

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE
MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES



Polycopié de Cours Chimie macromoléculaire

Présenté par :

Bekhemmas Kheira

**Ce cours est destiné aux étudiants de troisième année licence
chimie Fondamentale/ SM**

Algérie
2026

Contenus pédagogiques

3ème Année Chimie Fondamentale

Semestre 1

Unité d'Enseignement découverte

Programme de Chimie macromoléculaire cours / semaine :

Chapitre 1 : Nomenclature et la classification de macromolécules :

- Structure des monomères et des polymères.
- Homochaines, hétérochaînes, polymères.
- Masse moléculaires de polymères.
- Comportement physico-chimique de macromolécules, géométrie.

Chapitre 2 : Polymérisation en chaîne :

- Polymérisation radicalaire.
- Polymérisation ionique :
- Polymérisation de polyènes.

Chapitre 3 : Polycondensation :

- Equilibre de la réaction de polycondensation et de la masse moléculaire.
- Dégradation lors de polycondensation.
- Méthodes de polycondensation.

Chapitre 4 : L'état physique des polymères.

- Transition de macromolécules d'un état à un autre : Vitreux, visqueux, cristallin.

Chapitre 5 : Transformations chimiques des polymères :

- Caractères spécifiques des réactions de macromolécules.
- Réactions des groupes fonctionnels de polymères.
- Dégradation des polymères.

Avant Propos

La chimie macromoléculaire occupe une place essentielle dans l'enseignement de la chimie, car elle permet d'aborder l'étude des polymères, matériaux omniprésents dans la vie quotidienne et dans de nombreux domaines technologiques. Les macromolécules sont des édifices de grande taille résultant de l'enchaînement répété d'unités structurales appelées monomères. Elles peuvent être naturelles, telles que la cellulose, l'amidon et les protéines, ou synthétiques comme le polyéthylène, le polystyrène et le nylon.

Ce polycopié a pour objectif d'introduire les concepts fondamentaux de la chimie des polymères. Il traite notamment de la structure des chaînes macromoléculaires, des mécanismes de polymérisation (polyaddition et polycondensation), ainsi que des notions de masse molaire moyenne et de degré de polymérisation. Une attention particulière est portée à la relation entre la structure moléculaire et les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères.

Ce support pédagogique constitue un complément au cours magistral. Il vise à aider l'étudiant à organiser ses connaissances, à préparer les travaux dirigés et à faciliter la compréhension des travaux pratiques. L'étudiant est invité à approfondir les notions abordées par un travail personnel régulier. Nous espérons que ce document contribuera à fournir à l'étudiant les bases nécessaires pour la compréhension et l'étude des matériaux polymères, ainsi que pour leurs applications dans les domaines industriels, environnemental et biomédical.

Le cours présenté dans ce polycopié de cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement dispensé aux étudiants de la troisième année Licence Chimie fondamentale, Sciences de la Matière (SM) à l'université Mustapha Stambouli de Mascara. Il s'agit d'un cours de « Chimie macromoléculaire

Résumé

La chimie macromoléculaire étudie les polymères, qui sont des macromolécules formées par la répétition d'unités de base appelées monomères. Les polymères peuvent être d'origine naturelle (cellulose, amidon, protéines, chitine) ou synthétique (polyéthylène, PVC, polystyrène, nylon).

La formation des polymères s'effectue principalement par deux types de réactions : la polymérisation par polyaddition et la polymérisation par polycondensation. Ces réactions conduisent à des chaînes macromoléculaires dont la taille est caractérisée par la masse molaire moyenne et le degré de polymérisation.

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères dépendent fortement de leur structure : nature chimique du monomère, longueur de chaîne, organisation spatiale (linéaire, ramifiée ou réticulée) et interactions intermoléculaires. Ainsi, la structure macromoléculaire détermine la rigidité, l'élasticité, la solubilité et le comportement thermique des matériaux polymères.

L'étude des polymères présente un intérêt majeur en raison de leurs nombreuses applications dans les domaines industriel, médical, environnemental et des biomatériaux.

Mots-clés :

Polymère, macromolécule, polymérisation, structures, types des polymères, transitions des polymères.

Table des matières

Avant Propos	Error! Bookmark not defined.
Résumé	ii
Introduction.....	1
Chapitre 1	Nomenclature et la classification de macromolécules..... 2
1.1	Structure des monomères et des polymères..... 2
1.2	Homochaines, hétérochaînes, polymères..... 6
1.3	Masse moléculaires de polymères..... 12
1.4	Comportement physico-chimique de macromolécules, géométrie..... 15
Chapitre 2	Polymérisation en chaîne..... 1 Error! Bookmark not defined.
2.1	Polymérisation radicalaire 19
2.2	Polymérisation ionique 21
2.3	Polymérisation de polyènes 24
Chapitre 3	Polycondensation..... 25
3.1	Equilibre de la réaction de polycondensation et de la masse moléculaire 26
3.2	Dégradation lors de polycondensation. 27
3.3	Méthodes de polycondensation. 27
Chapitre 4	L'état physique des polymères.....29
4.1	Transition de macromolécules d'un état à un autre : Vitreux, visqueux, cristallin. 29
Chapitre 5	Transformations chimiques des polymères..... 33
5.1	Caractères spécifiques des réactions de macromolécules. 34
5.2	Réactions des groupes fonctionnels de polymères 34
5.3	Dégradation des polymères. 34
Références	36

Introduction

Depuis l'aube de la civilisation, l'homme a utilisé des polymères naturels comme matière à partir de laquelle il pourrait produire des armes, des outils, des vêtements, et un abri. Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été par des certaines de polymères synthétiques, communément connu sous le nom de plastique.

Les polymères, ces dernières années, ont trouvé une utilisation dans une variété d'application. Certains sont utilisés dans des applications dentaires et médicales. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre, ils ont un usage intensif comme matériaux d'emballage. En termes d'application mécanique, dans certains systèmes, les roulements, les pignons, les joints sont faits de plastique. En remplacement des métaux, ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides.

Chapitre 1 Nomenclature et la classification de macromolécules

Le terme PLASTIQUES désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules (ou de polymères) caractérisées par la répétition, un très grand nombre de fois, du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et thermomécaniques du produit fini (après sa mise en oeuvre).

Compte tenu de la grande variété de plastiques utilisés dans les domaines de plus en plus vastes, il nous paraît utile:

- de présenter les règles d'établissement systématique des noms chimiques permettant d'identifier de façon univoque les principaux polymères commercialisés;
- de classer ces derniers par "familles chimiques" de polymères dont la structure, donc les propriétés, sont voisines;
- de donner les formules chimiques correspondant à chacun d'entre eux.

1. 1. Structure des monomères et des polymères.

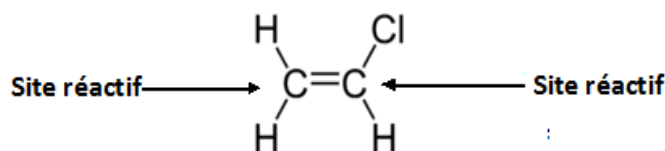
1.1.1. Monomères

Le mot monomère vient du grec monos, un seul ou une seule, et meros, partie. Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.

1.1.1.1. Fonctionnalité

Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de participer à la réaction de polymérisation. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites réactifs (ou sites actifs) capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère. La fonctionnalité d'un monomère est égale au nombre de sites réactifs que comporte chacune de ses molécules.

- Si la fonctionnalité des monomères est égale à deux, on parle de monomères bifonctionnels. La polymérisation fournit des polymères linéaires (monodimensionnels) ou cycliques (macrocycles). Exemple : les molécules insaturées comportant une double liaison comme la molécule de chlorure de vinyle (nom systématique : chloroéthène) possède deux sites réactifs :



La double liaison peut s'ouvrir pour former deux liaisons carbone-carbone simples avec deux autres molécules de chloroéthène, ce qui conduit à la formation d'une molécule de poly(chlorure de vinyle).

- Si la fonctionnalité moyenne des monomères est supérieure à deux, on parle de monomères pluri-fonctionnels. Les macromolécules formées contiendront des points de branchement (nœuds) et formeront des polymères ramifiés et au-delà d'un taux de conversion critique de la réaction de polymérisation, il se formera des polymères réticulés(tridimensionnels).

Exemple : les molécules insaturées comportant une triple liaison ont une fonctionnalité égale à quatre.

1.1.1.2. Classification

Selon leur origine, les monomères peuvent être synthétiques ou naturels. Les principaux monomères naturels sont :

- les acides aminés qui forment les protides (peptides et protéines) ;
- les oses (monosaccharides) qui forment les osides ;
- les nucléotides qui forment les oligonucléotides et les polynucléotides comme les acides nucléiques ADN et ARN ;
- les isoprènes qui forment les terpènes et les polyisoprènes comme le cis-1,4-polyisoprène (caoutchouc naturel) et le trans-1,4-polyisoprène (gutta-percha, balata).

Selon leur composition, les monomères peuvent être :

- organiques : cas le plus fréquent ;
- inorganiques-organiques: tétraéthoxysilane ;
- inorganiques : dioxyde de carbone, dioxyde de soufre.

Selon leur état physique, les monomères peuvent se présenter à température ambiante et pression atmosphérique à l'état :

- solide - poudre ;
- liquide : dans ce cas le monomère (exemple : le styrène) peut servir à diluer une résine polyester pour la rendre liquide (présente de 5 à 50 % en masse) pour faciliter le laminage de matériel composite ;
- gazeux : éthylène, chlorure de vinyle (VCM), propène, dioxyde de carbone, dioxyde de soufre.

1.1.2. Polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec «meros» qui signifie «partie»).

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

1.1.2.1. Noms génériques des familles de polymères

Ils sont généralement constitués par le préfixe poly suivi du nom chimique du **groupement fonctionnel** caractérisant:

- soit tous les **polymères** appartenant à la famille considérée
par exemple: polyamides, polyesters, polyuréthanes...
- soit tous les **monomères** de départ conduisant à la famille considérée:
par exemple: polyvinylique, polyoléfines...

dans ce cas, la fonction chimique ainsi désignée est celle ayant réagi lors de la polymérisation et on ne la retrouve évidemment plus dans la formule chimique du polymère obtenu.

Exceptions. Certains noms génériques consacrés par l'usage ne contiennent pas le préfix poly. Ce sont en général des adjectifs précédés du mot résines, de plus en plus employés de nos jours comme substantifs. Exemples: cellulosiques, acryliques, époxydes, phénoplastes, aminoplastes, silicones...

