addition
(ou polyaddition)***

Chapitre II : Polymérisation d'addition (ou polyaddition)

1. Introduction

La polymérisation d'addition, également appelée polyaddition ou polymérisation en chaîne, est un mécanisme dans lequel des monomères insaturés se lient successivement pour former de longues chaînes polymériques, sans formation de sous-produits.

Ce processus repose généralement sur :

- L'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple),
- Ou l'ouverture d'un cycle dans certains monomères cycliques.

Contrairement à la polycondensation, qui libère des sous-produits tels que H_2O , HCl ou CH_3OH à chaque étape, la polymérisation d'addition se fait par enchaînement direct des unités monomériques.

Selon la nature de l'espèce active, la polymérisation d'addition peut être :

- Radicalaire,
- Cationique,
- Anionique,
- Ou par transfert de groupe.

Ces réactions sont à la base de nombreux polymères industriels importants, tels que :

- Le polystyrène (PS),
- Le polyéthylène (PE),
- Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA),
- Le chlorure de polyvinyle (PVC).

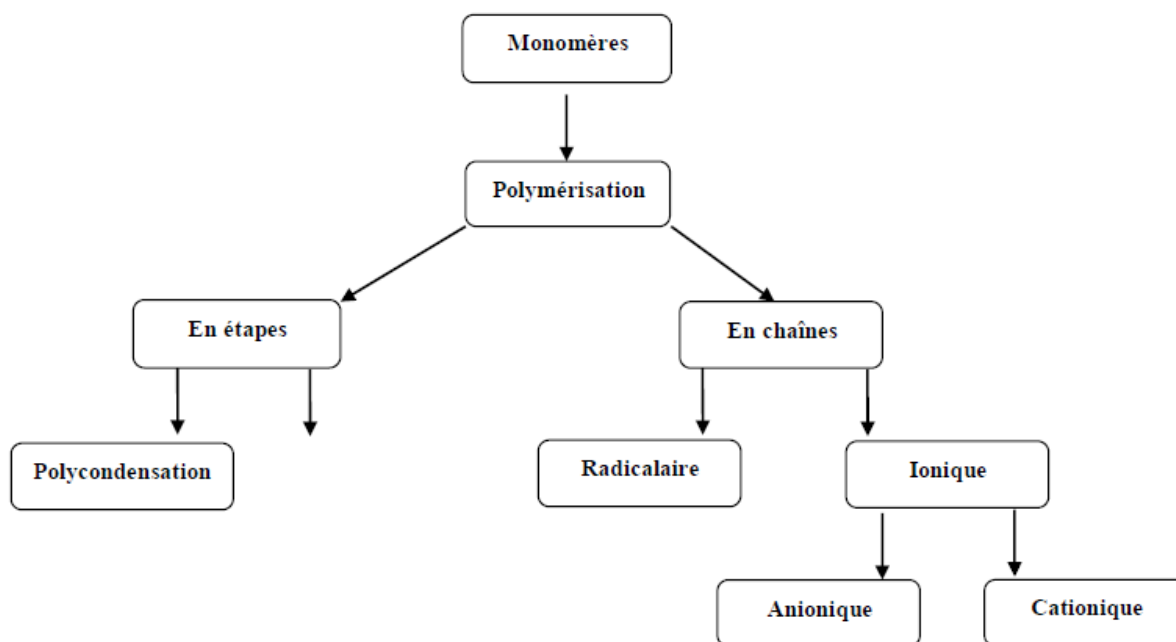


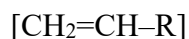
Figure.01 : Différentes voies de polymérisation.

2. Monomères de polyaddition et voies de polymérisation :

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères sont généralement des composés vinyliques (alcènes) ou oléfiniques contenant des unités C=C réactives. Ces monomères peuvent s'associer sans formation de sous-produits.

2.1. Structure des monomères

Un monomère vinylique peut être représenté par la formule générale :



où R est un groupe substituant tel que : hydrogène, alkyle, aryle, halogène, ester, nitrile...

Exemples courants de monomers:

Éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

Propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)

Styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$)

Méthacrylates ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$)

2.2 Centres actifs et mécanismes de polymérisation

Les monomères de polyaddition s'associent sans réaction d'élimination simultanée. Les réactions de polymérisation en chaîne nécessitent l'intervention des centres actifs R très réactifs "radicaux, anions, cations". Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes:

- Un radical ($R^{\bullet}$) : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- Un carbanion (R^{-}) : donnant lieu à une polymérisation anionique
- Un carbocation (R^{+}) : donnant lieu à une polymérisation cationique.

Selon la nature de ces espèces actives, la polymérisation peut donc être radicalaire, cationique ou anionique, et peut également se produire par transfert de groupe.

2.3 Importance industrielle

La polymérisation d'addition est le procédé le plus utilisé dans l'industrie. Elle permet la production de nombreux polymères industriels tels que :

- Polyoléfines : polyéthylène (PE), polypropylène (PP)
- Polydiènes : polybutadiène
- Polymères vinyliques : polystyrène (PS), alcool polyvinylique (PVA)
- Polymères fluorés : polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon)
- Autres polymères : polyacycliques, polyoxydes, polyvinyliques

Tableau.01 : Quelques polymères courants obtenus par polymérisation d'addition.

Sigle	Monomère	Unité constitutive
PE Polyéthylène	Ethylène $CH_2=CH_2$	$-CH_2-CH_2-$
PP Polypropylène	Propylène $CH_2=CH$ CH_3	$-CH_2-CH-$ CH_3
PVC Polychlorure de vinyle	Chlorure de vinyle $CH_2=CH$ Cl	$-CH_2-CH-$ Cl
PS Polystyrène	Styrène $CH_2=CH$ 	$-CH_2-CH-$ 

3. Étapes du mécanisme de la polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne se déroule en trois étapes principales : amorçage (initiation), propagation et terminaison.

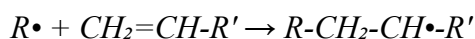
3.1 L'amorçage (activation) : qui conduit à la formation du premier centre actif.

L'initiation consiste en la génération d'un centre actif (radical, ion). Pour la polymérisation radicalaire, les initiateurs incluent les peroxydes et composés azoïques.



3.2 La propagation : pendant laquelle les macromolécules croissent.

La propagation est la croissance répétitive de la chaîne par addition successive de monomères sur le centre actif.



3.3 La terminaison (interruption) : qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

La terminaison peut se produire par couplage, dismutation ou transfert de chaîne. Ces mécanismes déterminent la longueur moyenne des chaînes.

- Couplage des radicaux: $R-CH_2-CH\bullet + R'-CH_2-CH\bullet \rightarrow R-CH_2-CH-CH_2-CH-R'$
- Transfert de chaîne vers le solvant ou un agent de transfert (ex. thiols).

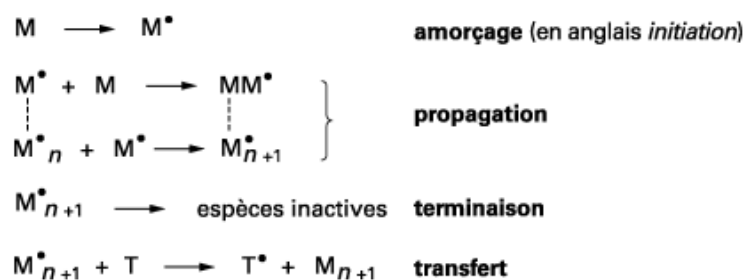


Figure.02: Mécanisme général de polymérisation radicalaire (initiation, propagation, terminaison).

Le centre actif peut être un radical libre (polymérisation radicalaire), un carbocation (polymérisation cationique) ou un carbanion (polymérisation anionique).

4. Effets électroniques et stériques sur la polymérisabilité :

Les effets électroniques modifient la densité électronique de la double liaison. Des groupes donneurs augmentent souvent la réactivité tandis que des groupes attracteurs peuvent la diminuer. Les effets stériques ralentissent l'approche des monomères et peuvent réduire la vitesse de propagation.

Les effets électroniques et stériques influencent la réactivité des monomères en polymérisation par addition : les **effets électroniques** (inductif et mésomère) modifient la densité électronique des doubles liaisons, tandis que les **effets stériques** (encombrement) restreignent l'approche du réactif. Les deux effets déterminent la vitesse et le résultat de la polymérisation.

4.1 *Effets électroniques*

Principe : Les groupements fonctionnels attachés au monomère modifient la distribution des électrons de la double liaison. La réactivité de la double liaison dépend de la nature de R :

- **Effet inductif (I) :** Résulte de la polarisation des liaisons sigma dues à des différences d'électronégativité. Les substituants électroattracteurs ($-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$) favorisent l'attaque radicalaire sur le carbone porteur du substituant.
 - **Effet attracteur ($-I$) :** Des groupes électroattracteurs (ex : halogènes) retirent des électrons.
 - **Effet donneur ($+I$) :** Des groupes électrodonneurs (ex : groupes alkyles) poussent des électrons.
- **Effet mésomère (M) :** Résulte de la délocalisation des électrons pi dans un système conjugué. Les substituants pouvant délocaliser les électrons ($-\text{OCH}_3$, $-\text{Ph}$) stabilisent le radical formé.
 - **Effet attracteur ($-M$) :** Les groupements attirent des électrons pi (ex : groupes NO_2).

- **Effet donneur (+M) :** Les groupements donnent des électrons pi (ex : groupement -OH dans le phénol).

Conséquences :

- **Augmentation ou diminution de la densité électronique :** Affecte la réactivité vis-à-vis des nucléophiles ou des électrophiles.
- **Stabilité des intermédiaires réactionnels :** Stabilisation ou déstabilisation des carbocations ou carbanions formés.

Tableau.02 : Effets Electroniques pour quelques composés vinyliques.

Monomère	Substituant R	Type d'effet	Réactivité relative
Éthylène	-H	neutre	moyenne
Styrène	-C ₆ H ₅	+M	élevée
Acrylonitrile	-CN	-I	élevée
Chlorure de vinyle	-Cl	-I	modérée

4.2 Effets stériques

Les substituants encombrants (-tBu, -Ph volumineux) ralentissent la propagation en empêchant l'approche des radicaux vers la double liaison.

L'ordre de réactivité diminue ainsi avec l'encombrement spatial.

Principe : L'encombrement physique autour de la double liaison du monomère.

Conséquences :

- **Diminution de la vitesse de réaction :** L'approche du réactif est entravée par les groupes volumineux.
- **Influence sur la tactique du polymère :** La polymérisation peut favoriser des arrangements spécifiques des monomères (ex : polymère isotactique, syndiotactique, atactique).

Tableau.03 : Différence entre effet électronique et effet stérique sur la polymérisabilité.

	Effet électronique	Effet stérique
Mécanisme	Influence de la densité électronique	Encombrement physique
Impact principal	Réactivité et stabilité des intermédiaires	Vitesse de réaction et tactique du polymère
Exemples	Groupes électroattracteurs/donneurs	Groupes volumineux (ex: tert-butyle)

Schéma d'interaction :

- Les effets électroniques font varier la polarité et la densité électronique de la double liaison.
- Les effets stériques créent un obstacle physique.

Finalité : La combinaison de ces deux effets détermine la vitesse de polymérisation et la nature du polymère obtenu.

Influence du substituant sur la réactivité :

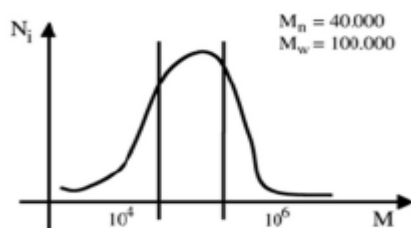
Éthylène < Chlorure de vinyle < Acrylonitrile < Styrène (De gauche à droite : effet inductif attracteur +M stabilisant).

5. Cinétique de la polymérisation d'addition :

Un polymère peut être caractérisé par sa masse moléculaire **M** qui peut être calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Figure.03 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère polydispersé.

Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

Le degré de polymérisation moyen (DP_n) dépend du rapport entre la vitesse de propagation et la vitesse de terminaison. La présence d'agents de transfert diminue le DP_n . De manière qualitative, on peut l'exprimer par :

$$DP_n \approx \frac{k_p[M]}{k_t[R \cdot]}$$

où :

- k_p est la constante de vitesse de propagation,
- k_t est la constante de vitesse de terminaison,
- $[M]$ est la concentration en monomère,
- $[R \cdot]$ est la concentration en radicaux libres.

La vitesse de polymérisation dépend de la nature du mécanisme. Pour la polymérisation radicalaire, en appliquant l'approximation de l'état stationnaire des radicaux, on obtient fréquemment une dépendance dans certains régimes : $R_p \propto [M][I]^{1/2}$. Où $[M]$ est la concentration en monomère et $[I]$ la concentration en initiateur.

$$R_p = k_p [M] [P \cdot]$$

6. Conclusion :

La polymérisation d'addition constitue le mécanisme le plus couramment utilisé pour la synthèse des polymères organiques de grande diffusion. Elle repose sur un processus d'enchaînement radicalaire caractérisé par une propagation rapide et des vitesses de réaction élevées. Les paramètres structuraux (substituants, effets électroniques et stériques) jouent un rôle déterminant sur la réactivité des monomères et sur la régularité des chaînes obtenues.

***Chapitre III :
Polymérisation
radicalaire***

Chapitre III : Polymérisation radicalaire

1. Introduction

La polymérisation radicalaire est un mécanisme de polymérisation en chaîne dans lequel les espèces actives sont des radicaux libres. Le processus se déroule classiquement en trois étapes successives : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Les radicaux formés se fixent sur l'un des atomes de carbone de la double liaison du monomère, déclenchant la croissance de la chaîne macromoléculaire par addition successive d'unités monomères.

L'amorçage peut être réalisé par chauffage, irradiation ou à l'aide de molécules spécifiques appelées amorceurs. Les polymères obtenus par cette voie présentent généralement une microstructure atactique, conduisant à des matériaux le plus souvent amorphes. Les conditions opératoires — température, concentration et nature de l'initiateur — permettent de contrôler la masse molaire, la distribution des masses et la morphologie du produit final.

Plusieurs procédés industriels reposent sur ce mécanisme, notamment la polymérisation en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Le choix du procédé influence la dissipation de la chaleur de réaction ainsi que la forme du polymère obtenu (perles, latex, films).

La polymérisation radicalaire s'applique principalement aux monomères possédant une double liaison éthylénique, tels que l'éthylène, le chlorure de vinyle et, plus généralement, les dérivés vinyliques. Elle constitue l'un des procédés les plus utilisés industriellement pour la fabrication de matériaux tels que le polystyrène, le PMMA et de nombreux polymères acryliques.

2. Mécanisme de polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux. Comme toutes réactions radicalaires il y aura trois étapes réactionnelles :

1. Phase d'Amorçage (initiation et initiateurs) :

L'amorçage correspond à la formation du premier radical propagateur, point de départ de la croissance des chaînes polymères. La polymérisation d'addition débute ainsi par la

génération d'espèces actives capables de réagir avec le monomère. Cette étape, souvent désignée par le terme « initiation » par anglicisme, comporte deux processus successifs : la décomposition de l'amorceur radicalaire A en radicaux primaires :



L'étape suivante consiste en l'addition du radical primaire sur le premier monomère, conduisant à la formation du premier maillon de la chaîne.



Où M^* : est le monomère activé ou centre actif.

Cette réaction, plus lente que la propagation, régule généralement la vitesse globale de l'amorçage. Elle marque le démarrage effectif du processus de polymérisation.

1.1.Types d'initiation

Les initiateurs sont des composés capables de générer des radicaux libres sous l'effet de la chaleur, de la lumière ou d'une réaction redox. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. On distingue Les initiateurs courants incluent : peroxydes, composés azoïques, disulfures et systèmes redox.

