Un TP de chimie organique au CNAM de Lyon

Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionnalisés de l'ε-caprolactone par voie anionique coordinée

Thierry Hamaide* *directeur de recherche,* **Christelle Miola-Delaite*** *maître de conférences*

Summary : ***A practical work in organic chemistry. Synthesis and caracterization of functionalized oligocaprolactones by coordinated anionic way***

The polymerisation of ε-caprolactone in toluene with aluminium isopropoxide as initiator in the presence of benzyl alcohol as a transfer agent allows to get well-controlled functionalized oligocaprolactones. These syntheses are easily carried out and constitute a versatile framework for practical works for students. Kinetics can be followed by various analytical procedures such as gas chromatography, size exclusion chromatography (SEC) and ^{1}H NMR. Average molecular weights can be determined by SEC and NMR.

From an experimental point of view, these practical works can be used to illustrate the living character of an anionic polymerization (dependence of the molecular weight on the conversion). The characterization of the chain ends as well as the determination of the average lengths of these functionalized oligocaprolactones are easily performed by NMR. Finally, the required chemicals are less hazardous than those usually needed for anionic polymerization experiments.

Mots clés : ***Polymérisation anionique vivante, ε-caprolactone, agent de transfert, chromatographie en phase gazeuse, chromatographie par exclusion stérique, RMN.***

Key-words : *Living anionic polymerization, ε-caprolactone, transfer reaction, gas chromatography, size exclusion chromatography, NMR.*

La série de manipulations présentées ici fait partie des travaux pratiques du module de chimie organique du centre lyonnais associé du Conservatoire National des Arts et Métiers. Elle a été mise au point en utilisant plusieurs résultats d'une thèse de doctorat [1] effectuée au Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation du CNRS (LCPP). Il nous a semblé que ce travail pouvait être intégré, au moins en partie, dans une série de travaux pratiques de chimie macromoléculaire en licence ou maîtrise.

Les travaux pratiques de chimie au centre associé du CNAM de Lyon

De façon générale, ce module de travaux pratiques est construit autour d'une recherche bibliographique et d'un stage d'une semaine effectué dans un laboratoire de recherches de l'université Claude Bernard ou du CNRS. Recherche bibliographique et stage pratique ne portent pas systématiquement sur le même sujet. L'ensemble de cette recherche bibliographique et du stage fait l'objet d'un rapport écrit suivi d'une soutenance orale.

Ce module se déroule ainsi depuis plus d'une dizaine d'années à la satisfaction de tous les étudiants qui trouvent cette façon de procéder plus motivante pour plusieurs raisons. D'une part, la recherche bibliographique est pour la plupart d'entre eux une première approche de ce type d'exercice qu'ils auront à effectuer lors de l'examen probatoire en début de cycle C. D'autre part, participer à la vie d'un laboratoire de recherche pendant une semaine au contact des chercheurs leur semble naturellement plus enthousiasmant que les séances traditionnelles de travaux pratiques hebdomadaires. Cette intégration est intéressante à plusieurs titres :

- Même si certains étudiants du CNAM travaillent dans un laboratoire industriel, la plupart d'entre eux ont peu ou pas connu le monde de la recherche dite fondamentale. C'est donc l'occasion pour eux de parler avec les chercheurs et thésards du laboratoire de l'intérêt et du pourquoi de leurs recherches.
- L'étudiant est amené à effectuer un certain nombre d'expériences et à ca-

* Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation, CNRS-ESCPE Lyon, 43, boulevard du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68.
E-mail : hamaide@lcpp.cpe.fr.
Conservatoire National des Arts et Métiers, Centre associé de Lyon, 181, avenue Jean Jaurès, BP 7058, 69348 Lyon Cedex 07.

ractériser les produits obtenus. Il travaille seul ou en binôme sous la direction d'un maître de stage. Il a ainsi en quelque sorte à sa disposition un professeur particulier pendant une semaine avec lequel il peut discuter aussi souvent qu'il le désire.

- Il peut aussi arriver que la réaction ne se déroule pas de façon aussi satisfaisante que prévue. Cette expérience négative sera alors l'occasion d'appréhender les difficultés inhérentes à la mise en œuvre de réactions délicates ou nouvelles.

- Il peut aussi avoir à sa disposition ou aborder plusieurs appareils de mesure et de caractérisation généralement plus performants que ceux que l'on trouve dans les salles de travaux pratiques. Dans certains cas, ces appareils pourront être totalement nouveaux pour lui.