1.1.2.2. Nomenclature

L'IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry), suivi par les différents organismes de normalisation à l'échelon national (AFNOR) et international (ISO), a adopté pour les plastiques une nomenclature reflétant **la nature chimique**:

- soit du monomère de départ dans le cas d'une polymérisation simple,
- soit du motif unitaire constitutif du polymère, lorsque ce dernier résulte de la polycondensation de deux produits de base distincts.

a) **Homopolymère**

Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe **poly** suivi du nom chimique:

- soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une polymérisation simple
exemples: polyéthylènes, poly (chlorure de vinyle);
- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères.
exemples: poly (phénylène éther) ou PPE
poly (hexaméthylène adipamide) ou PA 6-6.

La norme ISO 472 (1988) Plastiques. Vocabulaire préconise l'utilisation des **parenthèses** lorsque le nom chimique placé après le préfixe poly est composé de plus d'un mot. Cependant ces parenthèses sont fréquemment omises dans les textes relatifs à la plasturgie et dans les documents techniques et commerciaux courants.

Exceptions: certains noms de polymères ne commencent pas par poly, en particulier:

- tous les polymères cellulosiques,
- toutes les résines à base de formaldéhyde (formol): phénoplastes et aminoplastes.

b) Copolymères

les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique.

exemples: poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) ou ABS

Remarque. On rencontre souvent dans la littérature technique et technico-commerciale les noms des polymères sans les parenthèses ci-dessus, ou sans les barres obliques indiquant qu'il s'agit de copolymères.

De même, certaines appellations consacrées par l'usage telles que acéto-chlorure de polyvinyle pour poly (chlorure de vinyle/ acétate de vinyle) sont appelées à disparaître avec l'application de la nomenclature adoptée par l'IUPAC et ISO.

Remarque: voir la définition des homopolymères et copolymères dans la partie suivante

1.1.2. 3. Abréviations normalisées

Des abréviations normalisées ont été indiquées à côté des noms chimiques des polymères correspondants dans les paragraphes 3 et 4, car certaines d'entre elles sont de plus en plus utilisées dans le langage parlé et dans les écrits techniques, à la place du nom chimique plus long et plus compliqué. Ainsi, PE, PP et PS tendent à remplacer respectivement polyéthylène, polypropylène et polystyrène. De même, on rencontre de plus en plus souvent PET, PBT, PTFE et surtout PVC. Cette tendance est encore plus marquée en ce qui concerne les copolymères: ABS, SAN, FEP, PEBA, etc.

Notons au passage qu'il ne faudra pas s'étonner si l'ordre des lettres retenu pour ces abréviations ne correspond pas à celui qui laisse prévoir la terminologie française. C'est en effet la désignation anglosaxonne qui a servi de base pour l'établissement des symboles normalisés au niveau international

Exemples:

PVC (et non pas PCV) pour poly (chlorure de vinyle)

PVAC (et non pas PACV) pour poly (acétate de vinyle)

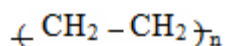
Il existe par ailleurs quelques abréviations **non normalisées** (par exemple EVOH, EVA, PPO) qui sont à l'origine la désignation donnée par un producteur à son produit

1.1.2.4. Remarques concernant la nomenclature

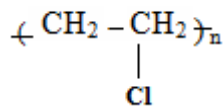
Les noms courants des polymères sont de fait établis à partir de l'une ou de l'autre des nomenclatures suivantes:

- la nomenclature **fondée sur le processus de formation du polymère** qui mentionne le nom du monomère, précédé du préfixe poly non suivi de parenthèses (sauf si le nom du monomère est constitué de plusieurs mots).

 **Exemple 1:** polyéthylène



 **Exemple 2:** poly (chlorure de vinyle)

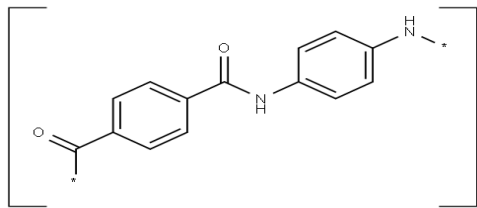


- la nomenclature **fondée sur la structure du polymère**, qui mentionne le **nom chimique de son motif constitutif** (c'est-à-dire la plus petite unité chimique dont la répétition décrit le polymère régulier), précédé du préfix **poly suivi de parenthèses**.

🌸 **Exemple 3:** poly (méthylène)

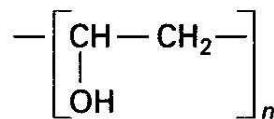
(il s'agit du même polymère que celui déjà nommé dans l'exemple 1)

🌸 **Exemple 4:** poly (paraphénylène téréphtalamide)



plus connu sous le nom de "polymère aramide" (kevlar de DuPont ou Twaron d'Akzo)

🌸 **Exemple 5:** poly (hydroxyéthylène)



1.2. Homochaines, hétérochaînes, polymères

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 type de polymérisation, comme base de la classification.

🌸 **Classification selon l'origine:** Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- des polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique** d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- des polymères synthétiques**: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

🌸 **Classification selon l'architecture:** Selon Tomalia, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

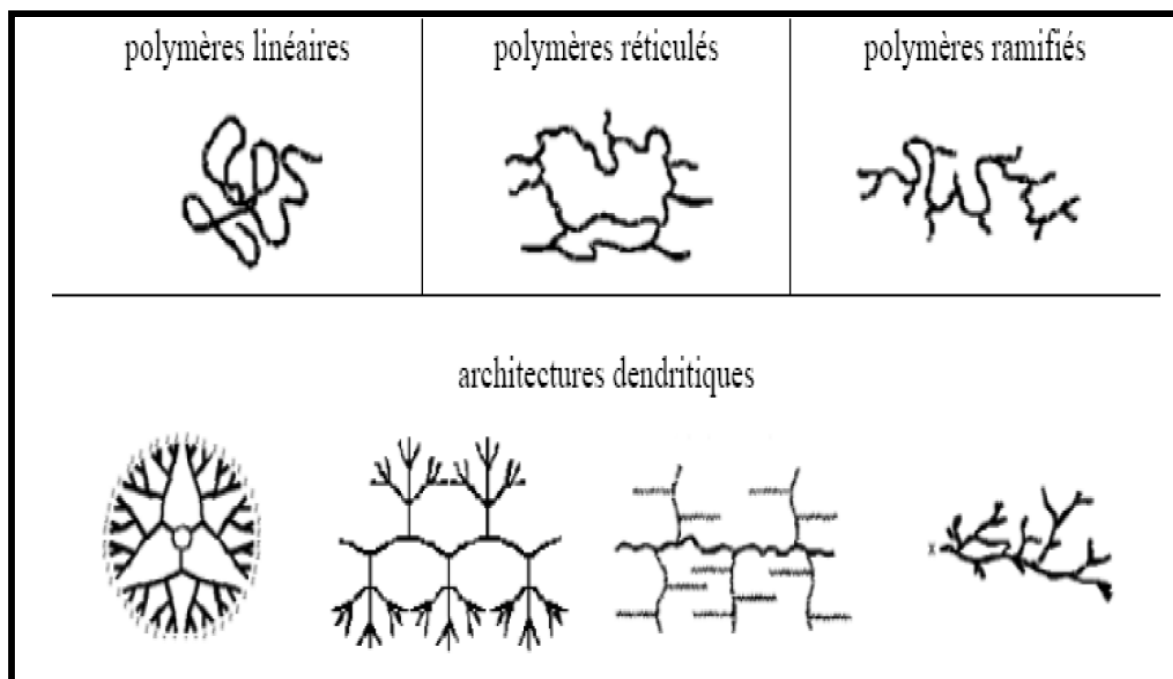


Figure I- 1: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

- **Les polymères d'architecture linéaire :** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement difonctionnels).

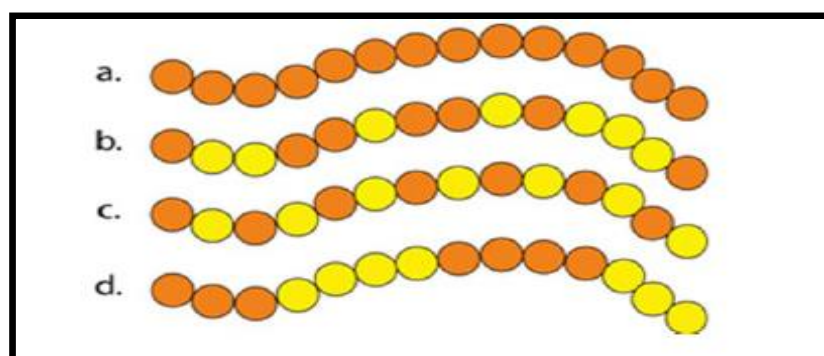


Figure I.2 : polymères linéaires

- **Les architectures ramifiées:** découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.
L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille

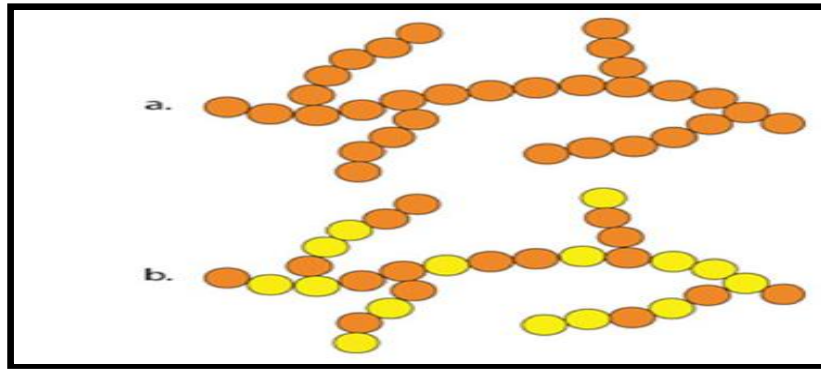


Fig. I.3. Structure de Polymère ramifié

- **les polymères réticulés** ou « crosslinked polymers ». 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.

-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.