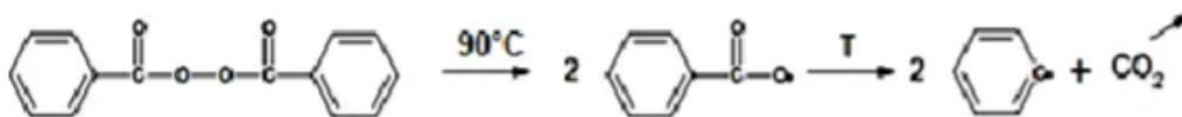
1.1.1. Amorçage chimique :

L'amorçage chimique est le plus utilisé au niveau industriel. Les amorceurs les plus courants sont les peroxydes ou les composés azoïques, ces composés se dissocient en radicaux libres.

a) Peroxydes :

Parmi les amorceurs thermiques, les peroxydes constituent une classe largement utilisée. Ce sont des composés contenant une liaison peroxyde de formule générale $R-O-O-R'$, caractérisée par une faible énergie de liaison. Cette particularité rend les peroxydes fortement oxydants et susceptibles de subir une coupure homolytique intramoléculaire, générant des radicaux libres. Cette dissociation peut être provoquée par un chauffage modéré (environ 90 à 150 °C), par un rayonnement ultraviolet ou dans le cadre d'une réaction d'oxydo-réduction, ce qui permet leur emploi comme amorceurs en polymérisation radicalaire.

Exemple avec le peroxyde de benzoyle : il est utilisé dans l'industrie du plastique et du caoutchouc.



Les peroxydes présentent l'inconvénient d'une forte instabilité, pouvant aller jusqu'à un comportement explosif. Leur pouvoir oxydant élevé explique leur réactivité importante et leur utilisation possible comme agents comburants dans certaines applications énergétiques.

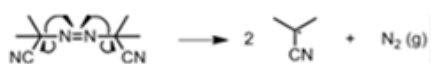
b) Azoïques :

On nomme « azoïques » les composés organiques caractérisés par le groupe fonctionnel *azo-* ($-\text{N}=\text{N}-$) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$)). Le groupe *azo-* peut être répété dans une même molécule: on a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques.

Exemple avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) :

L'azobisisobutyronitrile (AIBN) est un amorceur organique couramment utilisé pour générer des radicaux en polymérisation radicalaire. Sous l'effet de la chaleur (autour de 60-70°C), il se décompose en diazote (N_2) gazeux et en radicaux stabilisés par le groupe nitrile (cyanopropyle). De façon usuelle, la température est choisie pour que le temps de demi-vie de l'amorceur soit de l'ordre de 10 min à quelques heures.

AIBN se présente sous forme de poudre blanche, soluble dans les solvants organiques, et préféré aux peroxydes car il ne génère pas de sous-produits oxygénés indésirables, tout en étant plus stables.



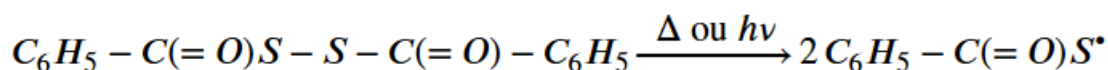
La vitesse de décomposition de l'initiateur est souvent décrite par une constante k_d et suit une dépendance exponentielle avec la température (loi d'Arrhenius).

Toutefois, son utilisation présente un inconvénient en raison de la formation possible de sous-produits à caractère cancérigène.

c) Disulfures :

L'amorçage par les disulfures, tel que le disulfure de benzoyle, repose sur la scission homolytique de la liaison soufre-soufre ($S - S$), qui est relativement faible.

Sous l'effet de la chaleur ou d'un rayonnement ultraviolet (UV), la liaison disulfure se rompt pour générer deux radicaux thiyle :



Certains disulfures agissent comme des "iniferters" (initiateur-transfert-terminaison). Ils amorcent la polymérisation, mais les radicaux produits peuvent aussi se recombinaison avec la chaîne en croissance pour "désactiver" temporairement la propagation, permettant un certain contrôle de la polymérisation radicalaire.

Contrairement aux peroxydes (comme le peroxyde de benzoyle), les radicaux thiyle sont généralement moins réactifs vis-à-vis de l'addition sur les doubles liaisons des monomères, mais très efficaces pour les réactions de transfert de protons.

Exemple avec disulfure de benzoyle (Bz-S-S-Bz) :

Les disulfures sont souvent utilisés comme **photo-amorceurs** ou comme agents de transfert de chaîne. Le disulfure de benzoyle, spécifiquement, génère des radicaux thiobenzoyle ($PhCOS^\bullet$).

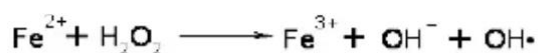
L'utilisation du disulfure de benzoyle permet d'introduire des fonctions **thioester** en bout de chaîne polymère, ce qui est utile pour des modifications chimiques ultérieures.

1.1.2. Initiation thermique :

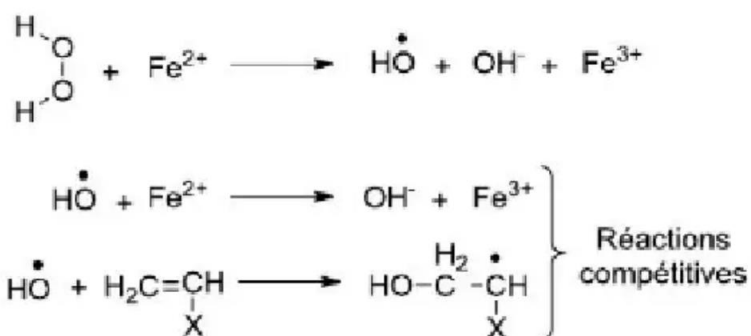
La coupure homolytique du monomère peut se produire sous l'action de la chaleur, sans recours à un amorceur. Lors de l'amorçage thermique, la molécule de monomère se décompose en radicaux capables de transférer leurs électrons à d'autres monomères. Ce mode d'auto-initiation reste toutefois rare et nécessite des températures élevées; dans la majorité des cas, l'amorçage est assuré par un amorceur radicalaire.

1.1.3. Amorceurs redox :

Les amorceurs rédox sont employés en polymérisation radicalaire en milieu aqueux, notamment dans les procédés de polymérisation en émulsion. La génération des radicaux résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux espèces solubles dans l'eau. Des systèmes tels que $\text{OH}^\bullet$ ou $\text{RC}^\bullet\text{HOH}$ peuvent ainsi produire des radicaux capables d'initier la polymérisation.

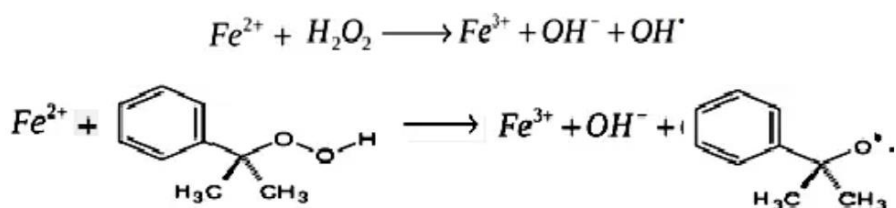


Exemple : réaction du fer II sur l'eau oxygénée :



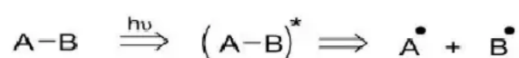
On peut noter que la température d'activation des amorceurs peroxydes est relativement haute $>80^\circ\text{C}$. afin de rendre l'utilisation des peroxydes possible à température plus basse, on ajoute un réducteur comme le sel de fer II (réaction de Fenton) : la température d'activation tombe à $0-40^\circ\text{C}$.

Système fer ferreux/peroxyde (ou hydroperoxyde) (réaction de Fenton)

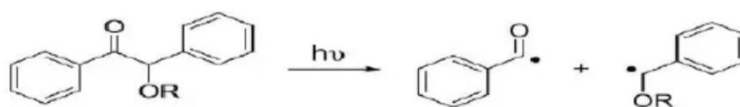


1.1.4. Initiation photochimique :

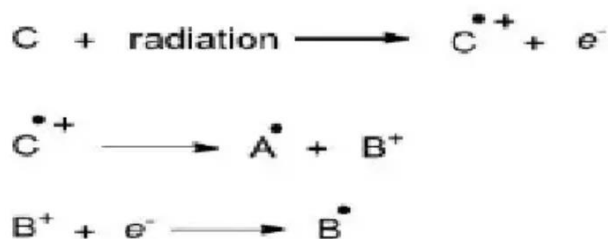
Cette technique repose sur l'utilisation d'un rayonnement lumineux, généralement ultraviolet, dont l'énergie permet de promouvoir le photoamorceur d'un état fondamental vers un état excité. La longueur d'onde de la source doit correspondre à la bande d'absorption du photoamorceur. À l'état excité, celui-ci génère des radicaux libres soit par rupture homolytique intramoléculaire, soit par transfert d'hydrogène avec un donneur approprié. Ces radicaux initient alors la polymérisation, comme l'illustre la réaction suivante :



Parmi les photoamorceurs couramment utilisés, la benzoïne occupe une place importante : sous irradiation, elle se décompose en radicaux benzoyle et benzyléther.

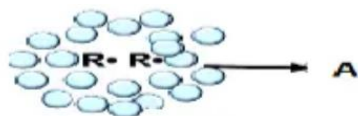


Sous l'action de rayonnement ionisants, l'amorceur se décompose en libérant un électron capable de générer le radical à partir d'un cation issu lui-même de la décomposition de l'amorceur comme indique la réaction suivante :

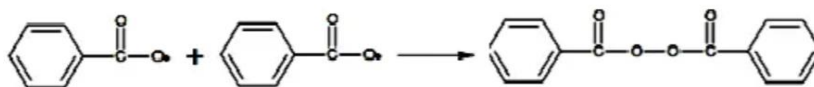


1.2. *Conditions d'utilisation et facteur d'efficacité de l'amorceur :*

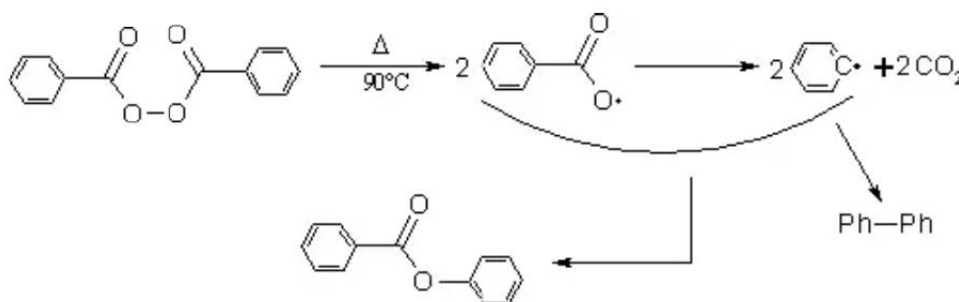
La formation des radicaux résulte de la rupture homolytique des liaisons covalentes de l'amorceur, produisant les radicaux par paires. Cependant, seule une fraction f ($f < 1$) de ces radicaux participe effectivement à l'amorçage ; cette fraction est appelée efficence ou facteur d'efficacité. Cette limitation est dû à l'effet cage : les radicaux libres, piégés dans une cage de solvant, peuvent se recombiner selon l'équation : $R^\bullet + R^\bullet \rightarrow A$



Exemple :



En pratique, La production de radicaux doit se poursuivre tout au long de la polymérisation, qui peut durer plusieurs heures. Le choix de l'amorceur dépend souvent de la température de travail et de sa demi-vie.



Dans une réaction typique, la concentration en amorceur varie de 10^{-6} à 10^{-8} mol L⁻¹ de radicaux pour 0,5 à 10 mol L⁻¹ de monomère.

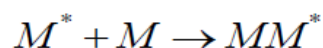
Pour la polymérisation en masse, on utilise la concentration conventionnelle d'un monomère : par exemple pour 0,5 L de styrène, on calcule sa masse à partir de sa densité ($m = d \times V$), puis le nombre de moles $n = \frac{m}{M}$, et enfin la concentration du styrène $C = \frac{n}{V}$.

Un amorceur n'est jamais efficace à 100 % : la recombinaison des radicaux réduit l'efficacité réelle. Ainsi, seule une fraction f de l'amorceur est active. Dans la pratique, f varie généralement entre 0,3 ; 0,8 en tenant compte des pertes par désactivation.

2. Phase de propagation :

La propagation constitue l'étape fondamentale de la polymérisation radicalaire au cours de laquelle la macromolécule se construit par addition successive d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. Cette étape est de l'ordre de 10^3 à 10^4 fois plus rapide que les phases d'initiation et de terminaison et détermine la vitesse de polymérisation. Elle

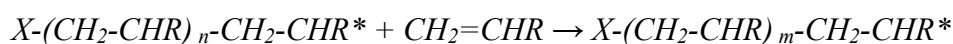
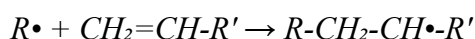
correspond au transfert du centre actif le long de la chaîne, permettant la croissance continue des chaînes polymères jusqu'à l'obtention de leur degré de polymérisation final (degré de polymérisation en nombre) de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



La propagation correspond à l'addition successive de monomères sur l'extrémité radicalaire :



avec $m = n + 1$.

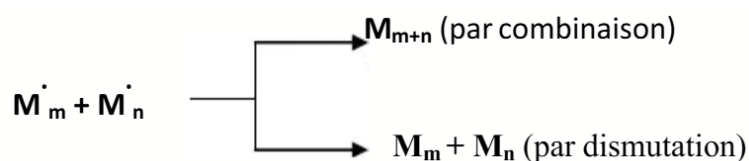
2.1. Facteurs influençant la propagation :

- **Nature du monomère** : stabilité du radical intermédiaire.
- **Température** : trop élevée → décomposition de l'amorceur ; trop basse → propagation lente.
- **Solvant** : influence la polarité du milieu et la diffusion des radicaux

3. *Phase de terminaison (interruption) :*

La terminaison met fin à la croissance de la chaîne polymère. Les chaînes macromoléculaires cessent de croître par désactivations des radicaux libres.

Comme toute réaction en chaîne, la polymérisation radicalaire est un processus statistique. La terminaison résulte de la rencontre de deux chaînes portant des radicaux propagateurs, conduisant à leur désactivation. Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance :



Dans tous les cas, la disparition du centre actif entraîne l'arrêt de la croissance des chaînes macromoléculaires.

Les principales voies de terminaison sont le couplage (recombinaison ou addition des deux radicaux) et la dismutation. La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs.

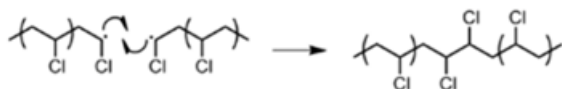
a. Par couplage

La réaction de recombinaison : deux radicaux se combinent pour donner une seule macromolécule (deux macro-radicaux reforment une liaison covalente) :



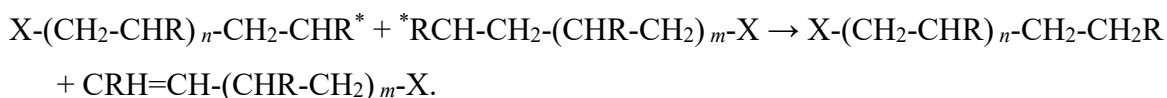
où $p = n + m + 2$.

Exemple : Terminaison par recombinaison de polychlorure de vinyle

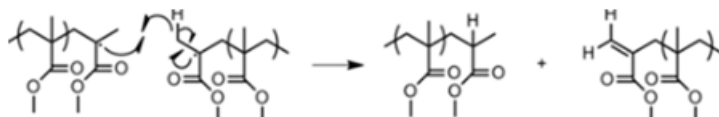


b. Par dismutation

Dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène entre deux chaînes (recombinaison), conduit à une insaturation terminale. Le résultat global peut s'écrire :



Exemple : Terminaison par dismutation de polyméthacrylate de méthyle



c. Par transfert de chaîne

Le transfert de chaîne est une réaction au cours de laquelle le radical actif est transféré d'une chaîne en croissance vers une autre espèce présente dans le milieu — amorceur (A), monomère (M), solvant (S), polymère (P) ou agent de transfert (AT). Ce processus engendre un nouveau radical et limite la longueur moyenne des chaînes formées. Des agents de transfert, tels que les thiols ou les halogénoalcanes, sont ainsi utilisés pour contrôler la masse molaire des polymères.

Ces réactions interrompent la croissance d'une macromolécule sans faire disparaître totalement le centre actif, ce qui influence directement la masse moléculaire et la distribution des masses. Par exemple :

- Transfert vers un agent ($R-H^*$) : $R^* + H^*-R \rightarrow R-H + R'^*$.
- Transfert vers le monomère : formation d'un nouveau radical initiateur.