La rédaction du rapport final s'effectue dans les semaines qui suivent ce stage. Les étudiants peuvent revenir discuter ou effectuer certaines caractérisations qu'ils n'auraient pas eu le temps de faire pendant la semaine de stage. La forme finale de ce rapport est plus souvent celle d'un petit mémoire que d'un compte rendu de travaux pratiques et sa rédaction s'avère être un exercice parfois délicat.

Enfin, il ne faut pas oublier que les étudiants du CNAM ont une vie professionnelle et familiale avec laquelle ils doivent composer pour mener à bien leurs études. Il leur est souvent plus facile de dégager une semaine dans l'année pour effectuer ce stage pratique.

Pourquoi un TP de polymérisation anionique ?

Le sujet de ces travaux pratiques s'intitule « Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionnalisés de l'ε-caprolactone ». Les oligomères sont des composés macromoléculaires de faible masse molaire et s'insèrent donc entre les molécules obtenues par la chimie organique moléculaire et la chimie macromoléculaire. Leurs synthèses et caractérisations font appel aux techniques propres à ces deux chimies. Ce travail constitue donc un trait d'union entre les matières enseignées dans les deux modules B1 et B2 de chimie organique du CNAM.

Alors que l'on trouve plusieurs protocoles opératoires simples à mettre en œuvre dans des travaux pratiques pour suivre la polymérisation de monomères vinyliques par voie radicalaire ou la polycondensation, la littérature reste pauvre en ce qui concerne la polymérisation anionique [2]. En outre, on peut insister sur la relative difficulté à mettre en œuvre ces travaux pratiques compte tenu des dangers encourus lors de la manipulation des composés organométalliques ou métallorganiques et de la purification des monomères.

D'autre part, l'expérience montre que la notion de distribution des masses molaires (DMM) reste toujours difficile à appréhender et à « faire passer ». Ce concept est cependant essentiel à comprendre pour qui veut travailler dans le domaine des polymères. En effet, l'une des caractéristiques qui différencient les polymères des « petites » molécules organiques réside dans la distribution des masses molaires qui a pour origine la manière statistique qui préside à la construction des chaînes macromoléculaires, laquelle varie selon le mode de polymérisation : réaction des monomères avec des centres actifs et importance majeure de la durée de vie de ces centres actifs dans le cas des polymérisations en chaîne, couplage d'oligomères de longueurs variées en polycondensation [3]. Dans cette optique, la polymérisation anionique est particulièrement riche d'enseignements, en particulier lorsque les conditions de polymérisation vivante sont remplies. La notion de distribution des masses molaires y est plus facile à comprendre dans ce cas [4]. En outre, il est possible de caractériser les extrémités de chaînes dans le cas des oligomères.

La manipulation proposée ici consiste à polymériser l'ε-caprolactone dans le toluène avec l'isopropylate d'aluminium comme amorceur en présence d'alcool benzylique comme agent de transfert. Les réactifs sont peu coûteux. L'amorceur est facile à manipuler, sans présenter les dangers encourus avec les amorceurs habituels de polymérisation anionique. La polymérisation se déroule dans un laps de temps permettant le prélèvement de plusieurs échantillons du milieu réactionnel que l'on analysera pendant et après la réaction.

Ces échantillons pourront être analysés à l'aide de plusieurs analyses complémentaires, notamment la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie par exclusion stérique (SEC) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. La première méthode permettra de suivre la conversion du monomère. La SEC permettra de suivre la conversion du monomère, l'apparition du polymère, l'évolution de la masse molaire et sa distribution. Enfin, la RMN permettra de suivre la conversion du monomère, l'apparition du polymère, de mesurer le degré de polymérisation moyen en nombre et enfin de caractériser les fins de chaîne.

Il est possible d'étendre cette manipulation aux travaux pratiques de licence ou maîtrise. Il est alors évident que l'utilisation de l'ensemble des techniques citées préalablement devient difficile à effectuer dans ce cadre plus restreint. On peut alors se limiter à une analyse par CPG et présenter aux étudiants des spectres de RMN et des chromatogrammes de SEC effectués auparavant. L'analyse RMN de deux ou trois échantillons prélevés en cours de réaction, ainsi que la SEC du produit final, peut constituer une solution intermédiaire.

