

Bref historique des polymères

Saâd Moulay* Ph D en chimie des polymères, maître de conférences

Summary : Polymer history in short

The science of polymers has been built up through a fascinating history from natural rubber to the engineering polymers. The fortuitous and the well-planned findings throughout the history of chemistry are considered to be the unshakable founding of this science. In this manuscript, we shall shed light briefly on the history of some natural and synthetic polymers among which are rubber, cellulose, starch, proteins, condensation and vinyl polymers. The history of the polycondensation and the polyaddition together with their related aspects is depicted in a short way. It may be found in this paper names of some brilliant chemists linked to their discoveries who contributed intensively to this history.

Mots clés : Historique des polymères, caoutchouc, cellulose, protéines, polycondensation, polyaddition.

Key-words : Polymer history, rubber, cellulose, proteins, polycondensation, polyaddition.

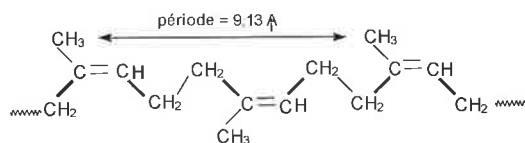
Les polymères synthétiques et leurs diverses applications ne cessent d'affecter quotidiennement notre vie moderne à tel point que notre monde actuel est devenu difficilement concevable sans eux. Bien que l'utilisation des polymères soit très ancienne, leur reconnaissance en tant que tels est relativement récente. En effet, les phénomènes physico-chimiques associés aux macromolécules n'ont pu être élucidés qu'au début de ce siècle, dans les années trente. Cependant, il est nécessaire de rappeler que l'utilisation de certains polymères synthétiques a débuté bien avant. En effet, les résines Bakélites, qui sont des produits de condensation du phénol avec le formaldéhyde, figurent parmi les premières résines synthétiques employées dans l'industrie (Adolf von Baeyer, 1872). En 1909, Leo Baekeland découvrit cette polycondensation et valorisa le produit dans un grand nombre d'usages.

Le domaine d'application des polymères synthétiques ne cesse de s'élargir sous leurs diverses formes : plastiques, élastomères, fibres et adhésifs. Les polymères naturels jouent un rôle dans tous les systèmes vivants tels que les plantes, les animaux et les cellules, s'étendent du domaine de l'agriculture à la zoologie en passant par la biomédecine. Il est opportun de citer cette phrase de la dédicace de Robert Lenz [4] : « [...] and with respect to those pioneers in research and education who have made the field of organic polymer such a fascinating one to write about : Drs. Hermann Staudinger, Wallace H. Carothers, Karl Ziegler, Carl S. Marvel, Herman F. Mark, and Paul. J. Flory ».

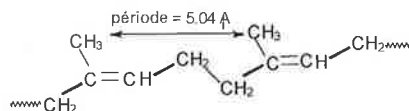
Caoutchouc naturel - caoutchouc synthétique

Comme toute science, la science des polymères a connu une histoire particulièrement fascinante. Elle est intimement liée à l'histoire propre du caoutchouc naturel qui a le mieux

stimulé l'essor de cette science. En 1511, Piétro Martyre d'Anghiere a décrit le caractère rebondissant d'une balle faite du caoutchouc avec laquelle jouaient les indiens Aztèques de l'Amérique du Sud. De la Condamine, en 1751, a décrit la collecte du caoutchouc naturel sous forme de latex au moyen des incisions réalisées sur l'arbre « Hhévé » qui poussait dans la Guyane, une colonie française. Il a même évoqué ses différents usages à l'époque tels les tissus, les chaussures, et les bouteilles élastiques pour eau. En 1770, Joseph Priestley, un chimiste anglais connu par sa découverte de l'oxygène, a appelé ce matériau résilient « Indian Rubber » en vertu de ses propriétés gommantes. En effet, des pièces gommantes en forme de petits cubes ont été commercialisées depuis 1772. Le terme *Hevea Rubber* dérive du nom de l'arbre d'extraction *Hhévé* et du nom botanique « *Hevea Brasiliensis* ». Pendant que le produit extrait de cet arbre a une configuration *cis* (le poly *cis*-isoprène), la nature, par le biais d'un autre arbre appelé *Percha* ou *Balata*, donne un produit de configuration *trans* (le poly *trans*-isoprène). Ce dernier est connu sous le nom de *gutta percha* ou *balata* (gutta veut dire la sève en malais).



Caoutchouc naturel *cis* : poly(*cis*-isoprène)



Caoutchouc naturel *trans* : poly(*trans*-isoprène)

* Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, route de Soumaâ, BP 270, Blida 09000, Algérie. Fax : +213 3 43 36 31.