Contrairement aux mécanismes classiques de terminaison, le transfert de chaîne ne supprime qu'un seul radical, tout en en créant un autre. Toutefois, ce nouveau radical n'est pas toujours capable de se propager, ce qui entraîne une diminution du degré de polymérisation moyen (DP_n) et une modification de la distribution des masses molaires. Comme la terminaison par dismutation, le transfert de chaîne repose généralement sur une abstraction d'atome d'hydrogène et peut se produire selon plusieurs mécanismes.

- *Transfert au solvant* : ce transfert s'effectue avec des solvants possédant un atome labile (H, Cl, ...), comme les dérivés chlorés et les mercapto (R-SH), mais pas dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Un atome d'hydrogène est détaché d'une molécule du solvant pour former un radical qui ne propage pas plus loin.

Exemple : Transfert de chaîne du polystyrène au solvant

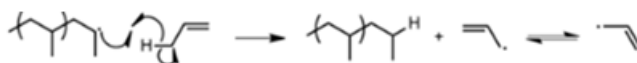


L'efficacité de transfert de chaîne qui implique les molécules de solvant augmente en fonction de la quantité du solvant en présence, de la faiblesse de la liaison qui est brisée à

l'étape de transfert, et la stabilité du radical formé à partir du solvant. Les halogènes sont transferts facilement, à l'exception du fluor.

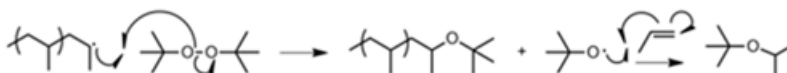
- *Transfert au monomère* : un atome d'hydrogène est détaché d'un monomère qui devient radical libre. Cependant, la stabilisation de ce radical par la résonance tend à défavoriser sa propagation ultérieure.

Exemple : Transfert de chaîne du polystyrène au monomère



- *Transfert à l'amorceur* : une chaîne polymérique réagit avec un amorceur, ce qui termine la croissance de la chaîne existante. Mais la réaction crée un nouvel amorceur radicalaire qui peut provoquer le début d'une nouvelle chaîne. Alors contraire aux autres types de transfert de chaîne, le transfert à l'amorceur permet la propagation additionnelle. Les amorceurs peroxyde sont particulièrement susceptibles au transfert de chaîne.

Exemple : Transfert de chaîne du polystyrène à l'amorceur peroxyde de di-t-butyle

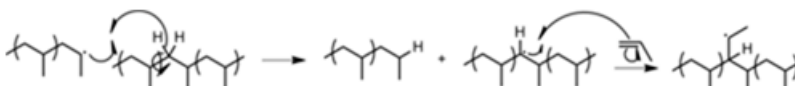


- *Transfert au polymère* : quand la concentration du polymère dans le milieu augmente, les possibilités de rencontre entre les macromolécules augmentent d'où la formation de ramifications qui apparaissent en raison de l'apparition d'un deuxième radical sur la chaîne.

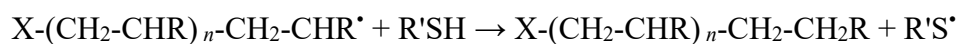
Le radical d'une chaîne polymérique détache un atome d'hydrogène d'une autre chaîne polymérique. Cette étape termine une chaîne et permet l'autre à former un polymère ramifié, ce qui laisse la masse molaire moyenne inchangée.

Cette réaction de transfert est importante, car elle se répercute directement sur les propriétés physiques et mécaniques.

Exemple : Transfert de chaîne du polypropylène au squelette d'une autre molécule de polypropylène.



- *Transfert à un agent de transfert de chaîne ajouté* : la masse moléculaire et le $\overline{DP}_n$ du polymère final peut être contrôlée par l'ajout d'un agent tel qu'un thiol (ou mercapto) qui transfère un hydrogène pour terminer la chaîne croissante, et ensuite amorce une nouvelle chaîne



Les thiols sont souvent choisis parce que la liaison S-H est faible et susceptible au transfert de chaîne. Si le transfert est assez efficace, il y a formation de très courtes chaînes dites « télomères » ou « oligomères ».

3. Inhibiteurs de polymérisation radicalaire

Un inhibiteur est une substance qui s'additionne aux centres actifs pour donner des espèces incapables de fixer à nouveau le monomère et qui arrête donc la croissance des chaînes de polymères pendant une période d'induction ou d'inhibition. Les composés formés sont des composés radicalaires de faible réactivité ou des composés non radicalaires.

Un retardateur est un composé qui permet l'abaissement de la vitesse et du degré de polymérisation.

3.1 *Intérêts de l'inhibition*

Les inhibiteurs servent à lutter contre une polymérisation indésirable. Ils agissent lors des opérations de transport, de stockage ou d'épuration (styrène).

3.2 *Mode d'action*

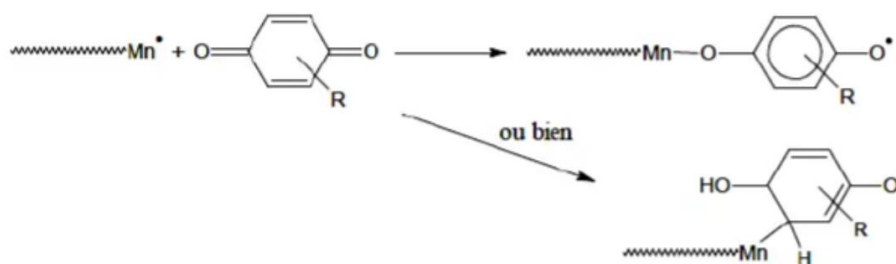
Formation de composés non radicalaires inactifs (inhibiteurs radicalaires)



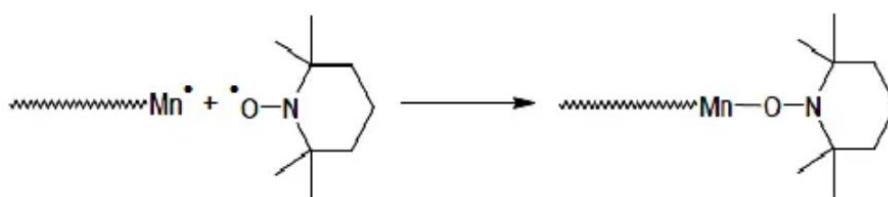
Formation d'un radical inactif stabilisé (inhibiteur non radicalaire)



Les benzoquinones : formation de radicaux stables et inactifs



Le radical tétraméthylpipéridyloxy (TEMPO) : est suffisamment stable pour ne pas amorcer la polymérisation mais capable de stopper la croissance de la chaîne par combinaison.



L'oxygène est un inhibiteur courant : il capte les radicaux formant des peroxyradicaux peu réactifs pour la propagation, provoquant une phase d'induction si l'oxygène est présent. Les méthodes industrielles pour éviter l'inhibition incluent l'inertage (azote, argon) et le dégazage.

Inhibition par l'oxygène :

- O_2 capte les radicaux : $R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*$ (peu réactif pour la propagation)
- Conséquences : ralentissement voire arrêt de la polymérisation (induction)
- Mesures pratiques : dégazage, inertage (N_2 , Ar)

Exemples de réaction d'inhibition de polymérisation : Auto-inhibition

4. Cinétique de polymérisation radicalaire :

Afin de décrire quantitativement le mécanisme de la polymérisation radicalaire, il est nécessaire d'analyser les différentes étapes cinétiques du processus. L'amorçage, la propagation et la terminaison correspondent à des réactions élémentaires, chacune caractérisée par une constante de vitesse et une loi cinétique propre. Le tableau suivant récapitule ces étapes, les réactions associées et les expressions de vitesse qui gouvernent l'évolution des espèces réactives au cours de la polymérisation.

Tableau 01 : Etapes cinétiques, réactions associées et expressions de vitesse de la polymérisation radicalaire.

Étape	Réaction	Vitesse associée
Amorçage	Étape lente : $A \xrightarrow{k_d} 2R^\bullet$	$v_d = 2 \cdot k_d \cdot [A]$
	Étape rapide : $R^\bullet + M \xrightarrow{k_a} RM^\bullet$	$v_a = k_a [R^\bullet][M]$
	$(v_a)_{globale} = f v_d = 2 \cdot f \cdot k_d [A]$ où f est l'efficacité de l'amorceur	
Propagation	$RM_n^\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}^\bullet$	$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [RM_n^\bullet][M]$
	Temps de demi réaction de la polymérisation : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_p [RM_n^\bullet]}$	
Terminaison	Recombinaison : $RM_p^\bullet + RM_n^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_{n+p}R$	$v_t = k_t [RM_n^\bullet]^2$
	Dismutation : $RM_p^\bullet + RM_n^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_nH + RM_p =$	et si AEQS : $v_a = v_t$ alors : $[RM_n^\bullet] = \left(\frac{2fk_d[A]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$

On note : A l'amorceur, qui se décompose en radicaux $R^\bullet$ et M le monomère.

En général, les ordres de grandeur des constantes sont :

- $k_t t \sim 10^6 - 10^8 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $k_p t \sim 10^2 - 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $k_d t \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Ces valeurs dépendent de la température via la loi d'Arrhenius et, dans certains cas de la longueur de la chaîne.

On introduit la longueur de chaîne cinétique λ , définie par $\lambda = \frac{v_p}{v_a}$ en absence de transfert de chaîne. Elle représente le nombre moyen d'étapes de propagation par radical formé et est directement reliée au degré de polymérisation moyen en nombre DP_n :

- Terminaison par dismutation : $DP_n = \lambda$;
- Terminaison par recombinaison : $DP_n = 2\lambda$.

Ces relations permettent d'ajuster la concentration en monomère afin d'atteindre la masse molaire moyenne souhaitée.

Les étapes essentielles d'une polymérisation radicalaire sont :

1. Décomposition de l'initiateur (k_d)
2. Initiation effective, caractérisée par le facteur f .
3. Propagation (k_p)
4. Terminaison (k_t)

En régime quasi-stationnaire pour les radicaux libres, la vitesse de polymérisation s'écrit :

$$R_p = k_p[M][P \cdot]$$

En reliant la formation des radicaux à la décomposition de l'initiateur et en appliquant, l'approximation de l'état stationnaire, on obtient :

$$R_p = k_p[M]\left(\frac{2fk_d[I]}{k_t}\right)^{1/2}$$

où :

- $[M]$ est la concentration en monomère,
- $[I]$ est la concentration en initiateur,
- f est la fraction d'efficacité d'initiation,

k_d, k_p, k_t les constantes de décomposition, de propagation et de terminaison.

4.1 Cinétique de polymérisation radicalaire sans transfert :

4.1.1 Vitesse de polymérisation :

Sous l'hypothèse de l'état quasi stationnaire (EQS) : la vitesse de formation des radicaux est égale à la vitesse de leur disparition ($v_a = v_t$), la concentration en radicaux reste constante.

$$2 K_d f [I] = 2 K_t [M \cdot]^2 \Rightarrow [M \cdot] = \sqrt{\frac{K_d f}{k_t}} [I]^{\frac{1}{2}}$$

$$v_p = K_p [M] [M\cdot] = K_p \sqrt{\frac{K_d f}{k_t}} [A]^{\frac{1}{2}} [M]$$

La vitesse de polymérisation v_p est alors proportionnelle à $[M]$ et à $[A]^{\frac{1}{2}}$:

$$K = \sqrt{\frac{K_d f}{k_t}} [A]^{\frac{1}{2}}$$

$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = K [M] \Rightarrow - \int \frac{d[M]}{dt} = K \int dt$$

$$[M] = [M]_0 e^{-Kt}$$

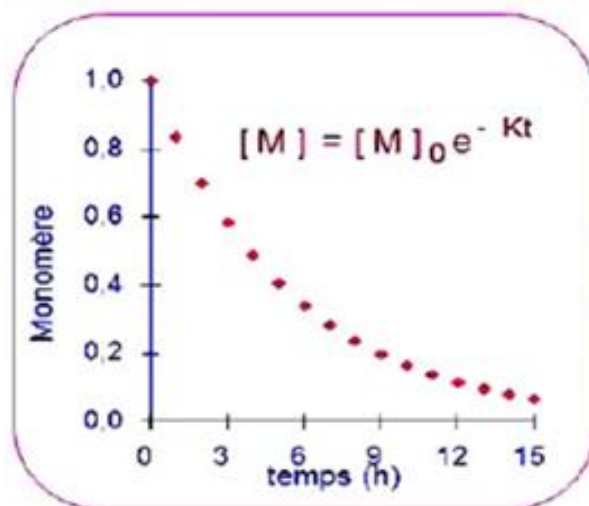


Figure 01 : Schéma cinétique des réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison.

4.1.2 Longueur cinétique de la chaîne :

La longueur cinétique de la chaîne (λ) correspond au nombre de molécules de monomères consommés par centre actif formé.

$$\lambda = \frac{\text{Nombre d'unités polymérisée avant arrêt}}{\text{Nombre de chaînes en croissance}}$$

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{K_p \sqrt{\frac{K_d f}{k_t}} * [A]^{\frac{1}{2}} * [M]}{2 K_d f [A]}$$

$$= K_p \frac{[M]}{2 \sqrt{K_d f k_t [A]^{\frac{1}{2}}}}$$

Elle constitue une mesure directe de degrés de polymérisation moyen :

- Terminaison par combinaison : $\overline{DP}_n = 2 \lambda$
- Terminaison par dismutation : $\overline{DP}_n = \lambda$

4.1.3 Degré de polymérisation et constantes de transfert de chaîne

Dans un modèle simple sans transfert, le degré de polymérisation moyen peut s'exprimer approximativement par :

$$DP_n = \frac{K_p [M]}{(2 f K_d [I] K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

Cette relation met en évidence l'influence des concentrations et des constantes cinétiques sur R_p et du DP_n .

4.1.4 Cinétique de polymérisation radicalaire avec transfert :

Lorsque des réactions de transfert interviennent, le degré de polymérisation moyen est déterminé par le rapport entre la vitesse de propagation et la somme des vitesses de création des centres actifs par amorçage et par transfert. Pour une terminaison par dismutation, l'expression générale s'écrit en tenant compte des contributions des différents processus de transfert.

$$\overline{DP}_n = \frac{v_p}{v_a + \Sigma v_{tr}}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{v_a}{v_p} + \Sigma \frac{k_{trX}[X]}{k_p[M]}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{(\overline{DP})_0} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trS}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_{trA}[A]}{k_p[M]}$$

$DP_0 = DP$ que l'on aurait sans réactions de transfert.

$$C_M = \frac{k_{trM}}{k_p}; C_S = \frac{k_{trS}}{k_p}; C_A = \frac{k_{trA}}{k_p}$$

En l'absence de transfert vers le polymère et vers un agent de transfert, cette relation se simplifie et conduit à une expression réduite du DP_n , qui met principalement en jeu la propagation, l'amorçage et la terminaison.

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{(DP)_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_A \frac{[A]}{[M]}$$

5. Applications industrielles

La polymérisation radicalaire est utilisée pour produire :

- Polystyrène (PS) : procédé en masse ou suspension.
- Polyméthacrylates (PMMA) : procédés en masse, solution ou suspension.
- Certains copolymères acryliques et résines.

Tableau 02 : Exemples de réaction radicalaire (par addition).

Monomère	Polymère	Utilisation
Éthylène	Polyéthylène (polythène)	Feuilles et films, sachets, articles de ménage, jouets, ...
Propène (propylène)	Polypropylène	Fibres pour tapis, emballage, jouets, articles moulés pour voitures.
Isobutène	Polyisobutène	Adhésifs
Méthyl-butadiène (isoprène)	Polyisoprène (caoutchouc)	Pneus, chambre à air, ...
Chlorure de vinyle	Polychlorure de vinyle (PVC)	Tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages, disques, revêtements, ...
1,1-dichloro éthène (vinylidène)	Polychlorure de vinylidène (PVDC)	Emballage de nourriture
Acrylonitrile	Polyacrylonitrile	Fibres textiles
Styrène (vinylbenzène)	Polystyrène	Emballage, isolation, jouets, ameublement, mousse, lentilles, ...
Acétate de vinyle	Polyacétate de vinyle	Adhésifs, peintures, ...
Méthacrylate de méthyle	Polyméthacrylate de méthyle (Pléxiglas)	Objets transparents, vitres.
Tétrafluoroéthène	Polytétrafluoroéthène (Téflon)	Revêtement thermorésistants, joints auto-lubrifiant, isolement électrique, tuyaux, ustensiles de cuisine et de laboratoire.