L'intérêt de cette expérience est triple. D'une part, outre la relative facilité à la mettre en œuvre, elle permet de suivre à la fois la cinétique de polymérisation et l'évolution des masses molaires, ainsi que leur distribution. D'autre part, elle met en évidence le concept de polymérisation vivante avec ses avantages (contrôle du degré de polymérisation, fonctionnalisation des chaînes) et ses limitations (rôle des réactions de transfert, nécessité de purifier les réactifs). Enfin, elle permet de comparer et de discuter des résultats obtenus avec différentes techniques d'analyse. En particulier, selon le niveau des étudiants (licence ou maîtrise), on pourra insister sur le problème de l'étalonnage en SEC et la correction des volumes hydrodynamiques en utilisant les lois de la viscosité des solutions de polymère [5], le problème de l'intégration des signaux de RMN et la comparaison de signaux d'intensités très différentes.

Ainsi, cette manipulation relativement simple dans son principe permet

de broder à loisir sur de nombreux aspects de la chimie de polymérisation et de la caractérisation des chaînes macromoléculaires. Par ailleurs, elle permet d'aborder la chimie des hétérocycles, domaine souvent considéré par les étudiants comme quelque peu austère. Elle montre aussi que l'obtention de polyesters n'est pas réservée au domaine de la polycondensation [6]. Nous présentons ici une manipulation « standard » avec toutes les caractérisations possibles. De nombreuses variantes, simplifications et modifications sont possibles selon le temps imparti et le niveau des étudiants. On peut par exemple utiliser les différents échantillons pour monter un TP propre à la SEC sans avoir à utiliser systématiquement des étalons de polystyrène coûteux.

Approche théorique de la réaction de polymérisation

La polymérisation de l'ε-caprolactone se fait facilement par voie anionique en utilisant des amorceurs de type alcoolates de métaux alcalins. Le mécanisme réactionnel passe par l'attaque nucléophile par l'anion du carbone électrophile du groupe carbonyle. L'ouverture du cycle qui en résulte conduit à une autre fonction alcoolate capable d'attaquer une autre molécule (*schéma 1a*). Si aucune réaction ne vient détruire les centres actifs, le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ est simplement obtenu par le rapport du nombre de monomères polymérisés [7] sur le nombre de chaînes, c'est-à-dire sur le nombre de centres actifs introduits initialement, soit :

$$\overline{DP}_n = \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{amorceur}]}$$

L'ε-caprolactone peut aussi être polymérisée en utilisant un alcoolate d'un métal acide de Lewis. Le centre actif est alors la liaison métal-oxygène. Ce type de polymérisation est habituellement dénommé polymérisation anionique coordinée car le mécanisme fait appel à la coordination du monomère (qui est une base de Lewis) sur la lacune du métal suivie de l'insertion dans la liaison métal-oxygène (*schéma 1b*). Le TP présenté dans les pages suivantes utilise cette technique de polymérisation.

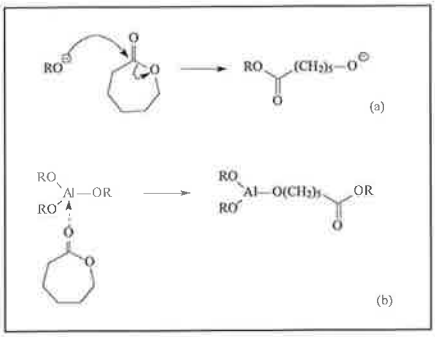


Schéma 1 *- La polymérisation de l'ε-caprolactone par voie anionique « classique » en utilisant un alcoolate alcalin (a), et par voie anionique coordinée (b). L'insertion du monomère par ouverture du cycle restaure le centre actif (liaison aluminium-oxygène).*

Lorsque l'on ajoute un alcool dans le milieu réactionnel, les centres actifs peuvent réagir avec celui-ci pour donner de nouveaux centres actifs de nature chimique identique, capables d'amorcer la croissance d'une nouvelle chaîne polymère (*schéma 2*). Dans ces conditions, tout centre actif a le choix entre donner lieu à une nouvelle étape de propagation ou bien subir cette réaction de transfert (*schéma 3*). La clé pour comprendre tout l'intérêt de cette réaction de transfert est de réaliser qu'une chaîne en croissance sur un centre actif deviendra à son tour agent de transfert car elle se dote d'une fonction alcool lors de son décrochage du centre actif. La même chaîne sera ainsi alternativement en cours de croissance ou « dormante » en tant qu'agent de transfert [8]. Le nombre de chaînes sera alors égal à la somme des centres actifs initiaux (molécules d'amorceur) et des molécules d'alcool et le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrira comme suit :

$$\overline{DP}_n = \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{amorceur}] + [\text{Alcool}]} \rightarrow \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{Alcool}]}$$