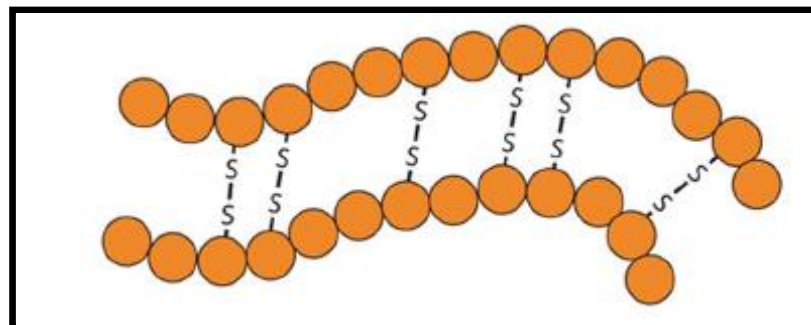


Figure I.4 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

🌈 Classification selon la structure chimique:

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

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

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

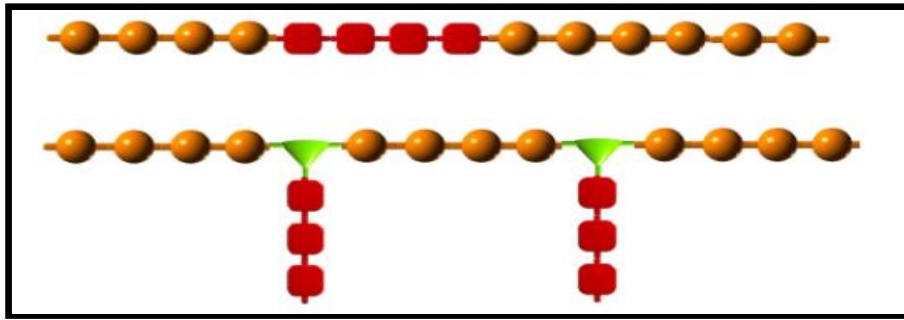


Fig. I.5 Structure de Copolymères

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

a-Les thermoplastiques: ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, 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.

b-Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. 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.

c-Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

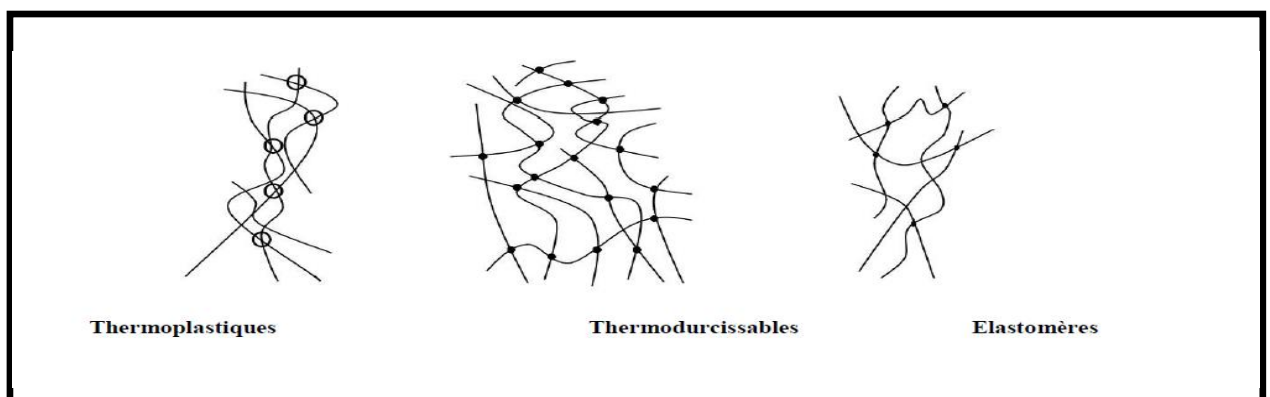


Fig. I-6 : Les principaux groupes de polymères

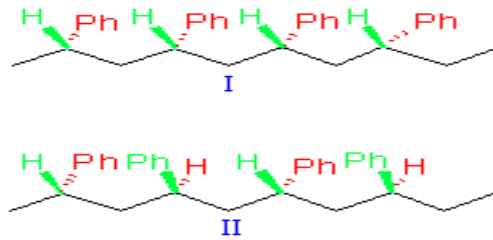
1.1.4. Structures des polymères

Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux :

- Structure primaire.
- Structure secondaire.
- Structure tertiaire.

a) Structure primaire.

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères. Ainsi du point de vue stéréoisomérique, le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ va avoir plusieurs formes :



Le cas I est un isomère isotactique et le cas II est le cas syndiotactique. Quand il n'y a aucun ordre dans le polymère, on parle d'isomère atactique.

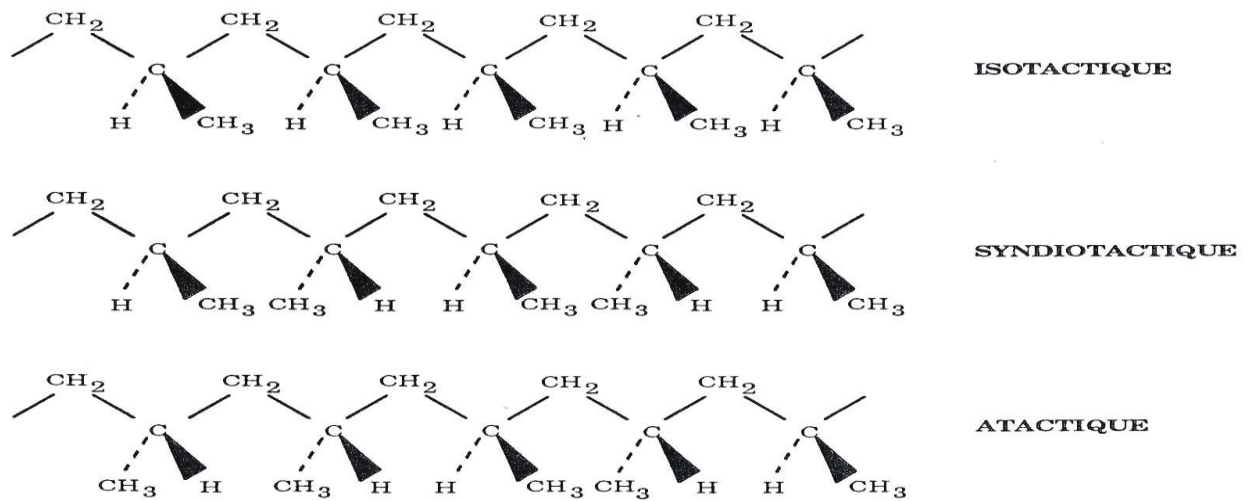


Figure I.7 : Configurations du polypropylène

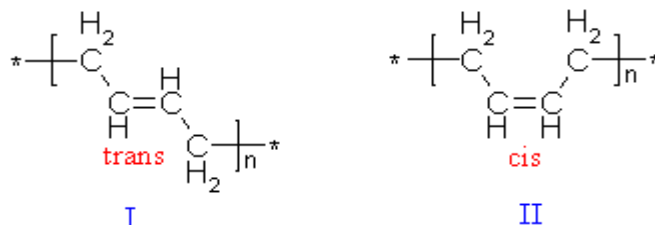
L'existence de plusieurs formes stéréoisomériques va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréoisomères.

Ainsi si on a un enchaînement covalent de monomères **St** et **Bu**, le polymère obtenu aura une structure primaire de type : *St-Bu-Bu-Bu-St-St-Bu-St*.

Exemple avec le butadiène :

Le butadiène de formule $\text{C}_1\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}-\text{C}_3\text{H}=\text{C}_4\text{H}_2$.

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



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

b) Structure secondaire.

C'est la conformation d'une chaîne isolée. Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique.



La pelote statistique est sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant, la distance entre les deux extrémités étant $\langle r^2 \rangle$. Sous forme solide, on retrouve la chaîne sous deux formes.

- La chaîne garde son organisation en pelote et le solide obtenu est amorphe.
- La chaîne s'organise du fait d'interactions particulières (liaisons H, interactions polaires).

Ainsi, quand on a une chaîne d'hydrocarbures saturés du type polyéthylène, il y a peu d'interactions. Pour d'autres chaînes du type $\text{HC}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$ (acrylonitrile), le groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ a un grand moment dipolaire, ce qui va organiser la molécule de polymère en forme d'hélice.



C) structure tertiaire

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau.

Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau **amorphe** est un verre et l'on dit alors que le polymère est à **l'état vitreux**.

Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur.



Les zones organisées baignent dans des zones amorphes.

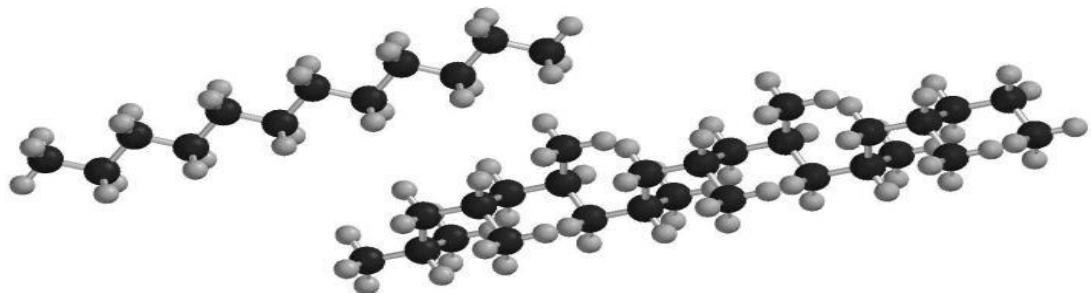


Figure I.7.: Conformations globales régulières : zigzag planaire (en haut à gauche, polyéthylène PE) ou hélice (en bas à droite, polypropylène PP)

1.3. Masse moléculaires de polymères

Les substances macromoléculaires présentent, à de rares exceptions près, une hétérogénéité considérable de taille et de masse. On n'est plus en présence d'espèces moléculaires bien définies comme en chimie classique, mais de macromolécules qui se distinguent par leur **degré de polymérisation**, nombre de motifs élémentaires enchaînés entre eux. L'échantillon de polymère est **polymoléculaire**. Dans le cas le plus simple d'un homopolymère synthétique linéaire ou ramifié, la diversité de taille des macromolécules s'explique par le comportement cinétique de la réaction de polymérisation et, en particulier, par l'importance des réactions de transfert de chaîne, de terminaison, de greffage, et éventuellement de dégradation. Si la réaction de polymérisation conduit à un réseau tridimensionnel (réticulation), le concept de degré de polymérisation et de masse molaire devient indéfini.

Cette **polymolécularité** intervient en partie dans les différences de propriétés physiques et mécaniques observables sur des échantillons de la même substance macromoléculaire, mais préparés différemment. La caractérisation d'un échantillon polymère nécessite donc, outre la connaissance des valeurs moyennes du degré de polymérisation et de la masse molaire, l'évaluation de l'homogénéité de la substance considérée, c'est-à-dire la détermination de la courbe de distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives.