6. Conclusion :

La polymérisation radicalaire constitue un procédé robuste et polyvalent pour la synthèse d'un grand nombre de polymères d'intérêt industriel. Sa facilité de mise en œuvre, la diversité des systèmes d'initiation disponibles et sa tolérance vis-à-vis de nombreuses fonctions chimiques en font une méthode largement utilisée. Toutefois, le contrôle précis de la masse molaire et de sa distribution nécessite une maîtrise rigoureuse des phénomènes de transfert de chaîne ainsi que des conditions opératoires.

Bien que de nombreux polymères issus de la polymérisation radicalaire reposent sur des monomères de chimie voisine, notamment les dérivés vinyliques comportant une double liaison carbone-carbone, ils peuvent présenter des propriétés physico-chimiques très différentes. Certains matériaux obtenus sont des thermoplastiques, solubles ou insolubles dans l'eau, tandis que d'autres, selon leur structure et leur degré de réticulation, conduisent à des matériaux thermodurcissables, insolubles et infusibles.

La compréhension des mécanismes de formation des chaînes radicalaires et de la chimie des matériaux polymères, même dans une approche simplifiée et schématique, constitue un outil essentiel pour l'ingénieur et le praticien. Elle permet d'échanger efficacement avec les fabricants, de sélectionner le matériau le plus adapté à une application donnée, d'en connaître les limites et de définir les précautions nécessaires à l'optimisation des performances finales.

Chapitre IV :
Polymérisation
cationique

Chapitre IV : Polymérisation cationique

1. Introduction

La polymérisation cationique est une polymérisation en chaîne dans laquelle la croissance des macromolécules s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de nature carbocationique. Elle concerne principalement des monomères riches en électrons, capables de stabiliser les espèces cationiques formées au cours de la réaction. L'initiation peut être assurée par des acides de Brønsted, des acides de Lewis ou des systèmes générateurs de cations. Ce mécanisme est particulièrement sensible aux conditions opératoires, notamment à la nature du solvant et du contre-ion. Dans certains cas, la polymérisation cationique permet un contrôle précis de la masse molaire et de la structure des polymères, en particulier dans les systèmes dits vivants appliqués aux monomères hétérocycliques. Ce chapitre présente les différentes étapes du mécanisme « initiation, propagation et terminaison » ainsi que les principales applications industrielles de ce procédé.

2. Nature du centre actif

En polymérisation cationique, le centre actif est un carbocation (C^+) localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance. Il peut exister sous forme d'ion libre ou plus fréquemment sous forme de paire d'ions associée à un contre-ion. La formation et la stabilité de ce carbocation dépendent fortement de la structure du monomère ainsi que de la nature du solvant et du contre-ion. Les monomères riches en électrons, tels que certaines oléfines substituées ou des éthers, sont particulièrement aptes à stabiliser ce centre actif.

3. Mécanisme de la polymérisation cationique

3.1. Initiation (carbocation)

La polymérisation cationique débute par la formation d'un carbocation à l'extrémité de la chaîne polymérique, qui sert de centre actif électrophile. Ce carbocation est généré par :

- Protonation du monomère à l'aide d'acides de Brønsted (ex. H_2SO_4 , acides sulfoniques),
ou
- Activation par des acides de Lewis ou des sels métalliques ($AlCl_3$, BF_3), parfois en présence de traces d'eau ou de co-initiateurs pour libérer un proton.

Les monomères riches en électrons, comme les éthers, alkyles ou aromatiques, stabilisent le carbocation et sont particulièrement adaptés à cette polymérisation. À l'inverse, les groupes fortement attracteurs d'électrons ($-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, $-\text{NO}_2$) déstabilisent le carbocation et favorisent les mécanismes anioniques.

Le processus est sensible aux conditions expérimentales :

- Les solvants doivent être non nucléophiles (ex. CH_2Cl_2) pour éviter l'arrêt prématuré de la chaîne,
- La présence de nucléophiles comme l'eau ou les halogénures peut provoquer une terminaison rapide si l'anion associé au carbocation est trop réactif.

Les amorceurs peuvent être variés : acides Brønsted, acides Lewis, sels de métaux, amorceurs covalents ou autres systèmes spécialisés (silicium, photoinitiateurs, irradiation γ).

Pour certains hétérocycles (épichlorhydrine, dioxolane), l'amorçage peut suivre le mécanisme AME (monomère activé) conduisant à des polymères linéaires, plutôt que le mécanisme classique ACE (oxonium tertiaire) qui favorise les macrocycles.

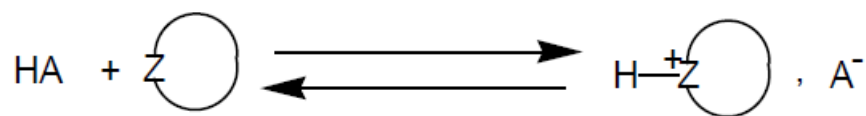
3.2. *Initiateurs cationiques*

L'initiation cationique consiste à générer un carbocation actif à partir du monomère, généralement par protonation ou coordination avec un acide. Ce processus est très sensible à la pureté du système et aux solvants non nucléophiles (ex. CH_2Cl_2). Pour les éthers cycliques et époxydes, la polymérisation se fait presque exclusivement par voie cationique, sauf pour certains oxiranes très tendus.

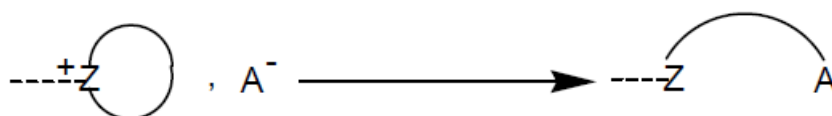
3.2.1. Acides de Brønsted :

Ces acides protiques forts permettent de protoner le monomère et former le carbocation (HZ^+), où Z représente le site nucléophile du monomère (ex. $\text{C}\pi$ d'un vinyl, O d'un hétérocycle). L'anion associé (A^-) doit être faiblement nucléophile pour éviter la recombinaison avec le carbocation et la terminaison prématurée.

Mécanisme d'initiation:



Exemples représentatifs: H₂SO₄, HClO₄, CF₃SO₃H (acide triflique), H₃PO₄. Ces acides sont efficaces pour générer des carbocations stables et produire des polymères à masse molaire élevée, en particulier pour des monomères très nucléophiles comme le N-vinylcarbazole.

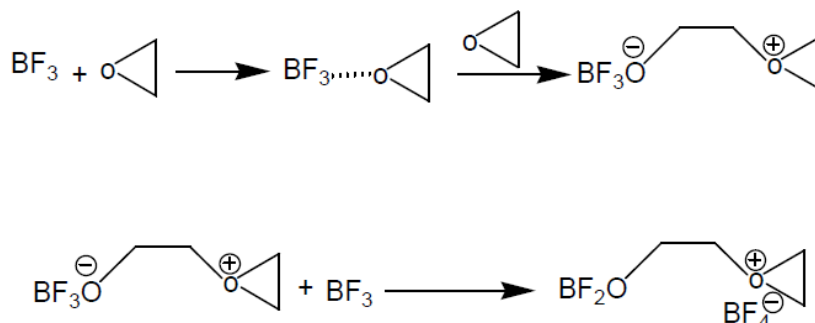


3.2.2. Acides de Lewis :

Les acides de Lewis, accepteurs de doublets libres, catalysent efficacement la polymérisation cationique, notamment par ouverture de cycle à basse température (-78 à 0 °C). Ils génèrent un carbocation actif en coordonnant le monomère ou un coamorceur (ex. eau), permettant d'obtenir des polymères de masse molaire élevée et bon rendement.

Exemples représentatifs :

- **Halogénures métalliques :** AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂, TiCl₄
- **Acide fluoré le plus utilisé :** BF₃, qui forme des complexes stables avec les éthers cycliques.



- **Autres classes :** dérivés organométalliques (R₃Al) et oxyhalogénures (POCl₃)

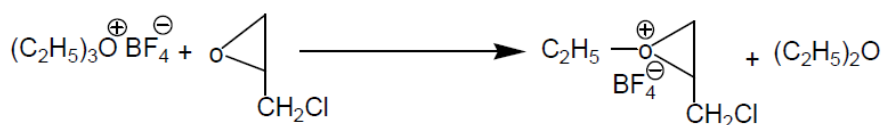
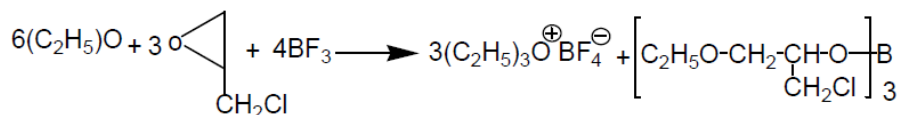
Pour certains oxiranes très tendus (ex. épichlorhydrine), l'acide de Lewis initie directement la formation d'un carbocation, qui peut ensuite évoluer vers une paire ionique stable, assurant la propagation contrôlée.

3.2.3. Sels de métaux :

D'autres amorceurs efficaces pour la polymérisation des hétérocycles sont les sels de métaux, classés selon le type de cation:

❖ Sels d'oxonium :

par exemple le triethyloxonium tétrafluoroborate, utilisés pour activer des monomères oxacycliques comme l'épichlorhydrine.



❖ Sels carbeniums :

le trityl cation (Ph_3C^+) est un amorceur courant, associé à des anions peu nucléophiles comme PF_6^- ou SbCl_6^- .

❖ Sels d'oxocarbenium :

Similaires aux sels carbénium, ils sont particulièrement efficaces pour les hétérocycles et permettent une initiation contrôlée.

Ces amorceurs génèrent un carbocation actif qui initie la polymérisation et favorise la propagation de chaînes de masse molaire élevée.

3.2.4. Amorceurs covalents :

Les amorceurs covalents sont utilisés pour la polymérisation cationique des hétérocycles, notamment les éthers et acétals cycliques (ex. THF, dioxolane). Ils génèrent un site oxonium covalent lorsqu'ils réagissent avec un acide fort, initiant ainsi la polymérisation sans contre-ion interférant.

Exemples représentatifs :

- **Esters d'acides forts** : méthyltriflate ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$), méthylfluorosulfonate (FSO_3CH_3)
- **Anhydrides mixtes** : $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ou $(\text{FSO}_2)_2\text{O} \rightarrow$ permettent de créer des polymères téléchéliques avec des amorces difonctionnelles

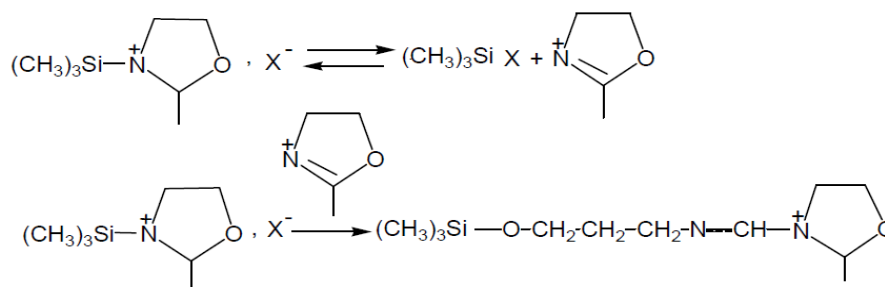
Ces amorceurs produisent un oxonium covalent stable, assurant une propagation contrôlée et une fonctionnalisation finale précise des polymères.

3.2.5. AUTRES AMORCEURS :

Outre les amorceurs classiques (acides de Brønsted/Lewis et sels de métaux), plusieurs autres systèmes sont utilisés pour initier la polymérisation cationique:

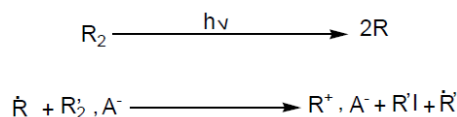
➤ Amorceurs à base de silicium:

Certains composés organosiliciés, souvent associés à des sels métalliques, sont efficaces pour initier la polymérisation des éthers et oxiranes, parfois de manière bifonctionnelle.



➤ Photoinitiateurs:

Pour certaines applications (ex. vulcanisation de résines époxydes), la génération in situ de carbocations est réalisée par décomposition photochimique de promoteurs, convertissant des sels diazonium, sulfonium ou halonium en amorceurs cationiques.



➤ **Irradiation γ** :

Certains monomères comme l'oxyde de cyclohexène, le trioxane ou les oxiranes peuvent être amorcés par irradiation, à l'état liquide ou solide.

➤ **Amorçage par monomère activé (AME):**

Contrairement au mécanisme classique par oxonium tertiaire (ACE) qui favorise les macrocycles, le mécanisme AME permet de générer des polymères linéaires et de mieux contrôler la masse molaire. Par exemple, la polymérisation de l'épichlorhydrine ou du dioxolane en présence d'alcool suit ce mécanisme, offrant des chaînes linéaires et un contrôle sur la fonctionnalisation finale.

Ces amorceurs élargissent les possibilités de synthèse, permettent d'obtenir des polymères linéaires ou téléchéliques selon les besoins, et renforcent le contrôle de la polymérisation cationique.

3.3. *Propagation*

Une fois formé, le carbocation actif réagit avec un autre monomère par addition électrophile, transférant la charge positive à l'extrémité de la chaîne et permettant ainsi la croissance successive du polymère. Ce mécanisme en chaîne se répète, le carbocation restant le centre actif de propagation.

La stabilité du carbocation intermédiaire est déterminante :

- Les cations tertiaires, conjugués ou délocalisés sont particulièrement stables et favorisent la polymérisation.
- Les monomères avec des substituants donneurs d'électrons (alkyles, aromatiques, oxygène, azote) stabilisent le carbocation, tandis que les substituants attracteurs d'électrons ralentissent ou empêchent la polymérisation.

Exemples de monomères sensibles à la polymérisation cationique :

- Alkènes : isobutylène ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$), styrène ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$), butadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- Éthers vinyliques et hétérocycles (THF, oxiranes), dont la présence d'oxygène stabilise le carbocation.

3.4. *Terminaison*

La terminaison en polymérisation cationique correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes par différentes voies, ou à la déactivation du centre cationique. Dans les systèmes vivants ou quasi-vivants, ces réactions sont fortement limitées, permettant de contrôler la masse molaire et la fonctionnalisation des polymères.

3.4.1. Transfert de chaîne au monomère

- Le carbocation actif peut transférer sa charge à un monomère voisin, générant un nouveau centre actif et un monomère modifié.
- Ce processus interrompt la chaîne initiale, réduisant le degré de polymérisation effectif.
- Exemple : $\text{THF} + \text{cation oxonium} \rightarrow \text{transfert sur un autre THF}$.

3.4.2. Transfert au contre-ion (terminaison spontanée)

- Les anions présents dans le milieu (ex. A^- provenant de l'initiateur) peuvent capturer le carbocation, entraînant la fin de la chaîne.
- Ce mécanisme explique la sensibilité des polymérisations cationiques aux nucléophiles et aux impuretés.

3.4.3. Couplage avec contre-ion

- Dans certains cas, la recombinaison du cation avec son contre-ion peut générer un produit final stable, parfois avec une insaturation terminale ou une fonctionnalité modifiée.
- Ce type de terminaison est typique lorsque l'anion n'est pas totalement inerte.

3.4.4. Terminaison avec un agent de transfert de chaîne

- L'ajout volontaire d'un agent de transfert (alcool, amine, thiol) permet de contrôler la longueur des chaînes et la fonctionnalité finale.
- Dans les systèmes quasi-vivants, ce procédé peut être utilisé pour préparer des oligomères ou des polymères téléchéliques avec des fonctions terminales définies.

En résumé on peut dire que :

- Les réactions de terminaison et de transfert déterminent la longueur des chaînes et la distribution des masses molaires.
- Dans les systèmes vivants, ces réactions sont minimisées, ce qui permet une croissance contrôlée et fonctionnalisée des polymères.
- Les connaissances sur ces mécanismes sont essentielles pour adapter les conditions expérimentales et choisir les amorceurs appropriés.

4. Cinétique et degré de polymérisation

La cinétique de la polymérisation cationique décrit la vitesse de croissance des chaînes polymères via des centres actifs cationiques. Elle dépend des concentrations de monomère et d'amorceur, de la nature du solvant, de l'initiateur et de la température. Le centre actif peut être un cation libre, un cation oxonium ou une paire ionique dissociée.

La vitesse de propagation est proportionnelle à la concentration des monomères et des centres actifs :

$$v_p = k_p[M][C^+]$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation.