La distribution des masses molaires moyennes variera alors en fonction des probabilités respectives de chacune de ces deux réactions [4]. Si la quantité d'amorceur est négligeable devant celle d'alcool, c'est cette dernière qui gouvernera alors le degré de polymérisation. Enfin, toutes les chaînes polymères seront fonctionnalisées par le radical issu de l'alcool. Le *schéma 4* représente la réaction globale menant aux oligocaprolactones fonctionnalisées. L'intérêt de cette réaction de transfert est double. D'une part, on obtient en une seule étape des oligomères fonctionnalisés. La procédure habituelle passerait par la polymérisation de la caprolactone suivie d'une fonctionnalisation (réaction de Williamson, par exemple, qui demande un milieu basique peu compatible avec les esters). D'autre part, la teneur en métal résiduel dans le polymère est fortement diminuée. Ce dernier point ne représente pas un réel avantage en terme d'économie si l'on utilise l'aluminium, mais pourra le devenir si l'on doit choisir des amorceurs plus performants (alcoolates de terres rares par exemple). Enfin, certaines applications pourraient demander la teneur en métal la plus faible possible (domaine biomédical par exemple).

Schéma 2 *- Réaction de transfert entre un isopropylate d'aluminium et une molécule d'alcool benzylique. Cette réaction d'échange permet de transformer la nature des centres actifs.*

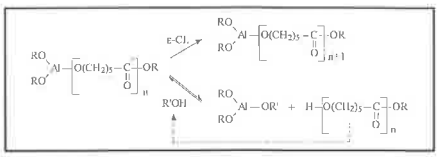


Schéma 3 *- Réaction de transfert au cours de la polymérisation de la caprolactone. R = $C_6H_5CH_2$. En début de réaction, n = 0. La flèche en pointillé souligne le fait que toute chaîne relâchée dans le milieu réactionnel peut être « réutilisée » comme agent de transfert car elle porte une fonction alcool en son extrémité.*

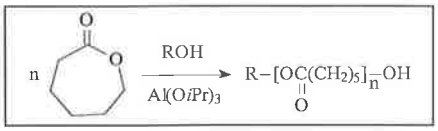


Schéma 4 *- Réaction « globale » de synthèse oligocaprolactones fonctionnalisées.*

Réalisation des travaux pratiques

La polymérisation de l'ε-caprolactone est effectuée dans le toluène avec l'isopropylate d'aluminium comme amorceur en présence d'alcool benzylique comme agent de transfert. Cet alcool a été choisi car il est très facilement identifiable par RMN. Les deux protons benzyliques ont un déplacement chimique différent après réaction. Ils permettent donc d'identifier l'extrémité de la chaîne et servent d'étalon pour mesurer le degré de polymérisation moyen en nombre.

La polymérisation de l'ε-caprolactone

Les réactifs et solvant sont séchés sur tamis moléculaire 3 Å et gardés sous azote. $Al(OiPr)_3$ est dissous dans le toluène à une concentration voisine de 0,4 mole/L. La verrerie est séchée préalablement dans une étuve à 80 °C. La polymérisation est effectuée dans un ballon sous atmosphère inerte après une série de « vide-azote ». Le mode expérimental est le suivant :

- 0,5 mL d'une solution d'isopropylate d'aluminium 0,4 M (0,2 mmole) est ajouté à 50 mL de toluène, suivi de 0,62 mL d'alcool benzylique (0,65 g ; 6 mmole). Le mélange est agité à 50 °C pendant 2 heures [9].
- On additionne alors 6,6 mL (6,8 g ; 0,06 mole) de caprolactone. Si l'on veut suivre la cinétique par CPG, on ajoute 10 mL de dichloroéthane comme étalon interne.
- La cinétique peut être suivie en prélevant plusieurs échantillons (0,5 mL). A la fin de la réaction, le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le polymère est séché sous vide et pesé pour déterminer la conversion globale.