1.3.1. Masses molaires moyennes et distribution:

1.3.1.1. Définition des grandeurs moyennes

a) Masse Moyenne en nombre

La **masse molaire M d'une macromolécule** est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP

$$M = M_0 DP$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son **degré de polymérisation moyen en nombre** $\overline{DP}_n$, égal au rapport du nombre de motifs élémentaire au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe i espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par:

- son degré de polymérisation DP_i ,
- sa masse molaire $M_0 DP_i$,
- le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

Le **degré de polymérisation moyen en nombre** est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce i :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs } i}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

La **masse molaire moyenne en nombre** est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i se déduit du $\overline{DP}_n$ par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

b) Moyenne en poids

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre N_i , mais au poids p_i de l'espèce i . Le degré de polymérisation moyen en poids $\overline{DP}_w$ se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce i , affectés d'un coefficient égal de polymérisation de chaque espèce i au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i p_i DP_i}{\sum_i p_i}$$

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du $\overline{DP}_w$ par :

$$\overline{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i M_i \left(\frac{p_i}{\sum_i p_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Moyenne en $z, z+1 \dots$

On peut également définir des moyennes d'ordre supérieur appelées masse molaire moyenne en $z, z+1 \dots \overline{M}_z, \overline{M}_{z+1} \dots$:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{ou} \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad \text{ou} \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2}$$

I.3.2. Polymolécularité et courbes de distribution des masses

I.3.2.1. Polymolécularité

Les masses molaires moyennes définies au paragraphe 1.1, égales dans le cas d'une substance isomoléculaire, s'écartent d'autant plus que l'hétérogénéité du polymère est grande tout en restant dans l'ordre suivant :

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

La valeur de $\overline{M}_n$ est très influencée par les faibles masses M_i tandis que $\overline{M}_w$ et, à fortiori $\overline{M}_z$ et $\overline{M}_{z+1}$ sont dépendantes de la quantité relative de fortes masses M_i . On évalue l'hétérogénéité du polymère par l'indice de polymolécularité I_p , rapport de deux valeurs moyennes,

$$\text{le plus courant : } I_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n},$$

$$\text{mais aussi : } I_w = \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}$$

Ces indices, égaux à l'unité pour un polymère théorique isomoléculaire, varient de 1,01 pour des polymères de distribution très étroite (polymérisation anionique vivante) à 2 pour des polymères classiques (polymérisation cationique et radicalaire, polycondensation) et jusqu'à 30 ou 50 pour les polymères dont la polymérisation a lieu avec beaucoup de réactions de transfert.

I.3.2.2. Courbes de distribution des masses

En fait, les masses molaires moyennes sont simplement les différents moments mathématiques de la fonction de distribution des masses molaires. On peut définir deux fonctions de distribution, numérale et pondérale, si l'on porte en fonction de la masse de l'espèce i :

- la fraction en nombre $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$ (distribution numérale)

- la fraction en poids $w_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i}$ (distribution pondérale), la plus utilisé.

Il existe deux façons de représenter la fonction de distribution :

- la distribution différentielle $w_i = f(M_i)$ représentée sur la figure 1,

- la distribution intégrale $w_i = \int_0^{M_i} w_i dM_i$ avec

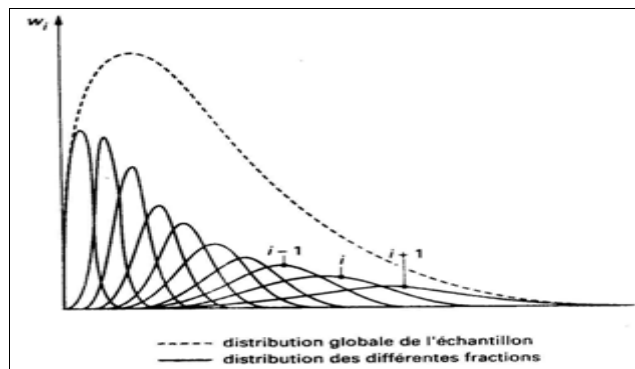


Figure I.8: Courbes de distribution pondérale

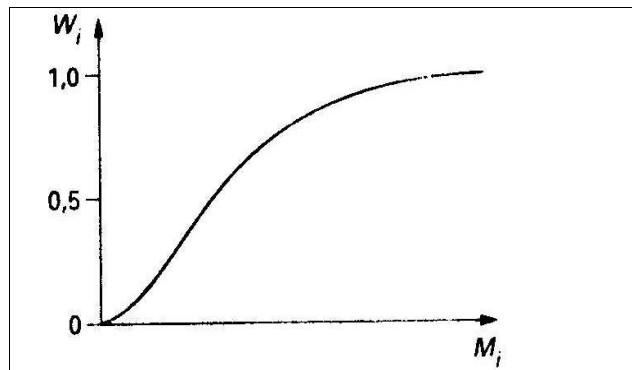


Figure I.9.: Courbe intégrale de distribution pondérale

En pratique, les espèces i obtenues par fractionnement sont elles-mêmes polymoléculaires et la représentation de la distribution (figure 1) n'est qu'approximative.

La méthode qui consiste à séparer l'échantillon en plusieurs fractions étroites et à en mesurer les masses molaires, par les méthodes traditionnelles, est longue et fastidieuse. On préfère maintenant utiliser la technique de **chromatographie par perméation de gel**, beaucoup plus rapide, qui permet de déterminer directement la courbe expérimentale de distribution. Dans ce cas, comme cela sera expliqué plus loin, on utilise encore un autre type de représentation de la fonction de distribution, cette fois sur une échelle logarithmique.

1.4. Comportement physico-chimique de macromolécules, géométrie:

1.4.1. Comportement physico-chimique de macromolécules:

Le comportement physico-chimique des polymères dépend de plusieurs facteurs, notamment la structure chimique de la chaîne macromoléculaire, la masse molaire, le degré de cristallinité, ainsi que les interactions intermoléculaires. Ces paramètres influencent directement leurs propriétés physiques telles que les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques, ainsi que leur stabilité chimique.

L'étude du comportement physico-chimique des polymères est essentielle pour comprendre leurs performances et leurs domaines d'application dans de nombreux secteurs tels que l'industrie, la médecine, l'emballage et les matériaux composites.

1) Comportement en solution

Lorsqu'un polymère est dissous, son comportement dépend de la qualité du solvant:

- **Bon solvant:** la chaîne est étendue
- **Mauvais solvant:** la chaîne se replie (pelote).

Conséquences:

variation de la viscosité ; modification de la taille de la macromolécule

2) Interaction polymère-solvant

Les interactions déterminent la stabilité de la solution:

- Forces de Van der Waals
- Liaisons hydrogène
- Interactions dipolaires

 **Si les interactions polymère-solvant sont supérieures de les interactions polymère-polymère on aura une bonne solubilité.**

3) *Comportement thermiques*

Les macromolécules présentent deux températures importantes:

- Température de transition vitreuse (T_g)
- Température de fusion (T_m)

Dépend de :

rigidité de la chaîne ; masse molaire ; interactions intermoléculaires

4) *Comportement mécaniques*

Les propriétés mécaniques dépendent de la structure:

- polymère linéaires: flexibles
- polymères réticulés: rigides

Propriétés:

élasticité ; plasticité ; résistance

5) *Phénomène de relaxation*

les chaînes polymères peuvent se réorganiser avec le temps

- relaxation des contraintes
- viscoélasticité

6) *Cristallinité et organisation*

Les macromolécules peuvent être:

- amorphes
- semi-cristallines

Influence

Rigidité ; transparence ; densité

1.4.2. Géométrie:

La géométrie des macromolécules joue un rôle fondamental dans leurs propriétés physico-chimiques. Contrairement aux petites molécules, les polymères possèdent une structure complexe caractérisée par une grande flexibilité et une diversité de conformations.

- La géométrie dépend principalement:
- de la structure intra et intermoléculaires
- des conditions du milieu (température, solvant)

1.4.2.1. Structures de la chaîne macromoléculaire

a) *Chaîne linéaire*: les unités monomériques sont liées en une chaîne simple

Exemple: Polyéthylène PE

Propriétés

Flexibilité élevée ; Possibilité de cristallisation

b) *Chaîne ramifiées*: présence de ramifications latérales

Effets

Diminution de la cristallinité ; augmentation de l'encombrement stérique

c) **Réseau tridimensionnel:** structure réticulée (liaisons covalentes entre chaînes)

Exemple: résines époxy

 **Propriétés:**

rigidité élevée ; insolubilité ; comportement thermosensibles

1.4.2.2. Conformations des macromolécules:

Les macromolécules peuvent adopter différentes conformations spatiales due à la rotation autour des liaisons simples ;

a) **Conformation en pelote statistique:** Chaîne enroulée de manière aléatoire.

 Cas :

- Polymère en solution diluée

d) **Conformation étendue:** chaîne presque linéaire

 Observée lorsque

- interactions avec le solvant sont fortes

e) **Conformation globulaire:** structure compacte

 Cas:

- interactions intermoléculaires dominantes

1.4.2.3. Dimensions des macromolécules:

La taille d'une macromolécule est décrite par plusieurs paramètres.

- **Longueur de contour:** longueur maximale de la chaîne totalement étendue.
- **Distance bout-à-bout:** distance entre les extrémités de la chaîne.
- **Rayon de giration (R_g):** mesure statistique de la distribution des segments autour du centre de masse.

 **Relation importante:**

- Dépend du degré de polymérisation
- influence la viscosité

1.4.2.4. Influence de la géométrie sur les propriétés:

La géométrie des macromolécules influence directement:

 Propriétés mécaniques

- rigidité
- élasticité
- résistance

 Propriétés thermiques

- température de transition vitreuse T_g
- température de fusion T_m

 Propriétés en solution

- viscosité
- solubilité

1.4.2.5. Facteurs influençant la géométrie

- température
- nature de solvant
- Masse molaire
- interactions (liaisons hydrogène, forces de van der Waals)

Chapitre 2

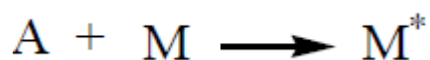
Polymérisation en chaîne

La caractéristique commune des réactions de polymérisation en chaîne, est la formation de centres actifs (intermédiaires réactionnels) ne préexistant pas dans le monomère. Ces centres actifs ont une réactivité très différente de celle des monomères. Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomère, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives.

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction d'arrêt ou de terminaison. La chaîne cinétique peut aussi être coupée par quelques réactions de transfert, où l'extrémité active se transfère de la chaîne macromoléculaire en croissance à une autre molécule, dite agent de transfert, qui devient à son tour active.

- ***Amorçage***

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère **M** se fait grâce à un amorceur **A**. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



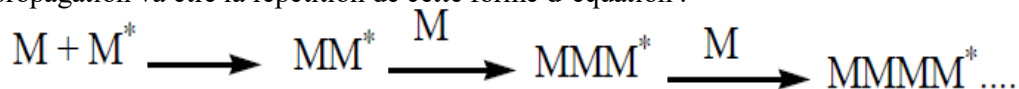
M^* est le monomère activé ou centre actif.