Le degré de polymérisation (DP), noté n , représente le nombre moyen d'unités monomères par chaîne et est directement lié aux conditions cinétiques. Dans des conditions idéales (absence de transfert et de terminaison), il est approximativement donné par :

$$DP \approx \frac{[M]_0}{[I]_0}$$

où $[M]_0$ et $[I]_0$ sont les concentrations initiales en monomère et en amorceur. En présence de réactions de transfert ou de terminaison, le DP réel peut être inférieur à ce calcul théorique.

Le mécanisme peut se résumer en trois étapes :

1. **Amorçage** : formation du centre cationique par l'initiateur (ex. $\text{THF} + \text{H}^+ \rightarrow \text{cation oxonium}$)
2. **Propagation** : ajout successif de monomères sur le centre actif, allongeant la chaîne
3. **Transfert / Terminaison** : capture par un nucléophile ou transfert de chaîne, interrompant la croissance et influençant le DP final

Dans les systèmes vivants ou quasi-vivants, l'absence de terminaison permet un contrôle précis du DP tout au long de la réaction, rendant le rapport $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ directement corrélé à la longueur des chaînes. Enfin, le choix du solvant et la température influencent la dissociation du carbocation, modulant à la fois la vitesse de propagation et la masse molaire moyenne des polymères.

5. **Polymérisation cationique vivante des monomères hétérocycliques**

Une polymérisation est dite vivante lorsqu'elle se déroule en l'absence de réactions de terminaison et de transfert spontanées. Dans ces conditions, le nombre de centres actifs reste constant au cours de la réaction, ce qui se traduit par une cinétique contrôlée et permet un contrôle précis de la masse molaire des polymères formés. Ce caractère vivant n'est maintenu que tant que le milieu réactionnel demeure strictement anhydre et dépourvu d'espèces nucléophiles susceptibles de désactiver le centre cationique actif.

Dans le cas des monomères hétérocycliques, les conditions d'obtention de systèmes vivants sont aujourd'hui bien établies. Le principal obstacle à leur mise en œuvre réside dans les réactions de transfert au polymère ou aux impuretés, qui conduisent à la perte du caractère vivant. Ainsi, dans de nombreux systèmes expérimentaux, la polymérisation présente un comportement dit *quasi-vivant*, caractérisé par une terminaison et des transferts fortement limités mais non totalement inexistantes. L'identification du mécanisme du monomère activé (AME) a constitué une avancée majeure, notamment pour la fonctionnalisation contrôlée des chaînes polymères.

Dans ce mécanisme, le monomère est plus nucléophile que le polymère. L'introduction d'une faible quantité d'acide fort conduit à la protonation préférentielle du monomère, qui devient alors un électrophile activé. Ce monomère activé est attaqué sélectivement par les fonctions alcool primaires portées par l'extrémité de la chaîne polymère ou par l'alcool amorceur. Ce mécanisme est typiquement observé pour des monomères hétérocycliques relativement tendus, tels que les oxiranes et les oxétanes, et la fonctionnalité finale du polymère dépend directement de celle de l'alcool amorceur.

Le tétrahydrofurane (THF) est l'un des monomères les plus étudiés dans ce contexte. Des oligomères monofonctionnels peuvent être obtenus à partir d'amorceurs monofonctionnels, tels que le triflate de méthyle ou certains sels d'oxonium ou d'oxocarbenium. Des oligomères difonctionnels peuvent également être préparés à l'aide d'amorceurs appropriés.

Les fonctions terminales issues de la transformation des centres actifs peuvent être variées, notamment alcool, ester ou amine. Des polymères fonctionnels ont ainsi été obtenus à partir de différents monomères hétérocycliques, tels que l' ϵ -caprolactone et la 2-oxazoline. La transformation contrôlée des extrémités actives constitue un cas particulier de terminaison volontaire, qui sera distingué de la terminaison classique non contrôlée dans la section suivante.

6. Effet de solvant

Le solvant joue un rôle déterminant en polymérisation cationique, car il influence la stabilité du carbocation, le degré de dissociation du contre-ion et, par conséquent, la cinétique de propagation ainsi que la masse molaire des polymères formés.

1.1. *Polarité et solvation*

- Les solvants polaires modérément coordinants (ex. CH_2Cl_2 , nitrométhane) favorisent la dissociation des paires ioniques en ions plus libres. Cela augmente la réactivité du carbocation et accélère la propagation.
- Les solvants peu polaires ou apolaires (ex. hexane, toluène) maintiennent des paires ioniques étroites (ion-pair serré). La charge positive est alors moins accessible, ce qui ralentit la propagation.

- Les solvants trop fortement coordinants (ex. éthers, alcools, acétonitrile en excès) peuvent stabiliser excessivement le carbocation ou agir comme nucléophiles, ce qui diminue fortement la réactivité.

1.2. Effet sur la masse molaire

- Une meilleure dissociation des ions favorise une propagation rapide par gestion plus efficace des centres actifs, ce qui peut conduire à des masses molaires plus élevées lorsque la terminaison est limitée.
- À l'inverse, dans les solvants peu polaires, la forte association ionique peut favoriser les réactions de transfert ou de recombinaison, réduisant la longueur des chaînes.
- Le solvant influence également la distribution des masses molaires en modifiant l'équilibre entre propagation et réactions parasites.

1.3. Interaction avec les nucléophiles et impuretés

- Les solvants contenant des traces d'eau, d'alcools ou d'autres espèces nucléophiles peuvent réagir avec le carbocation et provoquer une terminaison prématurée.
- Ces réactions entraînent une diminution de la masse molaire et une perte de contrôle du processus.
- Pour les polymérisations cationiques contrôlées ou vivantes, l'utilisation de solvants rigoureusement anhydres et non nucléophiles est indispensable.

1.4. Choix pratique du solvant

Le choix du solvant dépend du système monomère/amorceur et de l'objectif visé (vitesse, masse molaire, contrôle). En pratique :

- ✓ On privilégie des solvants peu nucléophiles et chimiquement inertes
- ✓ La polarité doit être suffisante pour permettre une certaine dissociation ionique
- ✓ Le solvant doit être parfaitement sec et purifié

Les solvants couramment utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le nitrométhane ou certains hydrocarbures aromatiques selon le degré de dissociation ionique recherché.

7. Applications industrielles

Les polymères cationiques sont largement utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés de charge positive, principalement comme agents de floculation dans le traitement des eaux, clarifiants, agents de rétention dans l'industrie du papier, agents antistatiques, et dans les cosmétiques (revêtements, conditionneurs).

Principales applications industrielles :

- *Traitement des eaux et des boues* : Agents floculants pour la clarification de l'eau, la déshydratation des boues et l'élimination des matières en suspension.
- *Industrie du papier* : Agents de rétention et de drainage pour améliorer la qualité du papier et accélérer la production.
- *Cosmétiques et soins personnels* : Ingrédients actifs dans les shampoings, revitalisants et fixatifs, agissant comme conditionneurs ou agents antistatiques.
- *Textiles* : Agents fixateurs pour colorants, traitements antistatiques et assouplissants.
- *Revêtements et adhésifs* : Modification de la rhéologie, azurants optiques et agents de surface.
- *Industrie pétrolière* : Additifs pour la stabilisation des argiles lors du forage.
- *Traitement des surfaces* : Inhibiteurs de corrosion.

Ces polymères, tels que les poly (acrylamide-co-chlorure de diallyldiméthylammonium) (PAM/DADMAC), jouent un rôle crucial dans l'optimisation des procédés de séparation solide-liquide et dans l'amélioration des caractéristiques de surface des matériaux.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, les principes fondamentaux de la polymérisation cationique ont été présentés, en mettant en évidence le rôle central du centre actif de nature carbocationique. Ce type de polymérisation concerne principalement des monomères riches en électrons, capables de stabiliser le carbocation formé, et repose sur des mécanismes d'initiation, de

propagation et de terminaison fortement dépendants de la nature des initiateurs, du solvant et des impuretés présentes dans le milieu réactionnel.

L'initiation peut être assurée par des acides de Brønsted faiblement nucléophiles ou par des acides de Lewis, souvent en présence de co-amorceurs, conduisant à la formation de paires ioniques plus ou moins dissociées. La propagation s'effectue par additions successives de monomère sur l'extrémité cationique de la chaîne, tandis que la terminaison peut intervenir par différents mécanismes, notamment par transfert ou par recombinaison avec le contre-ion.

Une attention particulière a été portée aux polymérisations cationiques vivantes ou quasi-vivantes des monomères hétérocycliques, rendues possibles sous conditions strictement anhydres et non nucléophiles, notamment via le mécanisme du monomère activé. Ces systèmes permettent un contrôle précis de la masse molaire et de la fonctionnalité des polymères, ouvrant la voie à la synthèse de matériaux aux architectures bien définies.

Enfin, malgré une mise en œuvre expérimentale délicate, la polymérisation cationique présente un intérêt scientifique et industriel majeur, en particulier pour la synthèse de polymères fonctionnels, d'élastomères et de matériaux à propriétés contrôlées.

Chapitre V :
Polymérisation
anionique

Chapitre V : Polymérisation anionique

1. Introduction et définition

La polymérisation anionique est une polymérisation en chaîne de nature ionique dans laquelle l'espèce active responsable de la croissance macromoléculaire est un centre anionique, généralement un carbanion. Elle appartient à la famille des polymérisations ioniques, aux côtés de la polymérisation cationique.

L'amorçage est assuré par des bases fortes, agissant soit par attaque nucléophile, soit par transfert d'électron, et concerne principalement des monomères vinyliques portant des groupements électro-attracteurs capables de stabiliser la charge négative formée lors de la propagation.

Ce mécanisme se distingue par l'absence de terminaison spontanée en milieu exempt d'impuretés, conduisant à une polymérisation vivante. Cette particularité permet un contrôle précis de la masse molaire, une faible dispersité et la synthèse de polymères à architecture contrôlée, notamment des copolymères blocs. Pour cette raison, la polymérisation anionique constitue le modèle historique des polymérisations contrôlées largement utilisées en ingénierie des matériaux avancés.

Dans le cas des monomères vinyliques, la croissance de la chaîne s'effectue par addition successive sur un carbone polarisé négativement. La charge négative est le plus souvent localisée sur un atome de carbone, mais peut également être portée par des atomes plus électronégatifs tels que l'oxygène ou le soufre selon la nature du système réactionnel.

Les polymérisations ioniques résultent de l'interaction entre le monomère et une espèce réactive :

- Une attaque nucléophile dans la polymérisation anionique (espèce active R^-) ;
- Une attaque électrophile dans la polymérisation cationique (espèce active R^+).

Ainsi, la nature du substituant porté par la double liaison joue un rôle déterminant, son effet polarisant pouvant favoriser ou défavoriser l'un ou l'autre mécanisme de polymérisation.

2. Influence des substituants :

La nature du substituant porté par la double liaison influence fortement le type de polymérisation ionique possible, en raison de son effet électronique.

Acrylonitrile :

Le groupement nitrile ($-\text{CN}$), fortement électroattracteur, stabilise la charge négative formée lors de la propagation. La réactivité de la double liaison vis-à-vis des anions augmente donc, rendant l'acrylonitrile plus facilement polymérisable par voie anionique que l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

→ Le groupe $-\text{CN}$ est un substituant électroattracteur.

Isobutène :

Les groupements méthyle ($-\text{CH}_3$), électrodonneurs, augmentent la densité électronique de la double liaison et favorisent ainsi une polymérisation cationique, en stabilisant le carbocation formé.

Styrène :

Le styrène peut polymériser aussi bien par voie anionique que cationique. Le groupe phényle stabilise les charges positives et négatives par effet mésomère, ce qui permet l'amorçage selon les deux mécanismes suivant les conditions expérimentales.

3. Nature des monomères

Les monomères polymérisables par voie anionique sont principalement des monomères vinyliques portant des substituants attracteurs d'électrons, capables de stabiliser la charge négative développée au cours de la propagation.

Les principaux groupements électroattracteurs sont :

- $-\text{CN}$ (acrylonitrile)
- $-\text{COOR}$ (acrylates et méthacrylates)
- $-\text{C}_6\text{H}_5$ (styrène)

- $-\text{SO}_2\text{R}$

Ces substituants stabilisent le centre actif anionique par effet inductif et/ou mésomère, favorisant ainsi la croissance de la chaîne polymérique.

Dans ce type de polymérisation, l'addition successive des monomères conduit à la formation d'une chaîne dont l'extrémité active est polarisée négativement. La charge est généralement localisée sur un atome de carbone (carbanion), mais peut également être délocalisée vers des atomes plus électronégatifs tels que l'oxygène ou le soufre selon la structure du monomère.

Les structures générales des monomères favorables à la polymérisation anionique sont illustrées à la figure suivante.

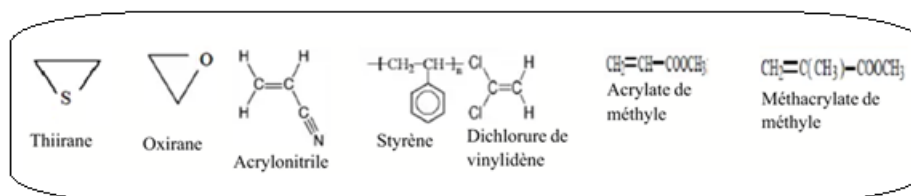


Figure.01 : *Monomères facilement polymérisables par voie anionique.*

4. Conditions expérimentales

La polymérisation anionique exige des conditions très strictes :

- Milieu anhydre
- Absence d'oxygène et de dioxyde de carbone
- Atmosphère inerte (azote ou argon)
- Solvants aprotique et secs : THF, cyclohexane, toluène
- Monomères de très haute pureté

Toute trace d'eau ou de composé protique provoque la destruction immédiate du centre actif.

5. Initiateurs anioniques

Les initiateurs anioniques sont des donneurs d'électrons capables de générer un centre actif anionique (carbanion) à l'origine de la croissance de la chaîne polymérique. Selon leur mode d'action, ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les initiateurs nucléophiles et les initiateurs par transfert d'électron.

5.1. *Initiateurs nucléophiles*

Les initiateurs nucléophiles sont généralement des bases fortes ou des composés organométalliques capables d'attaquer directement la double liaison du monomère par addition nucléophile.

Parmi les initiateurs les plus utilisés, on distingue :

- **Bases minérales et organiques fortes :**

NaOH, KOH, KNH₂, NaNH₂, LiOH.

- **Alcoolates alcalins :**

RO⁻M⁺ (exemple : éthanolate de sodium ou de potassium).

- **Composés organométalliques :**

organosodés, organomagnésiens et surtout organolithiens, largement employés en polymérisation anionique.

Exemple important :

n-butyllithium (BuLi, C₄H₉Li), est un initiateur couramment utilisé pour la polymérisation du styrène et des diènes.

Ces initiateurs amorcent la polymérisation par addition nucléophile sur la double liaison du monomère, conduisant à la formation d'un carbanion actif.

5.2. *Initiateurs par transfert d'électron*

Certains systèmes initiateurs agissent par transfert d'un électron vers le monomère.

Dans ce mécanisme :

1. Un électron est transféré du métal vers le monomère ;
2. Un radical-anion intermédiaire est formé ;
3. Celui-ci évolue ensuite vers un dianion actif capable d'initier la polymérisation.

Les principaux systèmes utilisés sont :

- **Métaux alcalins et alcalino-terreux** (Na, K, etc.) ;
- **Système sodium/naphtalène**, générateur d'ions radicaux.

Le naphtalène agit comme médiateur électronique permettant la formation d'espèces radicalaires fortement réactives. Dans ces systèmes, deux équivalents d'initiateur peuvent intervenir pour générer les espèces dianioniques actives.

6. Étapes du mécanisme de la polymérisation anionique

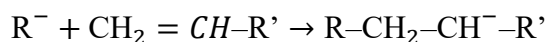
La polymérisation anionique est une polymérisation en chaîne initiée par une espèce ionique capable de réagir avec un monomère vinylique pour former une chaîne en croissance. La réaction se poursuit jusqu'à l'épuisement du monomère ou jusqu'à la désactivation volontaire du centre actif.

Les conditions expérimentales jouent un rôle essentiel dans le déroulement du mécanisme. En particulier, les solvants polaires aprotiques favorisent la dissociation ionique et accélèrent la cinétique de réaction, tandis que certains additifs (comme les éthers) stabilisent les espèces ioniques actives.