Analyse des échantillons

L'analyse par CPG est effectuée avec un appareil à ionisation de flamme (colonne SE30 sur chromosorb 60/80 ; longueur : 1,80 m. Four : 150 °C ; injecteur et détecteur : 180 °C ; gaz vecteur : azote). L'analyse par SEC se fait en diluant l'échantillon (après analyse CPG) avec 5 mL de THF. Il est nécessaire d'utiliser ici un système de colonnes permettant une bonne résolution dans le domaine des faibles masses molaires. L'étalonnage est effectué avec des étalons polystyrène et du toluène [10]. Les spectres RMN sont effectués après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif et dissolution du polymère restant au fond du ballon dans $CDCl_3$.

Interprétation des résultats expérimentaux

Le suivi de la cinétique par chromatographie en phase gaz

La chromatographie en phase gaz permet de suivre la disparition de l'alcool benzylique et de la caprolactone. La *figure 1* montre la courbe cinétique correspondante. Afin de montrer que la réaction suit une loi cinétique du premier ordre, il faut tracer la courbe Ln([M]) = f(t). On peut observer dans un premier temps une période d'inhibition plus ou moins longue. La droite qui s'ensuit montre que la réaction est bien du premier ordre. La valeur de la constante de vitesse est donnée par la pente de la droite. Il importe à ce niveau de bien faire la différence entre la constante de vitesse globale K et la constante de vitesse de propagation k_p. La constante K est obtenue en étudiant la disparition du monomère, gouvernée par l'équation différentielle du premier ordre :

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

la valeur de la constante est donnée directement par la pente de la droite Ln([M]) = f(t). C'est donc une constante de vitesse expérimentale. La constante de vitesse de propagation est la constante de vitesse de l'étape élémentaire de propagation :

$$M_i^{\ominus} + M \xrightarrow{k_p} M_{i+1}^{\ominus}$$

La cinétique de disparition du monomère est gouvernée par l'équation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M] = k_p[M][M^-],$$

soit $K = k_p\,[M^-]$

avec $[M^-]$ représentant la somme de tous les anions présents dans le milieu réactionnel. Dans notre cas, les centres actifs sont les liaisons Al - O dont on connaît la concentration. On peut donc en déduire la valeur de k_p.

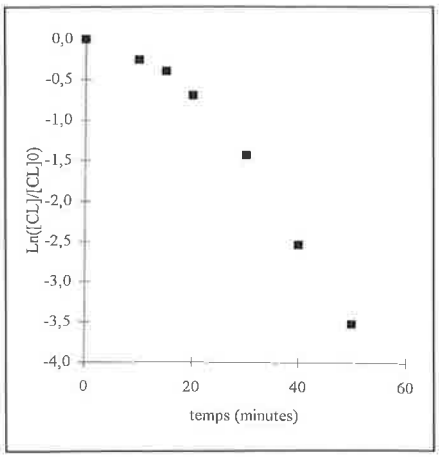


Figure 1 - Cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactone. On note d'abord un temps d'inhibition qui dépend des conditions expérimentales, notamment du rapport alcool/métal. La constante de vitesse est mesurée entre 20 et 60 minutes de réaction.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Première interprétation qualitative

L'utilisation de cette technique suppose que l'étudiant ait eu préalablement une première information concernant l'influence de la masse du polymère sur son volume en solution [11]. La *figure 2* montre l'évolution des chromatogrammes avec le temps. On note que le polymère est élué de plus en plus tôt et que le signal devient de moins en moins bien résolu. Cette première observation permet de constater de façon qualitative que la masse molaire moyenne du polymère augmente avec le temps et que la largeur du signal diminue. Les masses sont ici trop faibles pour parler véritablement de pelote statistique, mais l'extrapolation est facile.