- ***Propagation***

correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



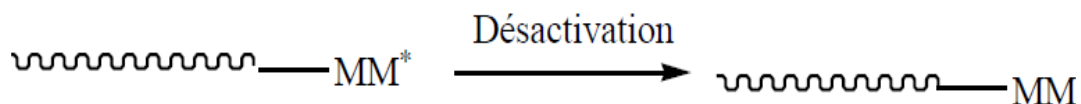
Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



Pour symboliser M_nM^* , on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* (M_nM^*).

- **Terminaison**

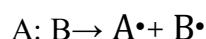
Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



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

II. 1. Polymérisation radicalaire

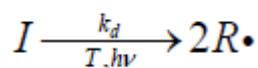
Le centre actif est constitué par un groupement moléculaire porteur d'un électron non apparié, espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorceur et de monomère :



II.1.1. Amorçage

Cette étape comprend deux réactions successives.

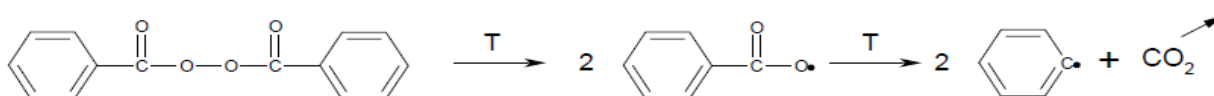
- La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. On distingue les amorceurs thermiques, photochimiques et les amorceurs redox.



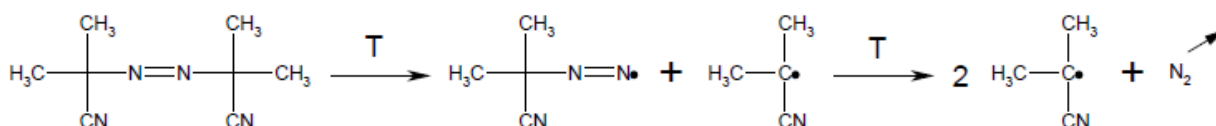
Réaction II.1 : Décomposition

Exemple de décomposition d'amorceurs

a) Peroxyde de benzoyle :

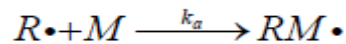


b) Les azoïques : On peut utiliser également des composés azo : Le 2,2'-azo bis butyronitrile (AIBN)



Un amorceur de polymérisation est une substance qui possède au moins une liaison chimique susceptible de générer par rupture des radicaux libres.

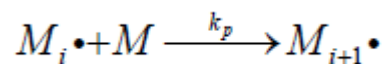
- La deuxième réaction est l'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier « maillon » de la chaîne polymère en croissance. C'est d'une manière générale la première réaction qui constitue l'étape lente et gouverne donc la vitesse globale du processus d'amorçage.



Réaction II.2 : Transfer de site actif

II.1.2. Propagation

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. Le nombre d'occurrence de la réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation en nombre de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé.

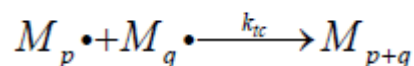


II.1.3. Terminaison

Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance.

II.1.3.1. Couplage

Deux macro radicaux réagissent l'un sur l'autre et créent une liaison covalente entre les deux chaînes en croissance pour ne former plus qu'une seule chaîne comme indiqué dans la Réaction.



Réaction II. 3 : Couplage

Exemple

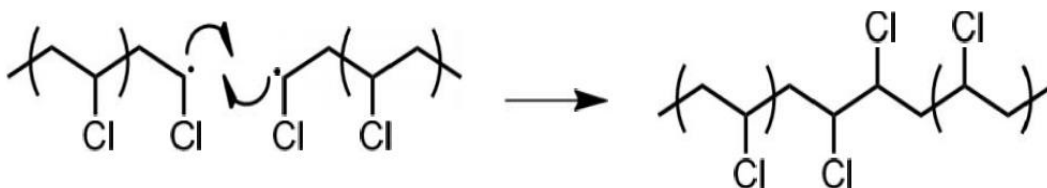
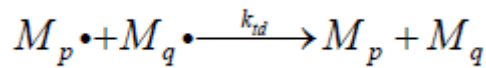


Figure.II.1: La terminaison par recombinaison du poly (chlorure de vinyle).

II.1.3.2. Dismutation

Un atome d'hydrogène est transféré d'une macro radical vers un autre ce qui conduit à former une chaîne « morte » et une autre portant une double liaison comme indiqué dans la Réaction.



Réaction II. 4 : Dismutation

Exemple

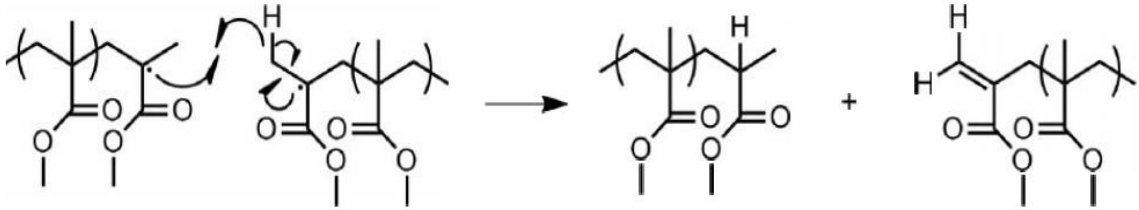


Figure.II.2: La terminaison par dismutation du Polyméthacrylate de méthyle.

II. 2. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion).

II.2.1. Polymérisation cationique

La polymérisation cationique est une manière de préparer des polymères à partir de petites molécules ou de monomères, qui contiennent des liaisons doubles C=C. Dans cette polymérisation le processus commence par un initiateur, qui est un cation.

II. 2.1.1. Amorçage

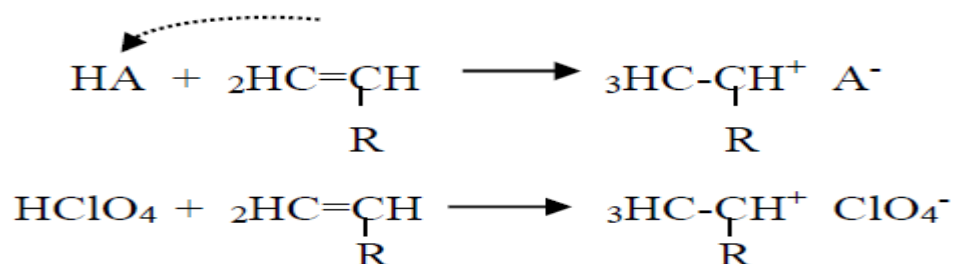
On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique. Les acides **de Brönsted** conduisent très souvent à des **oligomères**.

- ✓ Les monomères concernés possèdent des groupements électrodonneurs ; ils peuvent être : des défines (alcènes), des éthers vinyliques (CH₂=CHOR).
- ✓ Les initiateurs sont des acides forts comme l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide perchlorique (HClO₄) (acide de Brønsted) ou des acides de Lewis (AlCl₃, BF₃.....).

a) **Les acides de Brönsted** utilisés sont des acides forts minéraux :

- Acide sulfurique H₂SO₄ ;
- Acide perchlorique HClO₄ ;
- Acide trifluorométhylesulfonique CF₃ SO₃H ;
- Acide trifluoroacétique CF₃ COOH.

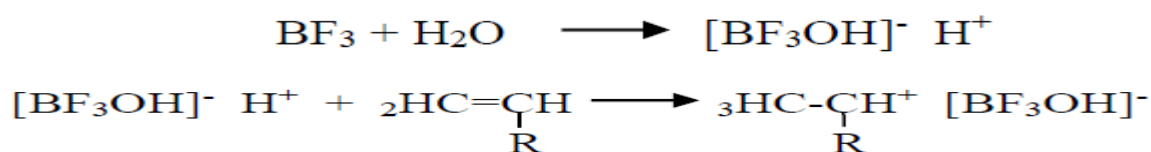
 Exemple



b) **Les acides de Lewis** constituent la classe d'amorceurs cationique la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques (AlCl₃, TiCl₄, BF₃, AlBr₃,...).

Remarque: L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, (cocatalyseur (alcool, eau...))

 Exemple

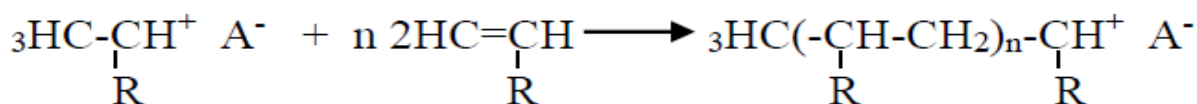


N.B :

- ✓ Acide de Lewis (Nom du chimiste américain Gilbert Newton Lewis) ; il s'agit d'un accepteur d'électrons possédant une orbitale atomique ou une orbitale moléculaire.
- ✓ Acide de Bronsted (Nom du chimiste danois Joannes Nicolaus Bronsted), c'est une particule capable de libérer un proton H⁺, exemples : HCl, NH₄⁺, H₃O⁺.

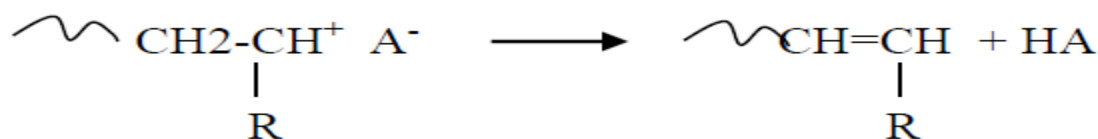
II.2.2.2. Propagation:

La propagation se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre-actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son contre-ion négatif.



II.2.2.3. Terminaison :

Par perte d'un proton et la formation d'une double liaison



II.2.2. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique est une polymérisation en chaîne pour laquelle le centre actif, un site organométallique, est le plus souvent un anion associé à un contre-ion métallique. La polymérisation anionique est qualifiée de **vivante** car elle peut se dérouler dans des conditions telles que les réactions de désactivation et de transfert ne se produisent pas spontanément. Le processus ne comporte alors que deux étapes :

II.2.2.1. Amorçage

L'amorçage de la polymérisation anionique se procède généralement par **addition nucléophile**. Il est d'autant plus efficace que le carbanion formé est stabilisé. En fonction de la nature du monomère utilisé, un amorceur plus ou moins fort sera nécessaire. Ainsi, les monomères polaires (par exemple le MMA) nécessitent des amorceurs plus doux que les autres monomères (styrène, isoprène, etc.) car ils sont plus réactifs par effet électroattracteur du groupe carbonyle, mais aussi parce qu'ils sont sensibles à l'attaque de ce même groupe carbonyle.