Dans ce mécanisme, l'espèce active est un anion et la réaction progresse par attaque nucléophile sur la zone déficiente en densité électronique de la double liaison du monomère.

6.1. Initiation

L'initiation correspond à la formation du centre actif anionique par réaction entre l'initiateur et le monomère.



Cette étape résulte d'une attaque nucléophile conduisant à la formation d'un carbanion capable de poursuivre la polymérisation.

Les initiateurs utilisés sont généralement des donneurs d'électrons tels que :

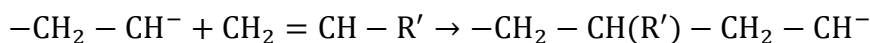
- Métaux alcalins (Li, Na),
- Amides alcalins (KNH₂),
- Alcoolates,
- Composés organométalliques (ex. n-butyllithium, BuLi),
- Systèmes aromatiques réducteurs (naphtalène/sodium).

Les monomères portant des substituants électroattracteurs (–CN, –COOR, –C₆H₅, –CH=CH₂) sont particulièrement favorables, car ils stabilisent la charge négative par délocalisation électronique.

6.2. Propagation

La propagation correspond à l'étape de croissance de la chaîne polymérique par addition successive de monomères sur le centre actif anionique formé lors de l'initiation.

Le carbanion situé à l'extrémité de la chaîne agit comme un nucléophile puissant et attaque la double liaison d'une nouvelle molécule de monomère au niveau du carbone déficient en densité électronique.



Chaque étape de propagation entraîne :

- La formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone ;
- Le déplacement du centre actif vers l'extrémité de la chaîne ;
- La conservation de la charge négative.

Ainsi, la chaîne polymérique reste active tant qu'aucune espèce protonante ou électrophile n'est présente dans le milieu réactionnel.

La propagation en polymérisation anionique, peut donner des phénomènes complexes et difficile à définir.

La séparation des ions dépend principalement :

- De la nature du monomère,
- De la constante diélectrique du solvant utilisé (polarité) :

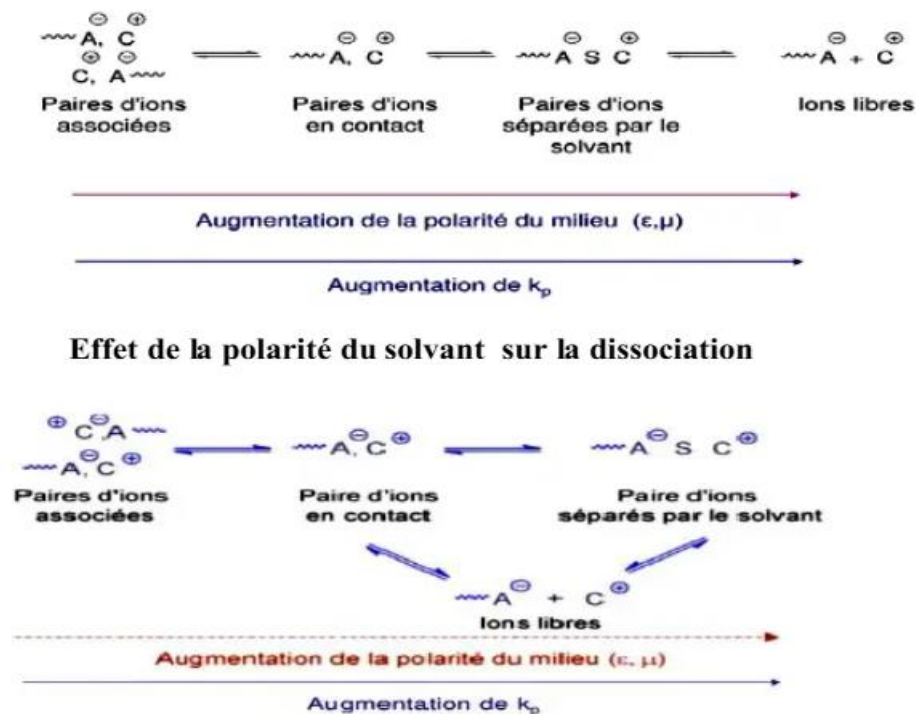


Figure.02 : *Effet de la polarité du solvant.*

- De la taille de contre-ion associé au carbanion (Li^+ , Na^+ , K^+) : la séparation dépend aussi de la taille du contre ion. Si le contre ion est petit, il va rester proche du petit carbocation. Par contre, si le contre-ion est gros, on aura tendance à avoir des ions libres.
- De la température du milieu réactionnel : car les constantes k en dépendent et que la solvation des extrémités ioniques est fonction de la température. Ainsi, plus une extrémité est solvatée et plus elle va réagir différemment avec la

température. Cependant, la solvation diminue quand la température augmente à cause de l'agitation thermique.

Dans des conditions idéales, toutes les chaînes croissent simultanément, ce qui conduit à des polymères de faible dispersité et de masse molaire contrôlée.

6.3. Terminaison et notion de polymérisation vivante

En polymérisation anionique, il n'existe généralement pas de mécanisme de terminaison intrinsèque. La répulsion électrostatique entre les espèces anioniques empêche leur recombinaison, ce qui distingue ce type de polymérisation des polymérisations radicalaires.

En l'absence d'impuretés ou d'agents réactifs capables de neutraliser le centre actif, les chaînes polymères demeurent actives pendant toute la durée de la réaction. La croissance macromoléculaire peut ainsi reprendre dès qu'une nouvelle quantité de monomère est ajoutée.

Dans ces conditions, la polymérisation est qualifiée de polymérisation vivante, caractérisée par :

- L'absence de terminaison spontanée,
- La conservation des centres actifs en bout de chaîne,
- La possibilité de contrôler la masse molaire par la quantité de monomère introduite,
- La formation de polymères à faible dispersité.

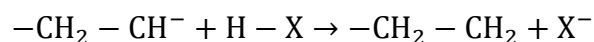
La désactivation du centre actif intervient uniquement par l'action d'agents externes, notamment :

a) Par ajout d'un agent protonant (protogène)

La terminaison la plus courante résulte de la réaction du carbanion avec une espèce contenant un proton mobile.

Exemples d'agents protonants :

- Eau,
- Alcools,
- Acides faibles.



Cette réaction neutralise le centre actif et arrête définitivement la croissance de la chaîne.

C'est pourquoi la polymérisation anionique nécessite des conditions strictement anhydres.

b) Élimination d'hydrure

Dans certains systèmes, le carbanion peut transférer un ion hydrure (H^-) vers une autre espèce présente dans le milieu. Cette réaction conduit à la formation d'une chaîne polymérique saturée et à la disparition du centre actif.

Ce mécanisme reste relativement rare mais peut apparaître à haute température ou en présence d'espèces fortement électrophiles.

c) Terminaison intramoléculaire

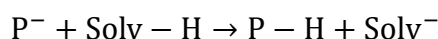
Le centre actif peut réagir avec une fonction réactive située sur la même chaîne polymérique. Cette réaction conduit généralement à :

- Une cyclisation,
- Ou une réorganisation structurale,

Entraînant la désactivation du carbanion.

d) Transfert au solvant

Si le solvant possède des hydrogènes légèrement acides, le carbanion peut abstraire un proton du solvant :



La chaîne polymérique est alors neutralisée et la polymérisation s'arrête.

C'est pourquoi les polymérisations anioniques utilisent préférentiellement des solvants aprotiques (THF, toluène, cyclohexane).

Ces mécanismes ne se produisent pas dans des conditions idéales de polymérisation vivante.

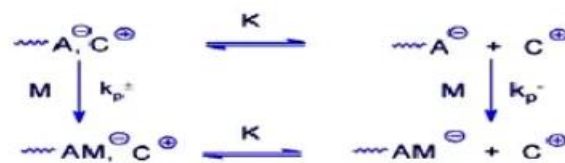
7. Cinétique de la polymérisation anionique

Dans une polymérisation anionique vivante :

- La concentration en centres actifs est constante
- La vitesse de polymérisation dépend uniquement de la concentration en monomère

La cinétique est donc d'ordre 1 par rapport au monomère.

La paire d'ions associés est en équilibre avec des ions libres. L'équilibre est fortement déplacé vers la gauche. On aura donc plus de paires d'ions que d'ions libres. C'est l'encombrement stérique qui est responsable de la diminution de la vitesse de polymérisation des paires d'ions par rapport à la vitesse de polymérisation d'un polymère. Les deux types d'espèces anioniques propagent mais la V_p des ions libres est supérieure à la V_p des paires d'ions. On a donc deux types d'espèces propageantes. Par conséquent, le k_p mesuré est global est équivalent à k_{app} qui est une composition de constantes.



Les constantes de vitesse de propagation dépendent de la nature du centre actif.

Dans une polymérisation anionique sans terminaison et sans transfert, chaque molécule d'amorceur donnera :

- Dans le cas d'un amorçage monofonctionnel : une macromolécule.
- Dans le cas d'un amorçage bifonctionnel : une demi-macromolécule

Du moment que tous les anions ont la même probabilité de croissance, la distribution de la masse moléculaire sera étroite (possibilité d'avoir un polymère isomoléculaire).

Chaque molécule d'amorceur donnera une chaîne macromoléculaire et donc :

Le nombre de macromolécule = nombre de molécules d'amorceur

Le degré de polymérisation en amorçage monofonctionnel sera donné comme suit :

$$\overline{DP_n} : \frac{\text{nombre d'unités monomères}}{\text{nombre de chaînes}} = \frac{\text{nombre d'unités monomères}}{[\text{Amorceur}]}$$
$$\overline{DP_n} = \frac{[M]}{[C]}$$

[M] : concentration en monomère ;

[C] : concentration en amorceur ;

Or, en amorçage bifonctionnel, le degré de polymérisation sera :

$$\overline{DP_n} = 2 \frac{[M]}{[C]}$$

8. Applications industrielles

La polymérisation anionique permet la fabrication de polymères de haute qualité et de structures contrôlées. Elle est utilisée pour produire des caoutchoucs synthétiques tels que le polybutadiène (BR) et le styrène-butadiène (SBR) en solution, ainsi que des copolymères blocs comme le SBS (styrène-butadiène-styrène) et le SEBS (styrène-éthylène-butylène-styrène). Cette technique permet également l'obtention de polystyrène de haute pureté, d'élastomères thermoplastiques et de matériaux avancés destinés aux membranes ou à l'électronique.

Un des avantages majeurs de cette méthode est le contrôle précis de la structure du polymère. L'usage de solvants polaires, tels que le THF (tétrahydrofurane), favorise la séparation des ions et augmente la réactivité du carbanion, permettant ainsi d'obtenir des chaînes polymériques homogènes et une masse molaire bien définie.

9. Limites

La polymérisation anionique présente plusieurs limitations importantes qui doivent être prises en compte lors de son utilisation. Tout d'abord, elle est extrêmement sensible aux impuretés : la présence de traces d'eau, d'oxygène ou d'autres espèces protonantes peut entraîner l'arrêt prématuré de la propagation en neutralisant les carbanions actifs. De plus, les conditions expérimentales sont complexes : la réaction nécessite des solvants secs et apolaires, un contrôle précis de la température et des manipulations sous atmosphère inerte, ce qui rend l'opération délicate. Enfin, le coût industriel de cette technique est élevé, en raison de la nécessité de solvants et de réactifs purs, ainsi que des équipements spécifiques pour maintenir l'environnement anhydre et inerte. Ces contraintes limitent l'usage de la polymérisation anionique principalement aux applications de laboratoire ou aux productions de polymères hautement spécialisés.

10. Conclusion

La polymérisation anionique est une technique de polymérisation en chaîne qui offre un contrôle exceptionnel sur la structure macromoléculaire des polymères. Grâce à la réactivité élevée des carbanions et à l'absence de terminaison spontanée en conditions rigoureusement anhydres, cette méthode permet de produire des polymères de masse molaire précise, de faible dispersité et de architectures complexes, comme les copolymères blocs et les élastomères thermoplastiques.

Elle constitue la base des polymérisations vivantes, où toutes les chaînes croissent simultanément et peuvent être modulées pour obtenir des structures sur mesure. Cette maîtrise fine du polymère s'avère essentielle dans la conception de matériaux polymères avancés, utilisés dans des domaines variés tels que les membranes, l'électronique, le caoutchouc synthétique ou les matériaux hautes performances.

Cependant, son efficacité dépend fortement de la pureté des réactifs, de la nature du solvant, de la taille du contre-ion et des conditions expérimentales, ce qui limite son utilisation à des applications nécessitant des performances spécifiques. Malgré ces contraintes, la polymérisation anionique reste une méthode incontournable pour la production de polymères de haute qualité et pour la recherche sur de nouvelles architectures macromoléculaires.

Chapitre VI.
Copolymérisation
radicalaire

Chapitre VI. Copolymérisation radicalaire

1. Introduction

Parmi les méthodes de synthèse de matériaux organiques nouveaux possédant des propriétés spécifiques, la copolymérisation occupe une place de choix. En permettant l'insertion dans une même chaîne macromoléculaire de deux ou plusieurs motifs monomères différents liés entre eux par des liaisons covalentes, il est en effet possible d'obtenir un produit présentant à la fois les propriétés de chacun des homopolymères.

Les propriétés d'un matériau copolymère sont liées globalement à sa composition en monomères et plus finement à la distribution de ces motifs monomères dans les chaînes macromoléculaires. Ces paramètres sont contrôlés essentiellement par les grandeurs fondamentales de la réaction de copolymérisation que sont les rapports de réactivités des monomères qui constituent les grandeurs intrinsèques d'un couple de monomères données.

La copolymérisation est donc un procédé privilégié à la disposition de l'ingénieur qui désire, pour une application donnée, trouver le matériau le mieux adapté. Il est possible dans ce domaine, d'apprécier d'une manière relativement aisée la faisabilité d'un projet en s'appuyant sur quelques connaissances de base relatives à la réaction de copolymérisation.

2. Définition :

Un copolymère est un polymère constitué de deux ou plusieurs monomères. De nombreux polymères importants sur le plan commercial sont des copolymères. Par exemple, le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), le caoutchouc nitrile et le styrène acrylonitrile-butadiène (ABS). Le processus par lequel un copolymère est formé à partir de multiples espèces de monomères est connu sous le nom de copolymérisation. Il est souvent utilisé pour améliorer ou modifier certaines propriétés des plastiques.

La copolymérisation est utilisée pour modifier les propriétés d'un polymère de base, par introduction sur la chaîne d'un autre monomère jouant le rôle d'un additif "interne". On obtient alors un macro-monomère. La copolymérisation est une polymérisation de deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contiennent à la fois ces deux espèces de motifs monomères. Lorsque plus de deux

monomères sont associés dans un même enchainement, le produit formé s'appellera un terpolymère.

Copolymères s'associent souvent par deux motifs monomères (ou parfois plus de deux) qui, selon les cas, sont disposés de différentes manières le long de la chaîne

3. Types de copolymérisation

Selon les conditions de la réaction et la nature des monomères, la réaction peut conduire à un composé présentant trois types principaux de structure

3.1. Copolymères à bloc ou séquencés

Un copolymère en bloc est une macromolécule linéaire constituée d'au moins deux blocs homopolymères reliés par des liaisons covalentes. Les blocs, de nature chimique différente, sont assemblés bout à bout au sein d'une même chaîne.

La partie assurant la liaison entre deux blocs homopolymères est appelée bloc de jonction. Un copolymère bibloc comporte deux blocs, tandis qu'un copolymère tri-bloc en contient trois.

La structure générale d'un copolymère en bloc formé de monomères A et B est illustrée ci-dessous.



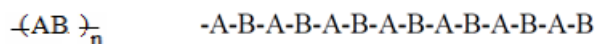
Un exemple de copolymère en bloc est le styrène-butadiène-styrène (SBS), communément appelé caoutchouc SBS. Ces matériaux présentent une alternance de séquences constituées de segments A et de segments B.

3.2. Copolymères alternés

Les copolymères alternés sont des polymères dans lesquels les unités monomères A et B se succèdent de manière régulière le long d'une seule chaîne principale. Les deux types de motifs sont strictement alternés, ce qui rend ce type de matériau particulièrement difficile à synthétiser.

La structure générale d'un copolymère alterné formé de monomères A et B peut s'écrire sous la forme : $(\text{-A-B-})_n$.