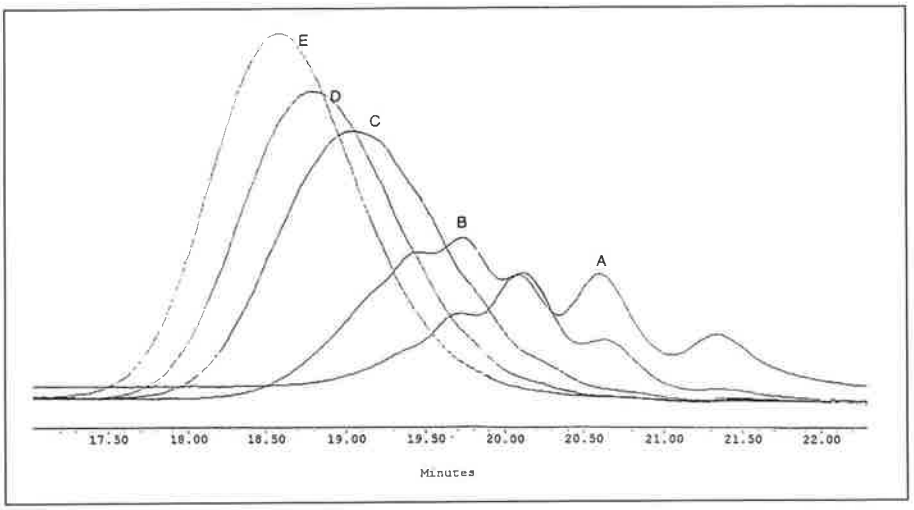


Figure 2 - Chromatographie par exclusion stérique de plusieurs échantillons prélevés à des moments différents (de A à E). On note l'élution de plus en plus rapide du polymère (augmentation des masses) ainsi que le rétrécissement du massif (diminution de l'indice de polymolécularité).

Extensions possibles

Dans un second temps, on peut réaliser un étalonnage par des étalons de polystyrène pour mesurer les masses molaires moyennes et leurs distributions. On notera alors que l'indice de polymolécularité diminue avec la conversion. On pourra comparer cette évolution avec celle donnée par la relation théorique tirée de la distribution de Poisson : $I = 1 + \overline{DP_n}/(1 + \overline{DP_n})^2$.

On peut ensuite aborder le problème de la relativité de l'étalonnage et aborder la variation de volume des macromolécules en solution selon la nature chimique de celles-ci et faire ainsi la relation avec la viscosimétrie d'après la loi de Mark-Houwink-Sakurada [12]. Enfin, si le système de colonnes permet de séparer le toluène du monomère, on pourra essayer de mesurer la conversion en comparant les surfaces [13].

L'analyse par RMN

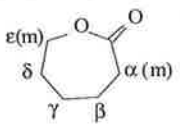
La *figure 3* montre un spectre RMN d'un échantillon prélevé. L'attribution des différentes raies de résonance est rapportée dans le *tableau I* avec la valeur des intégrales correspondantes. La comparaison des intégrales relatives au monomère et au polymère permet de connaître la conversion. Plusieurs raies peuvent être utilisées pour calculer cette conversion. Le degré de polymérisation moyen en nombre peut être déterminé en utilisant la raie (b) des deux protons benzyliques à 5,10 ppm comme étalon. Enfin, cette intégrale devrait être égale à celle de la raie (ε') du groupe méthylène de la fin de chaîne, indiquant qu'il y a bien une fonction alcool terminale par groupe benzylique.

Corrélation entre les divers modes d'analyse

Le *tableau II* montre l'évolution de la conversion et de la masse molaire moyenne en nombre mesurée par différentes méthodes avec le temps. La *figure 4* reprend ces valeurs et montre la linéarité attendue entre la masse mo-

Tableau I - Attribution des raies de résonance d'un oligocaprolactone fonctionnalisé par l'alcool benzylique *(figure 3)*. L'intensité des raies permet de calculer une conversion de 78 % ainsi qu'un degré moyen de polymérisation en nombre égal à 3,5.

$$\overset{a}{C_6H_5}\overset{b}{CH_2}\{\overset{\alpha}{OCOCH_2}\overset{\beta}{CH_2}\overset{\gamma}{CH_2}\overset{\delta}{CH_2}\overset{\varepsilon}{CH_2}\}_n\overset{\varepsilon'}{OCOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2} - OH$$



Protons	a	b	α	β,δ + β,γ,δ (m)	γ	ε	ε'	α (m)	ε (m)
δ (ppm)	7,35	5,11	2,30	1,60 – 1,70	1,38	4,06	3,63	2,63	4,21
intensité	2,63	1,00	3,54	11,66	3,87	2,70	1,01	1,05	1,01

Tableau II - Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropylate d'aluminium en présence d'alcool benzylique. Le degré de polymérisation $\overline{DP_n}$ est théoriquement égal à 10 après consommation totale du monomère.

temps (min)	Conversion (a)	$\overline{DP_n}$ (b) - $\overline{M_n}$ (b)	$\overline{M_n}$ (c)	$\overline{M_n}$ (d)
10	9,1	0,9 - 210	405	305
15	31,8	3,2 - 475		
20	45,7	4,6 - 630	1045	750
30	75,8	7,6 - 975	1520	1065
40	91,7	9,2 - 1155	1670	1170
50	97,0	9,7 - 1215	1820	1270