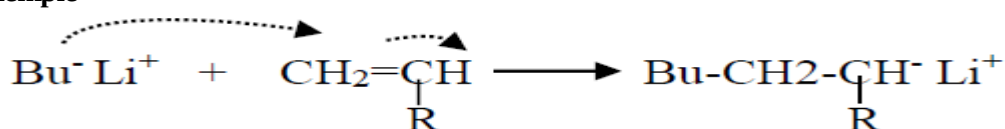
- ✓ Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-attracteurs.
- ✓ Les initiateurs peuvent être des bases fortes (KOH, NaOH, Ca(OH)₂, ...), des alcoolates (R-O⁻) ou les amidures (NH₂⁻)
- ✓ Les amorceurs appartiennent le plus souvent à la famille des organométalliques comme butyl lithium (BuLi).



M = monomère ; A = amorceur ; Mt = Métal)

Figure II.3. La réaction d'amorçage

 Exemple



II.2.2.2. Propagation

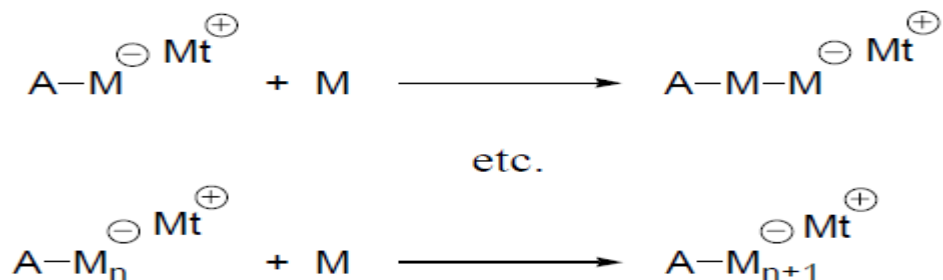
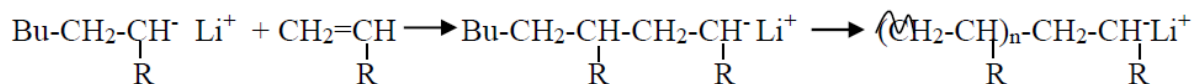


Figure II.4: La réaction de propagation

Exemple



II.2.2.3. Terminaison:

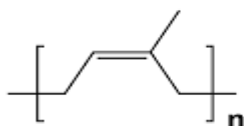
Ces étapes ne sont pas obligatoires, elles n'ont pas lieu en « polymérisation vivante ». La répulsion ionique empêche la terminaison des chaînes.

II.3. Polymérisation de polyènes.

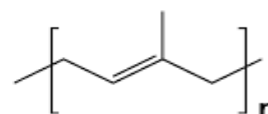
Les polyènes sont des hydrocarbures dont la molécule renferme plusieurs liaisons éthyléniques. La nature n'en fournit que d'assez rares représentants qui sont apparentés aux terpènes. Encore, dans ce domaine, seuls quelques diènes et triènes acycliques sont-ils natifs, l'un des diènes les plus simples, l'isoprène $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, résultant de la pyrolyse de plusieurs terpènes et polyterpènes naturels. Les autres sont accessibles par de nombreuses synthèses.

Deux types de polyènes présentent un certain intérêt :

- Les **macromolécules** polyéniques résultant de la polymérisation des diènes conjugués ou de leur copolymérisation avec des monomères vinyliques. Le polymère naturel le plus important est le polyprène ou caoutchouc naturel, dont la structure est celle d'un polyisoprène-1,4 *cis*. Son isomère, de configuration *trans* (gutta-percha), ne possède pas les propriétés élastiques du caoutchouc.



cis-poly-1,4-isoprène



trans-poly-1,4-isoprène

- Les **polymères** entièrement cumulés ou conjugués.

Les premiers, appelés cumulènes, sont peu connus et d'accès difficile. Les polyènes entièrement conjugués sont difficiles à obtenir ; ils sont caractérisés par des anomalies physiques de conjugaison (effets bathochrome et hyperchrome exaltés). C'est ainsi que, pour cinq doubles liaisons, le produit est jaune, pour onze il est orangé. De nombreux pigments naturels possèdent des structures polyéniques conjuguées : parmi les caroténoïdes, pigments lipochromes présents dans de nombreuses graisses animales et végétales, on peut citer le β -carotène ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$), constituant majeur du mélange de pigments extraits de la carotte, qui, avec onze doubles liaisons conjuguées, est coloré en orangé. Comme de nombreuses autres, cette molécule est un tétraterpène dont la formule peut être reconstituée par une succession de motifs isopréniques. Chez les vertébrés, et notamment chez l'homme, le β -carotène peut subir une coupure oxydante de la double liaison centrale, ce qui conduit à deux molécules d'un aldéhyde, le rétinol. La réduction enzymatique de la fonction aldéhyde donne une vitamine importante, la vitamine A. Le rétinol joue un rôle essentiel dans la chimie de la vision

Chapitre 3

Polycondensation

La croissance des macromolécules est le résultat des réactions chimique classique, entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères entre cette croissance des masses moléculaire se produit au début de la réaction par condensation des molécules du monomère entre elles et avec celles des polymères déjà formé, puis se poursuit principalement par des réactions des macromolécules entre elles.

La polycondensation est un processus qui implique au départ un ou plusieurs portant au moins deux groupes fonctionnels réactifs. Ces monomères réagissent entre eux pour donner des oligomères ayant toujours des groupes fonctionnels et donc capables de réagir à nouveau. De cette façon on forme des produits de masse molaire croissante, partante du monomère aux dimères, trimère... etc

Monomère + Monomère → Dimère

Dimère + Monomère → Trimère

Dimère + Dimère → Tétramère ...

et d'une façon générale :

x-mère + y-mère → (x+y)-mère

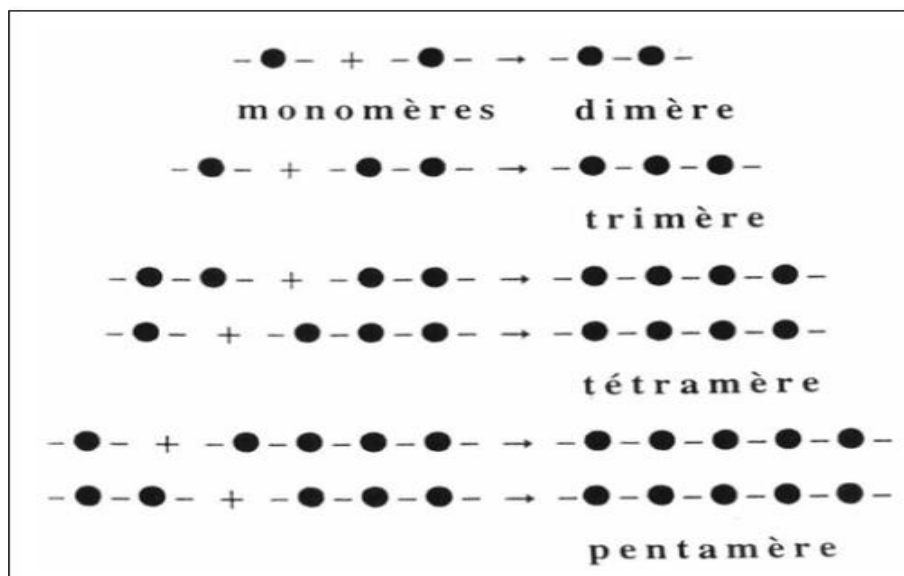


Figure III. 1 : croissance des chaînes en polycondensation

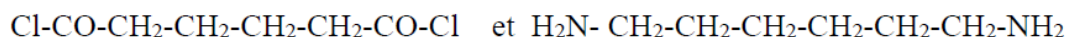
- ✓ Les polymères issus de la polycondensation sont préparés en utilisant des monomères possédant ou moins deux groupements fonctionnels réactifs comme les diacides, les diamines et les dialcools et les matériaux élaborés sont les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes et les polycarbonates:

Monomère de type AA avec BB :

Chaque extrémité A ne peut réagir qu'avec une extrémité B.

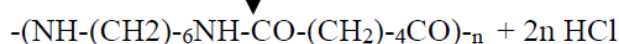
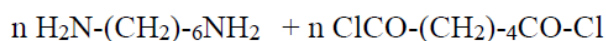
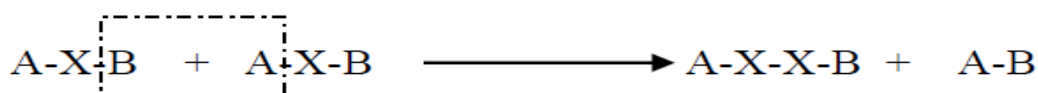
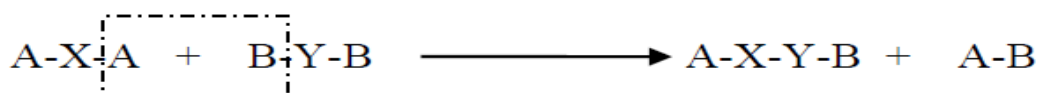
**Exemple :**

Le nylon 6.6



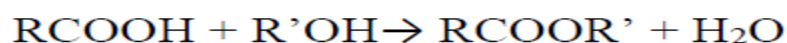
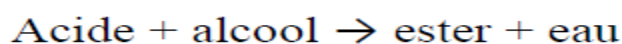
Diacide (6C)

Diamine (6C)

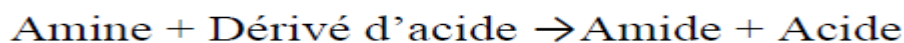
**Monomère AB**

- ✓ La polycondensation est la formation d'une nouvelle fonction avec l'élimination d'une petite molécule. La nouvelle fonction peut être :

1. Ester à partir d'un acide (chlorure, anhydride.....) et d'un alcool.



2. Amide à partir d'une amine et dérivé d'acide

**III.1. Equilibre de la réaction de polycondensation et de la masse moléculaire**

Dans ce qui suit, nous supposons que les polycondensations sont réalisées en milieu homogène et que les réactivités des fonctions **A** et **B** ne dépendent pas de la longueur de la chaîne qui les portent.

Le degré d'avancement ou le taux de conversion d'une réaction de polycondensation s'exprime par

$$p = \frac{\text{nombre de fonctions ayant réagi}}{\text{nombre total de fonctions à } t=0}$$

Soient:

- NA^0 et NB^0 respectivement le nombre de groupes fonctionnels **A** et de groupes fonctionnels **B** présents initialement à l'instant $t=0$

1. dans le cas où les monomères sont du type **A-B** : $NA_0 = NB_0$ et le degré d'avancement pourra s'exprimer par exemple en fonction des extrémités **A**:

$$p = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0}$$

N_A étant les extrémités **A** restantes à l'instant " t ".