Une illustration de la structure générale de ces polymères est présentée ci-dessous.



Le nylon 6,6 constitue un exemple classique de copolymère alterné, obtenu à partir de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique, dont les unités se répètent de façon alternée.

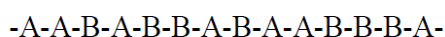
3.3. Copolymères statistiques

Les copolymères statistiques sont des polymères dans lesquels les motifs monomères sont répartis de manière aléatoire le long de la chaîne macromoléculaire, selon une loi statistique. Lorsque A et B représentent deux monomères différents, leur enchaînement ne suit pas un ordre régulier.

Les unités A et B sont ainsi distribuées au hasard le long de la chaîne, ce qui confère aux copolymères statistiques des propriétés intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

Lorsque la fraction molaire d'un monomère est égale à la probabilité de trouver une unité de ce monomère en tout point de la chaîne, le polymère est qualifié de copolymère aléatoire.

Une illustration de la structure générale d'un copolymère statistique est présentée ci-dessous.

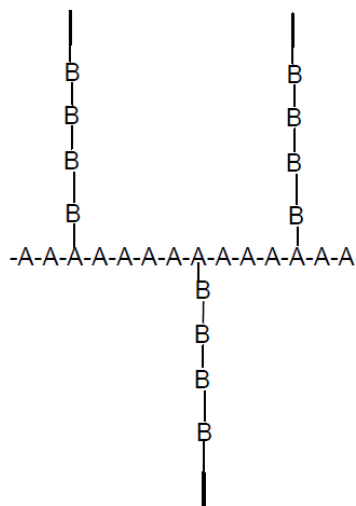


Ces polymères sont généralement obtenus par polymérisation radicalaire. Des exemples courants incluent les copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, ainsi que le caoutchouc issu du copolymère styrène-butadiène.

3.4. Copolymères greffés (PS choc)

Les copolymères greffés sont des polymères ramifiés constitués d'une chaîne principale et de chaînes latérales de nature chimique différente. La chaîne principale est généralement un homopolymère sur lequel sont greffés des segments polymères distincts, répartis de manière statistique le long du squelette macromoléculaire.

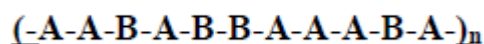
Une illustration représentant la structure générale d'un copolymère greffé formé de monomères A et B est présentée ci-dessous.



3.5. Copolymères périodiques

Les copolymères périodiques sont des polymères constitués d'une seule chaîne macromoléculaire dans laquelle les monomères sont arrangés selon une séquence de répétition régulière.

Une illustration représentant la structure générale d'un copolymère périodique formé de monomères A et B est présentée ci-dessous.



4. 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.

4.1. Equation de copolymérisation de Mayo-Lewis :

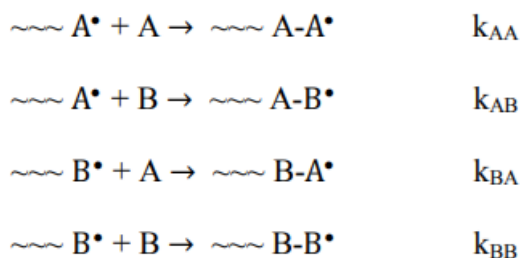
L'équation donnant la composition d'un copolymère statistique est valable quel que soit le type d'amorçage choisi (radicalaire, ionique, catalyseurs complexes). Dans tous les cas, la composition globale comme la succession des motifs dans la chaîne sont déterminés essentiellement par les vitesses d'addition des monomères sur les centres actifs (étape de propagation). De plus cette vitesse est surtout fonction de la nature de la dernière unité de la

chaîne ; il n'y a pas donc aucune raison pour que cette dernière soit identique à la concentration en monomère dans le milieu réactionnel.

C'est une équation qui concerne l'obtention de polymère par polyaddition. Elle permet de relier la composition instantanée du copolymère (% des unités constituant 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.

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



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^*

Les vitesses de disparition de chacun des monomères s'écriront :

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

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

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

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet]}{k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BB}[\sim\sim\sim B^\bullet]} \quad (3)$$

Lorsqu'un régime stationnaire de copolymérisation est établi, le nombre de radicaux libres est constant : il y a autant de radicaux $A^\bullet$ qui apparaissent et qui disparaissent. La vitesse d'apparition de $A^\bullet$ est :

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] \quad (4)$$

Et la vitesse de disparition est :

$$-\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] \quad (5)$$

Nous aurons donc :

$$k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] \quad (6)$$

Dans ces conditions l'équation (3) devient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet]}{k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet]} + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (7)$$

Ou encore :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (8)$$

Et finalement on peut écrire :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{k_{BB}}{k_{BA}} \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (9)$$

En introduisant les rapports de réactivités définis par :

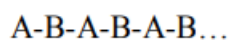
$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \text{ et } r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (10)$$

Dans ce cas l'équation de copolymérisation s'écrit comme suit :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (11)$$

Notons que le raisonnement utilisé pour l'obtention de l'équation de copolymérisation fait appel à l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, cependant la même expression peut être obtenue par une méthode statistique qui ne nécessite plus cette hypothèse.

Les rapports r_A et r_B sont une mesure de la préférence d'un centre actif pour le monomère du même type ou de l'autre type. Par exemple $r_A > 1$ c'est à dire $k_{AA} > k_{AB}$ signifie que $A^\bullet$ additionnera plus facilement A que B ; le monomère A a la tendance à s'homopolymériser. Au contraire si r_A et r_B sont tous les deux faibles, chaque radical additionnera de préférence le monomère de l'autre type : le copolymère final aura tendance à être alterné :



D'une façon générale, le rapport $\frac{d[A]}{d[B]}$ a une valeur différente de la composition X_A or, $X_A = \frac{[A]}{[B]}$, du mélange de monomère. Si l'un des monomère, A, est plus réactif que l'autre, le polymère formé sera initialement plus riche en A, mais le milieu s'appauvrit progressivement en A, en fin de réaction le copolymère formé sera plus riche en B.

L'hétérogénéité en composition du copolymère sera d'autant plus marquée que le taux de conversion sera élevé.

Cette remarque qualitative a une portée pratique considérable. En effet, la composition du copolymère variant au cours du temps en fonction de la composition $\frac{[A]}{[B]}$ du mélange de monomères, il est nécessaire de bien maîtriser ces paramètres au cours de la réaction. Industriellement, on choisit souvent d'effectuer la copolymérisation en continu et on introduit

dans le réacteur un mélange de monomères correspondant à celui qui disparaît, on obtient ainsi un copolymère de composition homogène.

4.2. Courbe d'incorporation :

Pour illustrer quantitativement ces phénomènes, on peut exprimer l'équation de copolymérisation (11) peut être exprimée en fraction molaire plutôt qu'en concentration. Appelons f_A et f_B les fractions molaires des monomères A et B dans le mélange et F_A et F_B dans le copolymère formé à cet instant :

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad (12)$$

Et

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (13)$$

L'équation (11) peut alors d'écrire :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (14)$$

Cette relation permet de tracer la courbe d'incorporation qui donne la composition F_A du copolymère formé lorsque la composition en A dans le mélange de monomères est f_A . Cette courbe est analogue à celle qui relie la composition de la vapeur à celle du liquide dans les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires.

4.3. Les différents types de copolymérisation statistique

Selon les valeurs des rapports de réactivité, la forme de la courbe d'incorporation va être différente. On peut distinguer plusieurs types de copolymérisation statistique selon que le produit r_A et r_B des rapports de réactivité est égal, inférieur ou supérieur à l'unité.

4.3.1. Copolymérisation idéale : $r_A r_B = 1$

La copolymérisation est dite idéale lorsque les espèces actives A et B ont la même préférence pour additionner l'un des deux monomères

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \text{ soit } r_B = \frac{1}{r_A} \quad (15)$$

Dans ces conditions l'équation de copolymérisation (11) s'écrit :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_A \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (16)$$

Et l'équation de la courbe d'incorporation :

$$F_A = \frac{r_A f_A}{r_A f_A + f_B} \quad (17)$$

Selon les valeurs de r_A on aura les variations représentées sur la figure 1 :

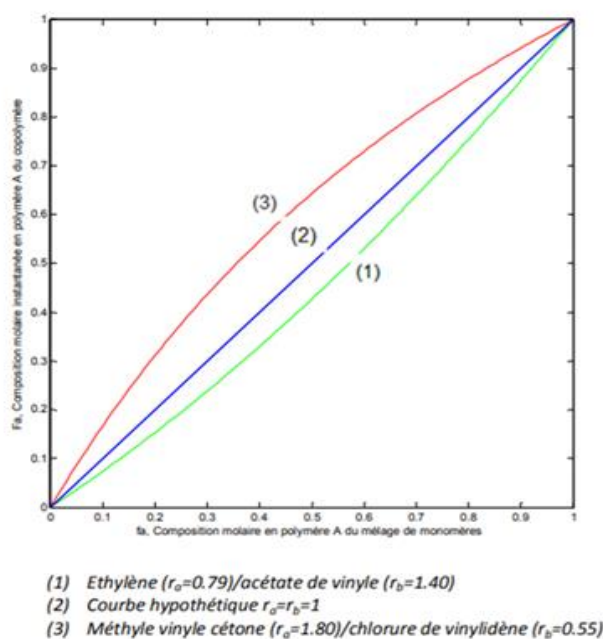


Figure 01 : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères.

On remarquera en particulier que lorsque $r_A = r_B = 1$, les deux monomères ont la même réactivité vis-à-vis des deux centres actifs et la composition du copolymère est identique à celle du mélange de monomères (c'est le cas par exemple de la copolymérisation ionique de l'isoprène et du butadiène par le système chlorure de diéthyle aluminium-diacétyl acétonate de cobalt). Au contraire lorsqu'un des monomères est plus réactif (r_A ou $r_B > 1$), le copolymère contiendra évidemment une plus grande proportion de ce monomère, mais la copolymérisation restera parfaitement statistique.

4.3.2. Copolymérisation alternée : $r_A, r_B = 0$

Lorsque les rapports de réactivité sont tous les deux nuls, c'est-à-dire lorsque chaque centre actif ne peut additionner que le monomère de l'autre type ($k_{AA} = k_{BB} = 0$), le copolymère ne sera plus statistique mais alterné.

L'équation de copolymérisation se réduit alors à :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 \quad (18)$$

$$\text{Et } F_A = 0.5 \quad (19)$$

Quel que soit la proportion des monomères dans le milieu réactionnel le copolymère aura la même structure alternée (c'est le cas par exemple de la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique avec le styrène ou l'acétate de vinyle).

4.3.3. Copolymérisation dans le cas général : $r_A, r_B < 1$

Lorsque le produit $r_A r_B$ est compris entre 0 et 1, le copolymère sera statistique avec une tendance à être alterné d'autant plus marquée que $r_A r_B$ sera petit.

Pour illustrer ces cas, considérons les différentes copolymérisations pour lesquelles $r_B = 0.5$ et r_A varie de 0 à 2 (figure 2) :

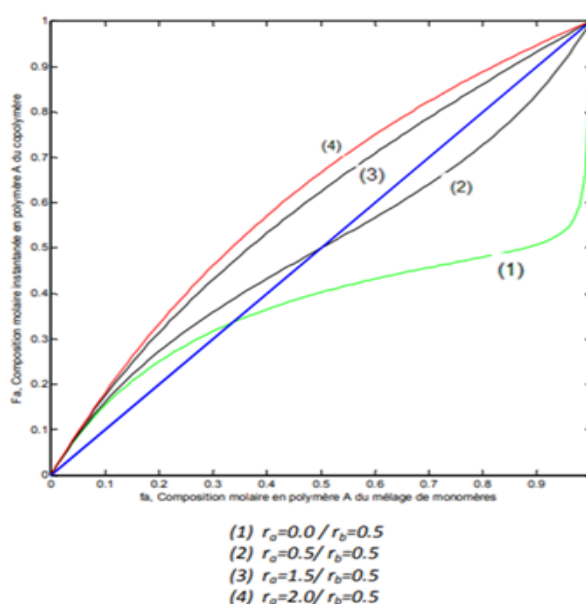


Figure 02 : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères avec des rapports de réactivité r_A variant de 0 à 2 et $r_B = 0.5$.

La courbe d'incorporation pour $r_A = 2.0$ est du type idéal précédent. Au contraire pour $r_A = 0$, elle est limitée par l'horizontale $F_A = 0.5$. Lorsque r_A est compris entre 0 et 2, les courbes correspondantes se trouvent entre les deux courbes limites (courbes (1) et (4)).

Nous avons deux points remarquables à retenir :

Lorsque r_A et r_B sont tous deux inférieurs à l'unité, la courbe d'incorporation coupe la diagonale ($F_A = f_A$). A l'intersection le copolymère qui se forme à la même composition que le mélange de monomères, d'où le nom de "copolymérisation azéotropique". Ce cas est important dans la pratique car il permet d'obtenir un copolymère formé de macromolécules homogènes en composition.

Lorsque r_A et r_B sont tous les deux voisins de 0, la courbe présente une partie presque horizontale.

4.3.4. Copolymérisation séquencée : $r_A > 1$ et $r_B > 1$

Si r_A et r_B sont tous deux supérieurs à 1, chaque monomère aura plus d'affinité pour son centre actif que pour celui de l'autre monomère. Le copolymère aura donc tendance à être formé de longues séquences A-A.....A-A et B-B.....B-B.

A la limite si r_A et r_B sont tous les deux très grands, il n'y aura plus formation d'un copolymère mais de deux homopolymères.

La copolymérisation séquencée ne se produit pas par amorçage radicalaire mais uniquement dans quelques cas de polymérisation ionique.

4.4. *Détermination expérimentale des rapports de réactivité :*

Dans les limites de validité de l'équation de composition (tant que le rapport $X_A = \frac{[A]}{[B]}$ est constant) et à partir des résultats expérimentaux relatifs à la composition du copolymère (n_A) et de la composition initiale en monomères (X_A), les rapports de réactivité peuvent être aisément déterminés par des méthodes se basant sur la linéarisation de l'équation de copolymérisation dont nous pouvons citer les trois principales :

4.4.1. Méthode de MAYO et LEWIS :

L'équation de copolymérisation est mise sous la forme d'une équation paramétrique linéaire :

$$r_B = r_A \frac{x_A^2}{n_A} - \left[\frac{n_A-1}{n_A} \right] X_A \quad (20)$$

Pour chaque composition (X_A et n_A données) va lui correspondre la droite $r_B = f(r_A)$; et r_A et r_B vont être solution de l'équation paramétrique (20).

Théoriquement cela correspondra à un point unique d'intersection de toutes les droites $r_B = f(r_A)$, en pratique cela correspondra à une zone d'intersection plus ou moins grande d'un maximum de droites, qui est une mesure de précision expérimentale (figure 3).

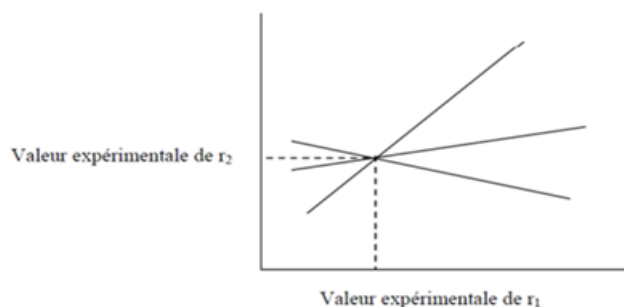


Figure 03 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de MAYO et LEWIS.

4.4.2. Méthode de FINEMAN et ROSS

L'équation de copolymérisation est réarrangée sous la forme :

$$\frac{n_A-1}{x_A} = r_A - r_B \frac{n_A}{x_A^2} \quad (21)$$

Le tracé du graphe $\frac{n_A-1}{x_A} = f\left(\frac{n_A}{x_A^2}\right)$ correspond alors à une droite d'ordonnée à l'origine r_A et de pente r_B (figure 4).

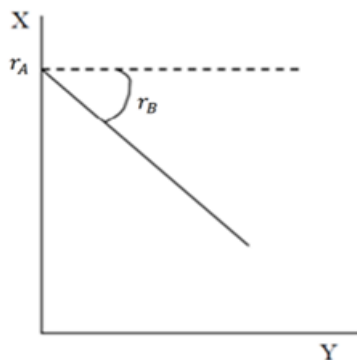


Figure 04 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de FINEMAN et ROSS.