(a) Conversion mesurée par chromatographie en phase gaz.
(b) $\overline{DP_n}$ calculé à partir des mesures de chromatographie en phase gaz en supposant un caractère vivant. $\overline{M_n} = 108 + 114 \times \overline{DP_n}$.
(c) $\overline{M_n}$ mesurée par SEC avec un étalonnage polystyrène.
(d) $\overline{M_n}$ après correction : $Ln(M_{PCL}) = 0{,}9518 \times Ln(MPS)$.

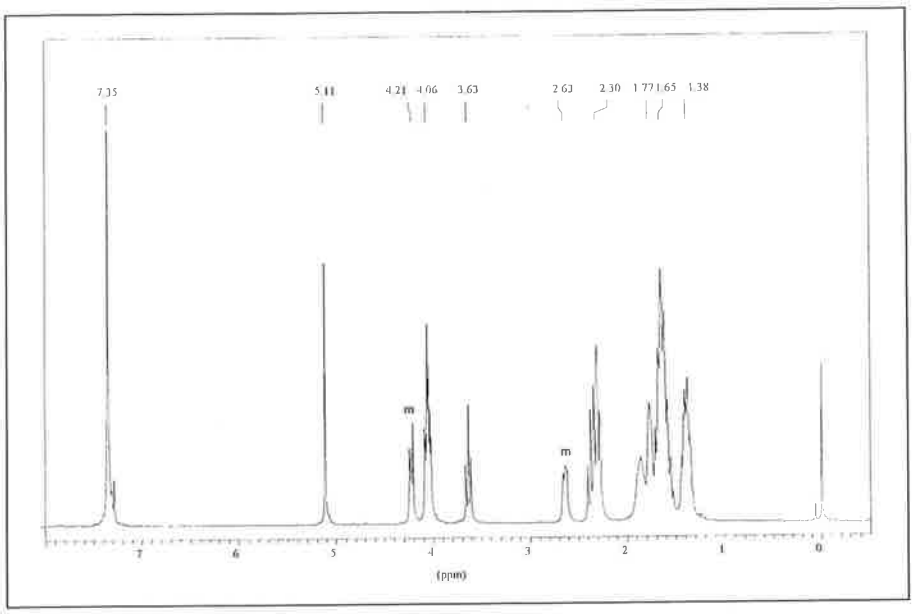


Figure 3 - RMN ^1H d'un oligocaprolactone fonctionnalisé par l'alcool benzylique. Les raies repérées par (m) sont dues au monomère résiduel et servent à calculer la conversion. L'attribution des raies est donnée dans le tableau I.

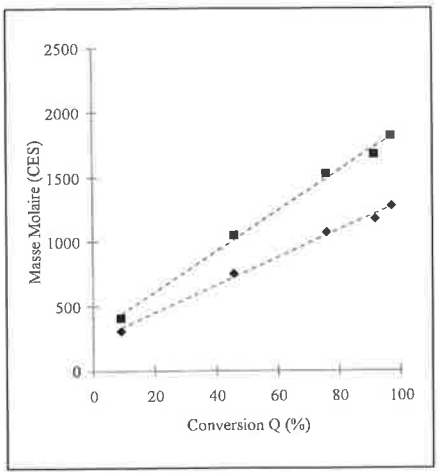


Figure 4 - Évolution de la masse molaire avec la conversion (cf. tableau II). (■) *mesure par SEC avec un étalonnage polystyrène.* (◆) *après correction de masse.*

laire moyenne et la conversion, confirmant ainsi le caractère vivant de la polymérisation. Cependant, la correction de la masse mesurée par SEC reste nécessaire si l'on veut obtenir un bon accord avec les résultats déduits de la conversion mesurée par chromatographie gazeuse.

En guise de conclusion

Ce TP a été effectué l'année dernière par une dizaine d'étudiants du CNAM, seuls ou en binôme. Ceux-ci ont montré un intérêt constant tout au long de la semaine et beaucoup sont revenus au laboratoire pour terminer les caractérisations. Malgré une certaine complexité, la réaction mise en œuvre a été bien comprise comme en témoigne la qualité des rapports écrits et de la soutenance orale.