2. dans le cas où la polycondensation est réalisée avec des monomères du type **A-A** et **B-B**, on définit un rapport stoechiométrique:

$$r = \frac{N_A^0}{N_B^0}$$

A se rapporte au monomère en défaut dont la concentration est la plus faible ($r \leq 1$).

Lorsque le mélange est stoechiométrique $NA_0 = NB_0$ et $r = 1$.

Le degré d'avancement " p " est généralement défini par rapport au monomère dont la concentration est la plus faible (puisque c'est ce monomère qui disparaît le premier du milieu):

$$p = \frac{2N_A^0 - 2N_A}{2N_A^0} = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0}$$

III.2. Dégradation lors de polycondensation.

La dégradation lors de la polycondensation est une altération indésirable des propriétés du polymère, principalement causée par des températures élevées et la présence d'eau ou d'oxygène. Elle entraîne une chute de la masse molaire, un changement de couleur, et une perte de caractéristiques mécaniques. La réaction peut être thermique, oxydative ou hydrolytique.

- **Dégradation thermique** : À haute température, les chaînes moléculaires se rompent, provoquant une baisse de la viscosité et une diminution du degré de polymérisation.
- **Dégradation hydrolytique (hydrolyse)** : La présence d'eau, en particulier pour les polyesters et polyamides, provoque l'inversion de la réaction de condensation, scindant les chaînes.

III.3. Méthodes de polycondensation:

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère. On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

III.3.1. La polycondensation en masse:

C'est évidemment la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie .

II.3.2: La polycondensation en suspension et à l'état solide

L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un prépolymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide .

III.3.3: La polycondensation en solution

Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triéthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl₂.

III.3.4: La polymérisation interfaciale

La polycondensation interfaciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester . Cette méthode met généralement en jeu des systèmes biphasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs .

Chapitre 4 L'état physique des polymères

La transition vitreuse est le terme donné aux phénomènes physiques qui apparaissent dans un domaine de viscosité compris entre 10^{12} et 10^{14} Pa.s. C'est une caractéristique des matériaux verro-gènes que l'on retrouve tout aussi bien dans les verres d'oxydes que dans les verres fluorés, de nitrates ou dans les verres métalliques.

IV.1: Transition de macromolécules d'un état à un autre : Vitreux, visqueux, cristallin.

A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline.

IV.1.1. Polymère amorphe:

Le mot amorphe dérive du mot grecque qui signifie sans forme. Un polymère est caractérisé, donc, par un arrangement sans forme, désordonné et irrégulier de ses unités constitutives. Les forces Inter-moléculaires ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances entre unités constitutives.

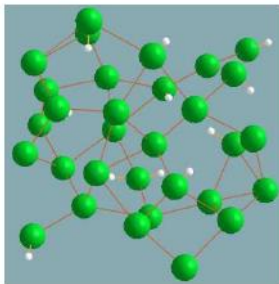


Figure IV.1: Structure amorphe

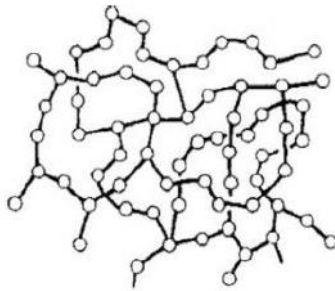


Figure IV.2: polymère amorphe

Dans un polymère amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. Cependant, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

- Une translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- Une flexion et une torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).
- Un mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- Une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Cependant et contrairement à la structure cristalline, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe.

Remarque : Tous les mouvements cités ci-dessus ont besoin d'énergie thermique pour les activer.

IV.1.1.1. Température de transition des Polymères

Polymères amorphes n'ont pas de point de fusion, ils ne fondent pas, mais ils ont une température de transition vitreuse qui les fait passer de l'état vitreux (solide) à l'état visqueux (état caoutchouteux). Ce changement d'état du polymère entraîne des variations importantes de ses propriétés mécaniques. Les polymères semi-cristallins, possèdent, en plus de leur température de transition vitreuse, un point de fusion. Leurs zones cristallines passent de l'état solide à l'état liquide.

Exemples :

- Le polystyrène est dur et rigide à T° ambiante (état vitreux) et il est mou et flexible à 125°C (état Caoutchouteux).
- Sous une pression atmosphérique, le Polyisoprène est dur et rigide à -195°C (état vitreux) et il est mou et flexible à T° ambiante (état caoutchouteux).

Il existe une température qui exprime un changement de phase des polymères, d'un état vitreux et dur à un état mou et caoutchouteux appelée **température de transition vitreuse et notée T_g** .

- Si $T > T_g$, le polymère est caoutchouteux
- Si $T < T_g$, le polymère est vitreux

La température de transition vitreuse notée T_g (glass en anglais) est la température à partir de laquelle le polymère se ramollit et passe dans un état caoutchoutique.

$T < T_g$: le polymère est à l'état vitreux : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.

$T > T_g$: le polymère à l'état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d'un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est thermoplastique ou élastomère, on regarde sa température de transition vitreuse.

- Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse: $T_g \approx 100^\circ\text{C}$
 $T_g > T_a$ donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s'agit d'un thermoplastique.
- Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse: $T_g \approx -100^\circ\text{C}$
 $T_g < T_a$ donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s'agit d'un élastomère.

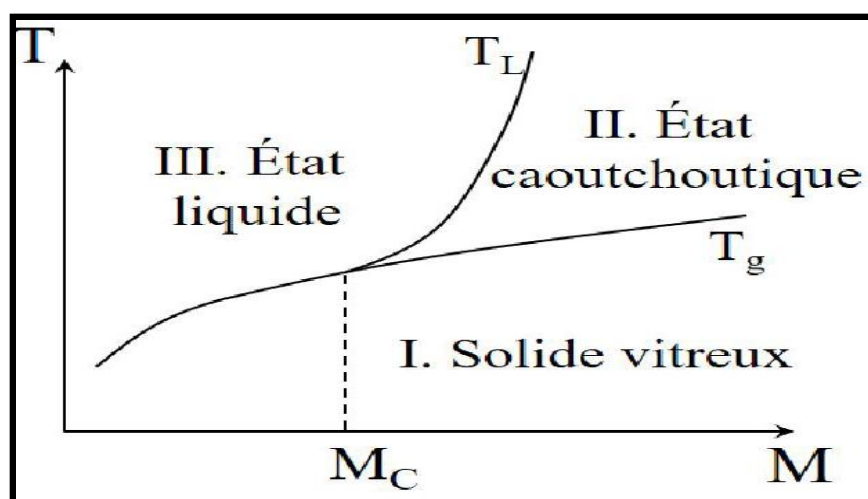


Figure IV.3 : Diagramme de phase d'un polymère amorphe

IV.1.2: Polymère cristallin :

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.



Figure IV.4. Structure cristalline



Figure IV.4. Polymère cristallin

La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (x_c) et en volume (v_c), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$x_c = \frac{M_c}{M} \text{ et } v_c = \frac{V_c}{V}$$

Où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon.

IV.1.2: Polymère semi-cristallin :

Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines. Le taux de cristallinité d'un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.

Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques : T_g et T_{fus}

- $T < T_g$: état vitreux (matériau dur) ;
- $T_g < T < T_{fus}$: état solide souple (matériau moins dur et déformable) ;
- $T > T_{fus}$: état caoutchoutique puis liquide visqueux.

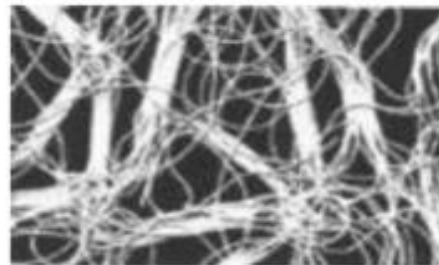
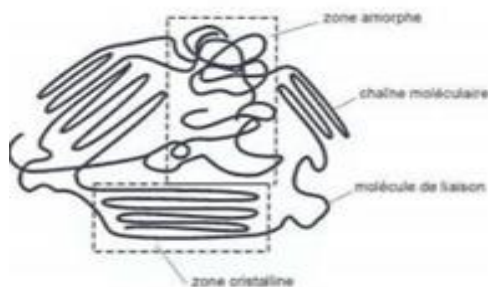
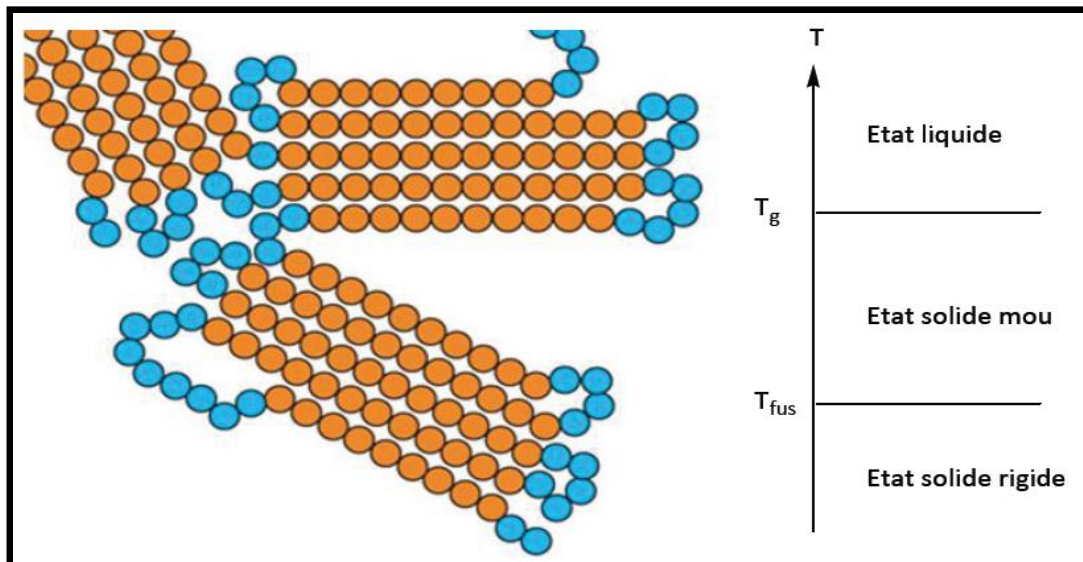


Figure IV.4. Structure semi-cristalline **Figure IV.5:** Polymère semi- cristallin

IV.1.3. Polymère visqueux:

Un polymère visqueux est un matériau macromoléculaire caractérisé par une forte résistance à l'écoulement et au cisaillement, résultant de la forte cohésion et de l'enchevêtrement de ses chaînes moléculaires. Il présente souvent un comportement viscoélastique, combinant une déformation fluide (visqueuse) et une capacité à reprendre partiellement sa forme (élastique)



Chapitre 5

Transformation chimique des polymères

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupes réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

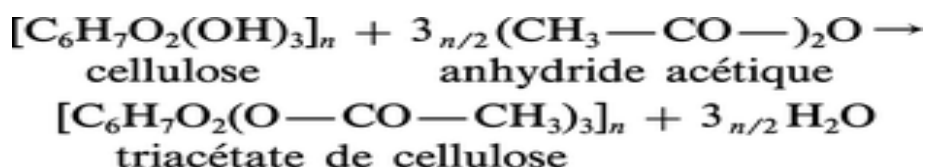
Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont :

- créer des polymères avec des propriétés spécifiques ;
- fabriquer des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables.