4.4.3. Méthode de KELEN et TUDOS

L'équation de copolymérisation est réarrangée comme suit :

$$\frac{G}{a+F} = \frac{r_A+r_B}{a} \left[\frac{F}{a+F} \right] - \frac{r_B}{a} \quad (22)$$

Où

$$G = \frac{X_A(n_A-1)}{n_A} \quad ; \quad F = \frac{X_A^2}{n_A} \quad \text{et} \quad a = (F_{\max} \cdot F_{\min})^{1/2} > 0 \quad (23)$$

Le tracé du graphe $\frac{G}{a+F} = f\left(\frac{F}{a+F}\right)$ correspond à une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{r_B}{a}$ et de pente $\frac{r_A+r_B}{a}$ (figure 5).

Cette méthode est une amélioration de celle de FINEMAN et ROSS, elle donne un poids sensiblement équivalent à toutes les données expérimentales du fait de la normalisation du graphe dans lequel sont inscrits les points expérimentaux (utilisation de la constante arbitraire de normalisation a).

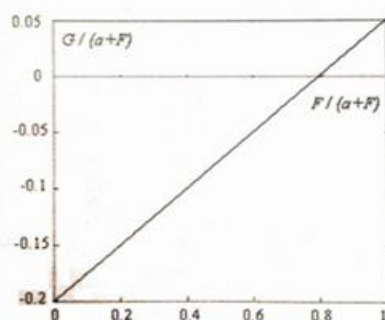


Figure 05 : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de KELEN et TUDOS.

4.5. Relation structure chimique-réactivité des monomères

Les rapports de réactivité des monomères sont des paramètres fondamentaux pour la composition et la structure des copolymères formés, nous avons alors essayé de mettre en évidence les facteurs structuraux influençant la réactivité des monomères.

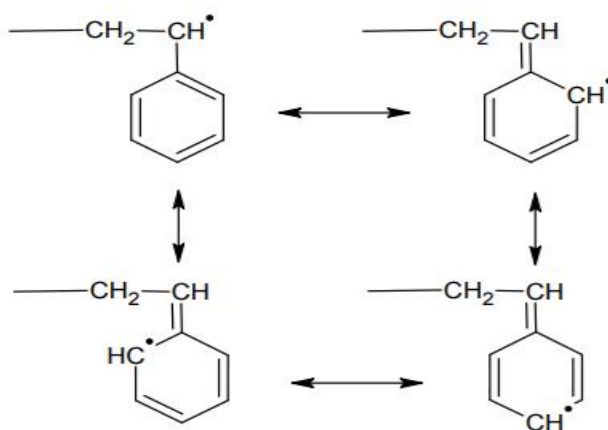
4.5.1. Influence de la résonance

Il est bien établi que l'effet de la résonance affecte grandement la réactivité des monomères et des radicaux correspondants.

Il a été montré que les substituants susceptibles d'introduire la délocalisation π dans un monomère vinylique, engendrent une stabilisation beaucoup plus élevée dans le radical produit que dans le monomère ; ainsi dans le cas du styrène.

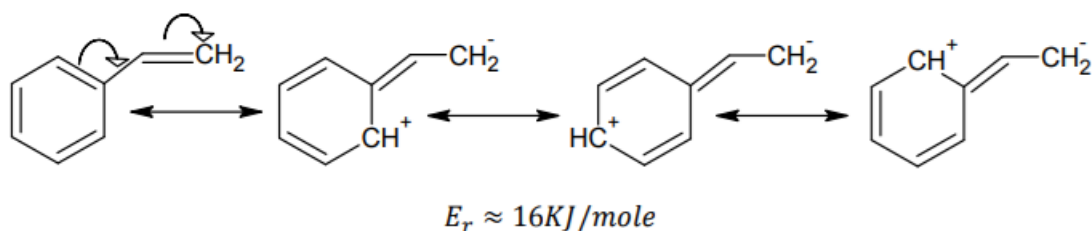
On a pour :

- Le radical styrène :



E_r = Energie de résonance (de stabilisation) $\approx 100\text{KJ/mole}$

- Le monomère styrène :



Il en résulte des effets opposés de la résonance sur la réactivité d'un monomère et de son radical, comme le montre clairement le diagramme énergétique (figure 6)

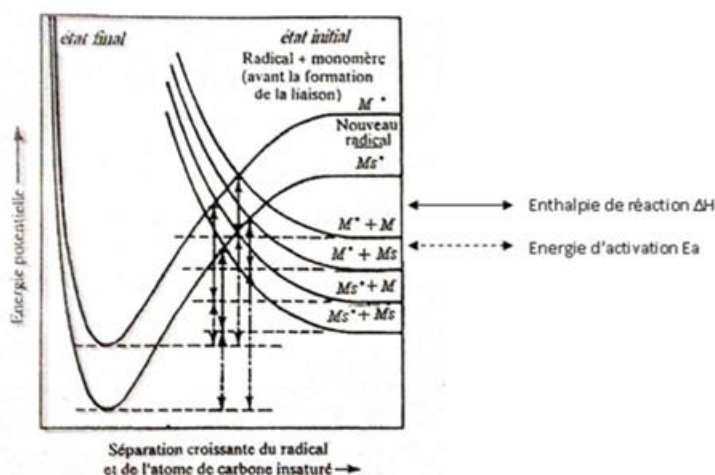
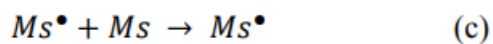
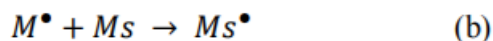
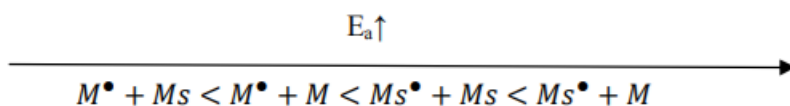


Figure 06 : Diagramme énergétique des réactions de propagation radicalaire. Radical + Monomère. D'après WALLING.

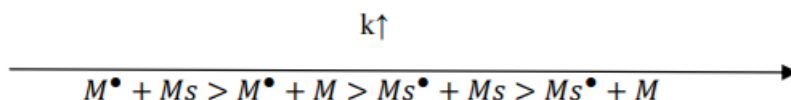
En considérant les quatre combinaisons de réactions possibles entre deux monomères et les deux radicaux correspondants :



Les entités stabilisées sont identifiées par l'indice s Ce diagramme énergétique nous montre que les énergies d'activation (E_a) des quatre réactions de propagations varient dans le sens:



Ce qui correspond à des constantes de vitesses variant en sens inverse :



On peut alors conclure : - Les systèmes de type monomère stabilisé sur un radical non stabilisé réagissent les plus rapidement (b).

- Les systèmes de type monomère non stabilisé sur un radical stabilisé réagissent les plus lentement (d). L'effet de la résonance sur la réactivité est plus important sur le radical que sur le monomère $M_S^{\bullet} + M_S (c) < M^{\bullet} + M (a)$ (entraînant une homopolymérisation plus facile des monomères non stabilisés que les monomères stabilisés. Toutes ces conclusions tirées à partir de ce diagramme énergétique sont largement corroborées par les résultats portant sur quelques monomères et reportés sur le tableau (1)

Tableau 01 : Constantes de vitesse de réaction (k_{as}) de quelques couple radical (a)-monomère (s).

Monomère (s)	Radical (a)				
	Butadiène	Styrène	Méthacrylate de méthyle	Acétate de vinyle	Chlorure de vinyle
1,3-Butadiène	100	280	2060	/	319000
Styrène	70	165	1130	230000	550000
Méthacrylate de méthyle	130	314	515	154000	110000
Acétate de vinyle	/	3.4	26	2300	6490
Chlorure de vinyle	11	9.7	52	10100	11000

Les couples de monomères de stabilité voisine copolymérisent facilement (Styrène/Butadiène, Acétate de vinyle/ Chlorure de vinyle).

Par contre les couples de monomères de stabilité différente sont difficiles à copolymériser (Styrène/ Acétate de vinyle).

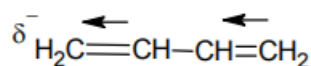
4.5.2. Influence de la polarité

LEWIS et ses collaborateurs ont constaté que la tendance des couples de monomères vinyliques à s'alterner est due aux effets polaires entre les Co-monomères, cette constatation a été confirmée par PRICE qui a montré que les couples de monomères pourvus de pouvoirs polaires antagonistes se copolymérisent facilement.

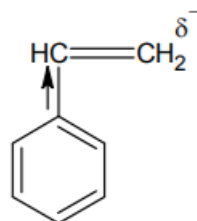
Nous avons vu que plus le produit $r_A \cdot r_B \rightarrow 0$, plus le copolymère avait tendance à être alterné. MAYO et WALLING ont alors établi un classement de quelques monomères dans un ordre tel que le produit $r_A \cdot r_B$ soit d'autant plus faible que les monomères seront éloignés l'un de l'autre tableau (I-2).

On constate que sont classées en tête de classement les monomères ayant un pouvoir de donneur d'électrons, c'est-à-dire portant un substituant électropositif : Exemple :

1,3 Butadiène



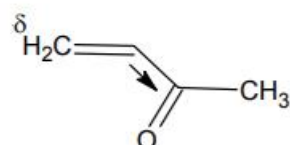
Styrène



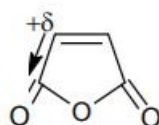
Contrairement les monomères classés en dernier portent des substituants électro-attractifs qui polarisent positivement la double liaison :

Exemple :

Méthyl vinyl cétone

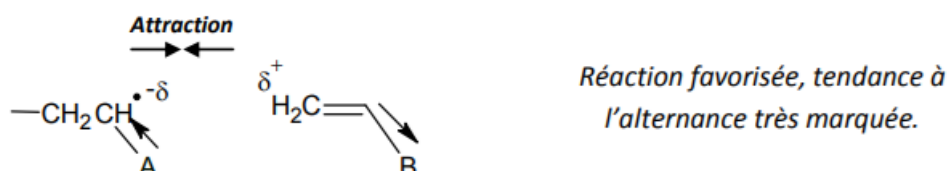


Anhydride maléïque



Cette classification est cohérente puisqu'un radical portant par exemple un groupe électro-répulsif réagira facilement avec un monomère dont la double liaison est polarisée positivement et réciproquement.

Les valeurs de $r_A \cdot r_B$ seront donc faibles, le produit $r_A \cdot r_B$ sera proche de zéro, et le copolymère sera donc alterné.



On peut citer le cas typique de la copolymérisation très aisée de l'anhydride maléique avec le styrène et donnant pratiquement un copolymère quasi-alterné, alors qu'il ne s'homopolymérise pas.

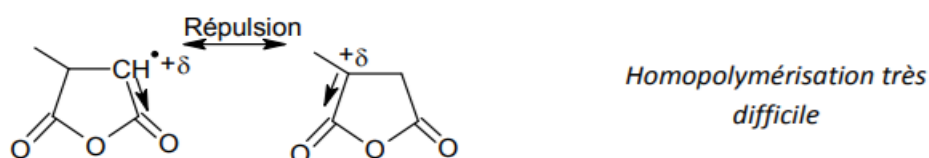
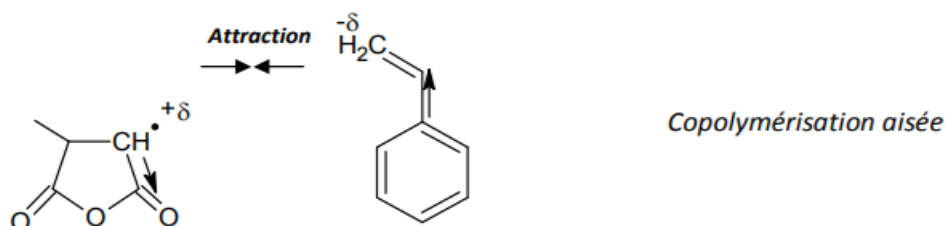


Tableau 02 : Classement de quelques monomères en fonction de la valeur $r_A \cdot r_B$.

Styrène			
0.107	Phényle		
	Acétylène		
0.150	0.169	Acrylate de méthyle	
0.238	0.300	0.860	Méthacrylate de méthyle
0.244	Acrylate 2,éthyle hexyle		

4.5.3. Influence des conditions opératoires de la copolymérisation

Les rapports de réactivités r_A d'un monomère A étant par définition un rapport entre deux constantes de vitesses de propagation, sa variation avec la température dépendra de la différence entre les énergies d'activation des deux réactions de propagation.

$$r_A = \frac{k_{aa}}{k_{ab}} = \frac{A_{aa}}{A_{ab}} e^{\left(\frac{E_{ab}-E_{aa}}{RT}\right)} \quad (24)$$

Où

E_{aa} et A_{aa} ; représentent respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction d'addition du monomère A sur son propre radical A^* .

E_{ab} et A_{ab} ; représentent respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction d'addition du monomère B sur son propre radical A^* .

En réaction de propagation radicalaire ces énergies d'activation sont faibles (inférieures à 10KJ/mole), l'influence de la température sur les rapports de réactivités sera faible et d'autant plus que la différence de température sera petite comme le montre le tableau (3)

Tableau 03 : Influence de la température sur les rapports de réactivité.

Styrène/1,3 butadiène			Styrène/Méthacrylate de méthyle		
$r(5^\circ)$	0.64	1.40	$r(60^\circ)$	0.52	0.46
$r(45^\circ)$	0.64	1.80	$r(131^\circ)$	0.53	0.54

Concernant la pression, son influence est pratiquement insignifiante pour les faibles variations de pression, elles deviennent notables aux fortes variations et l'élévation de pression tend à faire perdre à chacun des centres actifs sa sélectivité, la polymérisation se rapproche du cas idéal ($r_A \cdot r_B = 1$) (tableau 4)

Tableau 04 : Influence de la pression sur les rapports de réactivité.

P(atm)	r_A (méthacrylate de méthyle)	r_B (acrylonitrile)	$r_A \cdot r_B$
1	1.34	0.12	0.16
100	1.46	0.37	0.54
1000	2.01	0.45	0.91

Dans la pratique les polymérisations radicalaires à amorçage chimique (peroxydes et dérivés azoïques) sont effectuées à des températures variant de 40°C à 100°C et à des pressions de un à quelques bars.

5. Conclusion :

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 Co-monomères.

Le polystyrène, par exemple, est un plastique cassant, peu résistant aux chocs et aux solvants, sa copolymérisation avec l'acrylonitrile accroît sa résistance aux chocs et aux solvants ainsi que son imperméabilité aux gaz et alors que sa copolymérisation avec le butadiène diminue sa rigidité et donne un matériau qui se rapproche d'un élastomère. De même l'éthylène est copolymérisé avec l'acétate de vinyle ou un acrylate pour donner un produit plus flexible que le polyéthylène. Les copolymères l'associant au propylène sont de véritables élastomères.

Comme pour la polymérisation en chaîne, on distinguera la copolymérisation radicalaire, amorcée par la création de radicaux libres dans les monomères, et la copolymérisation ionique dans laquelle l'espèce activée est un ion (carbanion ou carbocation lorsque le monomère est une oléfine). Nous traiterons dans ce chapitre le cas de la copolymérisation radicalaire qui est le procédé le plus utilisé industriellement et en particulier la réaction de copolymérisation statistique.

Bibliographie

Bibliographie

- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2001). *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science*. John Wiley & Sons.
- D. Braun et al., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer, 4th Ed., 2005.
- Hamley, I. W. (2005). *Block copolymers in solution: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Harper, C. A., & Petrie, E. M. (2003). *Plastics materials and processes: a concise encyclopedia*. John Wiley & Sons.
- Huh, K. M. (2003). Synthetic Methods in Step-Growth Polymers: Martin E. Rogers and Timothy E. Long, Eds. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. www.wiley.com. 2003. 605 pp. \$129.95. *Pharmaceutical Research*, 20(12), 2047.
- Krawczak, P., Villoutreix, G., Agassant, J. F., Binetruy, C., & Lacrampe, M. F. (2003). Plastiques et composites-Avant-propos. *Techniques de l'Ingénieur*, I(AM15), AM15-pages.
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
- Stevens, M. P. (1999). *Polymer chemistry: an introduction*. (No Title).
- Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2013). *Principles of polymer processing*. John Wiley & Sons.
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to polymers*. CRC press.