L'intégration des étudiants au sein du laboratoire n'a posé aucun problème. Cette rapide incursion dans le monde de la recherche fondamentale a passionné la plupart d'entre eux. Comme évoqué ci-dessus, il leur était plus facile de concilier cette forme de travail avec leurs autres obligations.

Inversement, beaucoup d'étudiants du laboratoire (DEA, thésards) ont apprécié de pouvoir discuter des réalités du monde du travail (travail en temps réel, « obligation » ou non de résultats...) qui sont souvent très éloignées de ce qu'ils peuvent en percevoir de leur paillasse.

Notes et références

[1] Miola-Delaite C., thèse de doctorat n° 16598, université Claude Bernard Lyon I, **1998**.

[2] On pourra trouver une manipulation portant sur la polymérisation anionique du styrène dans le cahier de travaux pratiques édité par le Groupement Français des Polymères (GFP).

[3] Soient x_i et w_i les fractions en nombre et en poids des macromolécules de masse M_i dans l'échantillon considéré. On définira les masses molaires moyennes en nombre et en poids par les deux sommations $\overline{M_n} = \sum_i x_i M_i$; $\overline{M_w} = \sum_i w_i M_i$. La largeur de la distribution est caractérisée par l'indice de polymolécularité $I = \overline{M_w} / \overline{M_n}$.

[4] Hamaide T., *L'Act. Chim.*, **1997**, *10*, p. 26.

[5] On trouvera des renseignements complémentaires sur la SEC en consultant par exemple les *Techniques de l'Ingénieur*, traité *Matériaux non métalliques*, A 3 060.

[6] Cette constatation peut être l'occasion d'effectuer un rappel sur les différences entre polycondensation et polymérisation en chaîne, notamment en ce qui concerne l'évolution des masses molaires moyennes.

[7] La conversion est égale au rapport de la quantité de réactif transformée sur la quantité de réactif initiale :

$$\text{conversion} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

[8] Selon Matyjaszewski, on peut qualifier ce type de réaction de « polymérisation vivante avec transfert réversible ». Matyjaszewski K., Müller A.H.E., *Polymer Prep (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1997**, *38(1)*, p. 6.

[9] Dans ces conditions expérimentales, l'isopropanol échangé restera dans le milieu réactionnel et participera aux réactions de transfert ultérieures. Sa contribution sera proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange d'alcools, soit 9 %. Autrement dit, 9 % des chaînes seront fonctionnalisées par un motif isopropyle. Si l'on veut effectivement éliminer l'isopropanol de façon à n'obtenir que des chaînes fonctionnalisées par une entité benzyle, il faut évaporer le solvant et l'isopropanol de façon à récupérer le benzylate d'aluminium sec. On ajoutera alors la quantité d'alcool benzylique nécessaire pour obtenir le degré de polymérisation voulu.

[10] Rappelons que l'analyse des résultats de SEC nécessite une calibration préalable permettant de connaître la relation entre la masse molaire des macromolécules et leur volume d'élution. Cette calibration est habituellement effectuée en utilisant des polystyrènes de masse molaire moyenne connue et de distribution étroite. On ajoute ici le toluène à la série d'étalons de façon à compléter la calibration dans le domaine des masses molaires les plus faibles.

[11] Il suffirait de dire dans un premier temps que les macromolécules en solution adoptent des conformations assimilables à une pelote (pelote statistique) gonflée dans le solvant dont le diamètre sera fonction de la masse molaire moyenne.

[12] On précisera que la taille des macromolécules en solution est proportionnelle au produit $[\eta]\times M$ de la viscosité intrinsèque et de la masse avec $[\eta] = K\times M^a$. On pourra alors aborder le problème de la correction des masses molaires en considérant l'égalité des volumes hydrodynamiques : $[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2$, soit :

$$\mathrm{Ln}M_1 = \frac{1}{1+a_1}\,\mathrm{Ln}\frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_2}{1+a_1}\,\mathrm{Ln}M_2.$$

Les coefficients de Mark-Houwink-Sakurada utilisés ici sont $K = 1{,}4\times10^{-4}$ mL/g, $a = 0{,}70$ pour le polystyrène et $K = 1{,}4\times10^{-4}$ mL/g, $a = 0{,}786$ pour les polycaprolactones.

[13] Il conviendra de signaler ici que l'intensité du signal, qui est proportionnel à la différence d'indice de réfraction entre le solvant et la solution, peut varier avec la longueur de la chaîne.