- **Modification chimique des polymères naturels :**

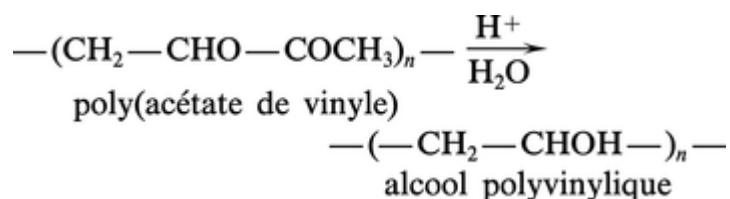
C'est par modification chimique que les premiers polymères industriels, autres que naturels, ont été produits. En 1846, la nitration de la cellulose a conduit à un polymère artificiel (la nitrocellulose) dont les applications sont encore nombreuses de nos jours et qui, dès 1848, servait de base au Celluloïd (nom déposé d'une matière plastique).

La plupart des modifications chimiques réalisées sur les polymères font intervenir des fonctions réactives situées latéralement par rapport au squelette macromoléculaire. La majeure partie des polymères industriels issus d'une modification chimique proviennent de l'estérification ou de l'éthérification de la cellulose :



- **Modification chimique des polymères synthétiques :**

Dans le domaine des polymères synthétiques, l'alcool polyvinylique ne peut être obtenu que par l'hydrolyse d'un poly(ester vinylique), car l'alcool vinylique monomère n'existe pas.



5.1. Caractères spécifiques des réactions de macromolécules.

Pour qu'un groupement chimique puisse participer à une réaction de polymérisation, il faut qu'il soit capable d'établir des liaisons covalentes avec d'autres groupements: On parle alors de groupes fonctionnels.

La fonctionnalité d'un monomère correspond au nombre de sites actifs disponibles dans ce monomère donc :

- Les monomères ou les mélanges de monomères ayant une fonctionnalité inférieure à 2 conduisent à des macromolécules de faible masse molaire.
- Alors que les monomères ou les mélanges de monomères ayant une fonctionnalité strictement égale à 2 conduisent à des polymères linéaires ou ramifiés (de masse molaire élevée)
- pour les monomères ou les mélanges de monomères ayant une fonctionnalité supérieure à 2 conduisent à la formation de réseaux tridimensionnels.

D'autres part

La polymérisation s'effectue par addition dans une réaction en chaîne ou par condensation dans une réaction par étapes, il est essentiel de bien comprendre le procédé chimique pour progresser dans les recherches et/ou commercialiser rapidement de nouveaux polymères.

Il convient notamment de connaître les facteurs comme la cinétique de réaction, les vitesses de conversion et les ratios de réactivités des monomères, la relation et l'influence des paramètres de réaction sur le poids et la distribution moléculaires. Il faut parfaitement connaître le mécanisme de la polymérisation aux étapes d'initiation, propagation et de terminaison et assurer que la structure de polymère globale réponds aux besoins de l'application cible.

5.2. Les principales réactions des groupes fonctionnels des polymères sont :

- la **cyclisation** : la cyclisation des polymères est une réaction chimique qui mène à la formation de cycles dans les chaînes polymères. La réaction de cyclisation a lieu quand il y a deux unités voisines qui peuvent réagir ensemble pour former des cycles.
- la **fonctionnalisation** : la fonctionnalisation des polymères est l'introduction de groupes chimiques dans des polymères pour créer un produit avec des propriétés spécifiques.
- la **copolymérisation**: c'est une réaction de deux monomères ou plus (le terme copolymère opposé à homopolymère).
- la **réticulation**: c'est la création des liaisons entre les chaînes macromoléculaires.
- la **dépolymérisation** : processus de conversion d'un polymère en un monomère ou en un mélange de monomères.
- la **coupure de chaîne** : réaction chimique entraînant la rupture de liaisons du squelette.

5.3. Dégradation des polymères

Le terme dégradation désigne de manière générale toutes les altérations chimiques et/ou physiques qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation, assimilée à un phénomène de vieillissement.

lissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle. C'est pour ce dernier cas que nous emploierons le terme « dégradation »

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), les notions de « dégradation » et de « matériau dégradable » sont décrites comme suit :

« La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau ; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. ». Le terme dégradation rassemble donc les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine.

« Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée

La plus part des dégradations sont causés par l'oxydation, l'exposition aux rayons UV à la chaleur et l'humidité on distingue:

- **dégradation thermique:** Une température élevée induit une dégradation.
- **dégradation par la lumière et le dioxygène:** l'action combinée du O₂ et de la lumière sur un polymère conduit à des ruptures de chaînes et crée des espèces instables
- **dégradation par hydrolyse:** c'est la rupture des liaisons covalentes par action d'une molécule d'eau

Références

- [1] K. Hachour, « contribution a l'élaboration d'un critère de plasticité pour le Pehd », thèse de doctorat en génie mécanique, université mouloud mammeri tizi ousou, 2010.
- [2]. Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
- [3] Jean-Pierre Mercier, Philippe Godard, *Chimie organique - Une initiation*, PPUR, 1995, p. 240-241
- [4]. Inoue, S. ; Koinuma, H. ; Tsuruta, T. Polym. Lett., 1969, 7, 287
- [5]. Wouter J. van Meerendonk, CO₂ as a Monomer for the Phosgene-free Synthesis of New Polycarbonates. 2005
- [6]. R.E. Cais, J.H. O'Donnell, F.A. Bovey, Copolymerization of Styrene with Sulfur Dioxide. Determination of the Monomer Sequence Distribution by Carbon-¹³ NMR, *Macromolecules*, 1977, 10 (2), p. 254-260,
- [7] P. Combette et I. Ernoul, physique des polymères tome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann éditeurs (2005)
- [8]. Benoît WATREMETZ, « modèle thermomécanique 3D d'un matériau a gradient de propriétés a l'aide de techniques multi grilles. Application aux moules d'injection de polymères ». Thèse doctorat institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.
- [9]: "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [10]: F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [11]: D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).
- [12]: P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [13]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., *Synthesis* (1978), 155.
- [14]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., *Polym. J.* (1985), 17, 117.
- [15]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50, (2003) .
- [16]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [17]: "Différents types de matières plastiques" [http:// : cap sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap.sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [18]: "Aucun titre de diapositive " http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6.
- [19]: M. Fontanille, P. Vairon ; *Polymérisation*; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [20]. Hatem BEN ROMDHANE, « Synthèse des macromolécules » Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), janvier 2008.
- [21]. Guyot. A, « Polymérisation ». Techniques de l'ingénieur, Edition 2010. 1- Université Louis Pasteur de Strasbourg, cours de formation permanente sur la synthèse des polymères, texte de Paul REMPP, Emile FRANTA, Pierre LUTZ, Léonard REIBEL, Mai (2001).
- [22]. DETERRE Rémi., FROYER Gérard. : Introduction aux matériaux polymères, Techniques et Documentation, Lavoisier (1997).
- [23]. Serge Etienne et Laurent David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, Avril 2012.
- [24]. Michel FONTANILLE, « Polymérisation » Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques

et Composites, Doc. A 3 040, Février 2003.

- [25] .ROSEN S. L. Chap X : Free Radical Addition (Chain Growth) Polymerization. In: Fundamental Principles of Polymeric Materials 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, pp135-175, (1993).
- [26]: R.Harry, A.Cock, F.W.Lampes, J.E.Marck, «Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, 2003, pp 4,78.
- [27]: Gottfried,W.Ehrenstein, F.Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000, pp 59-63.
- [28]- R.K, Jenkins, N.R.Byrd et J.L Lister, *Journ, Appl. Poly. Science*, (1976), 12, 2059.P : 120, 125.
- [29]. J. P. Kennedy, and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization », Wiley- Interscience, New York (1983).
- [30]. M. Hiza, M. Hasegawa, T. Higashimura. Cationic oligomerization of chlorostyrenes and p-methoxystyrene: Selective dimerization of styrene derivatives by oxoacids. *Polym J*; 12(6):379–85, (1980).
- [31]. La polymérisation – Principes et Applications (George Odian) Polytechnica 1994.
- [32]. Thierry Hamaide ; Michel Bartholin, Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire, 1999, P: 129, 130, 131, 172, 195, 196.
- [33]-Georges Champetier, Chimie macromoléculaire I, Hermann Paris, 1970, P: 44, 45, 49 28, 128, 140.
- [34]: G.Champetier, L.Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation»,Ed Masson, 1969, pp75.
- [35]: M.S.Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1st Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131.
- [36]: J.P.Mercier, E.Marechal, «Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation»,1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993, pp16, 330,393-395
- [37]: E.Marechal , « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'Ingénieur ,Paris, 1989 ,vol M 3041, 14-15.
- [38] Pierre-Gilles Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 1st Edition, 1979 Cornell University M.L
- [39] J. Lecomte-Beckers, Cours Physique des Matériaux, : Partie Polymères, 2009.
- [40] Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701-3707 (1955)
- [41] A.K Doolittle, *Journal of Applied Physics*, Vol. 22, 12, 1471 - 1475 (1951)
- [42]. Pagga, U., D.B. Beimbom, and M. Yamamoto, Biodegradability and compostability of polymers - Test methods and criteria for evaluation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1996. 4(3): p. 173-178.
- [43]. « polymer cyclization », Compendium of Chemical Terminology [« Gold Book »], , 1997, version corrigée en ligne : (2006-), 2^e éd.
- [44]. Qi H *Platforms for Functionalization of Cellulose*. In *Novel Functional Materials Based on Cellulose* (pp. 11-23). (2017) . Springer, Cham.