D'autre part, le terme caoutchouc est une combinaison de deux mots d'une langue de l'Amérique du sud, « *cao* » signifiant les pleurs et « *ochu* » signifiant le bois, d'où le sens du terme « *les pleurs du bois* ». En 1823, **Charles Macintosh** a pu fabriquer, à base de caoutchouc naturel, des imperméables auxquels il a laissé son nom. L'arrêt de la production de ces pardessus fut décidé après protestation de la clientèle à cause de leur mauvaise qualité : ils étaient poisseux en périodes chaudes et cassants en périodes froides. En 1839, l'américain **Charles Goodyear** trouva fortuitement une amélioration aux propriétés de ce matériau en le traitant par le soufre. Cette trouvaille accidentelle a vraiment marqué l'histoire du caoutchouc naturel et cette « vulcanisation » est appliquée jusqu'à ce jour. Émerveillé par cette substance naturelle, il annonça : « *There is probably no other substance the properties of which excite in the human mind an equal amount of curiosity, surprise and admiration. Who can examine and reflect upon this property of gum-elastic without adoring the wisdom of Creator* ». Notons que l'anglais **Thomas Hancock**, à l'insu de la découverte de **Goodyear**, rapporta la vulcanisation du caoutchouc en 1844. L'impact de cette découverte fut ressenti dans l'exploitation de ce matériau qui connut une production croissante notable de 750 tonnes en 1850 à 6 000 tonnes en 1860. **John Boyd Dunlop**, en 1888, breveta une roue pneumatique à base de caoutchouc naturel. Il est à noter que ce chirurgien vétérinaire de Belfast a conçu cette roue dans le but d'amortir les vibrations de la bicyclette de son fils. Les caractéristiques élastiques du caoutchouc naturel ont été observées au début du XIX^e siècle. En 1805, **J. Gough** rapporta deux observations de sa première expérience sur son élasticité en disant : « *Hold one end between the thumb and the forefinger of each hand and bring the middle of the piece into slight contact with the edge of the lips, extend the slip suddenly and you will perceive a sensation of warmth. The increase in temperature may be destroyed in an instant by permitting the slip to contract again* ». Dans une autre expérience, il fit une autre observation intéressante : « *If one end of a slip of caoutchouc be fastened to a rod and a weight be fixed to the other extremity, the thong will become shorter with heat and cold* ». De 1857 à 1859, **Lord Kelvin** et **J. P. Joule** ont confirmé les observations de **Gough**, c'est-à-dire que le caoutchouc s'échauffe en traction et se contracte au chauffage quand il est chargé.

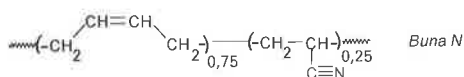
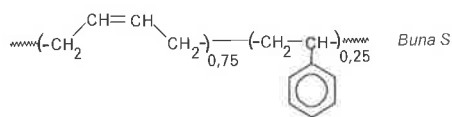
On manipula longtemps le caoutchouc au laboratoire sans connaître réellement sa structure chimique. Les premiers travaux, qui ont contribué à mieux connaître ce matériau et sa réalité chimique, datent du XIX^e siècle. **M. Faraday**, en 1826, a pu isoler un produit presque pur de la distillation destructive du caoutchouc, et lui a donné le nom de *dipentène*, de formule brute $C_{10}H_{16}$. Dix ans plus tard, **F. C. Hilmy** a obtenu une fraction de la distillation qui bout à 33-34 °C, qu'il nomma *Faradyne* en l'honneur des travaux de **Faraday**. Le produit soigneusement purifié bouillait à 38-40 °C, ce qui est le point d'ébullition de l'isoprène. Les travaux qui ont clarifié les résultats de la distillation destructive sont ceux de **Williams Greville**. En 1860, celui-ci a pu pyrolyser le caoutchouc et obtenir un composé qu'il nomma « *isoprène* », d'où le nom scientifique *polyisoprène*. Il fut

surpris par le fait que le matériau du départ et l'isoprène possèdent la même composition chimique (par analyse élémentaire). On peut lire l'expression de sa surprise dans le passage suivant : « *I am anxious to call to the fact that the atomic constitution of caoutchouc appears to bear a simple relation to the hydrocarbon resulting from its decomposition heat. The composition of caoutchouc coincides with that of isoprene to a degree which is remarkable when we consider that caoutchouc, in addition to being crystalline, is scarcely able to be purified by chemical means* ». Bien que le résultat de cette analyse lui confirmât que le constituant de base du caoutchouc est l'isoprène, il demeura loin de penser à l'idée de polymère. Cette expérience a été confirmée indépendamment par **G. Bouchardat**, **O. Wallach**, et **Sir W. Tilden**. En 1882, ce dernier a pu produire un caoutchouc à partir de l'isoprène, qui se comporte chimiquement vis-à-vis du soufre de manière identique au caoutchouc naturel ; l'isoprène employé était produit de l'essence de térébenthine. Il proposa pour l'isoprène la formule chimique suivante : $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$. **Bouchardat** confirma que la composition du caoutchouc naturel était faite d'unités isoprène, en remarquant qu'une masse solide se forme lorsqu'on agite l'isoprène avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il en rapporta la description suivante : « *It possesses the elasticity and other properties of rubber itself. It is insoluble in alcohol, swells in ether, and also in carbon disulfide, in which it dissolves after the fashion of natural rubber* ».

D'autres travaux furent axés vers la synthèse du caoutchouc à partir de divers produits naturels. Par exemple, **C. Kirchhoff**, en 1811, a pu convertir l'amidon en sucre en espérant obtenir le caoutchouc ; cette découverte fut, par ailleurs, une nouvelle voie de fabrication du sucre.

De 1905 à 1912, **C. Harries** a entrepris des travaux sur le caoutchouc dans le but de mettre en évidence l'existence des insaturations et, éventuellement, leurs positions dans la chaîne. L'ozonolyse conduit à un ozonide macromoléculaire obtenu sous forme de masse vitreuse et explosive pouvant se décomposer dans l'eau en donnant l'aldéhyde lévulinique de formule $HOCCH_2CH_2COCH_3$. Ce résultat a été confirmé plus tard par **R. Pummerer** en 1931. Ce dernier, par contre, a pu hydrogéner une solution très diluée (0,1-0,6 %) de caoutchouc en présence de noir de platine à 80 °C.

En 1910, **Carl Dietrich**, en Allemagne, et **Francis Matthews**, en Angleterre, furent les premiers, et indépendamment l'un de l'autre, à mettre au point un caoutchouc synthétique en faisant réagir l'isoprène avec le sodium métallique. Parallèlement, **S. V. Lebedev**, en Russie, a pu obtenir un produit similaire au caoutchouc en utilisant le butadiène comme matière de départ (monomère). Les Allemands de Bayer ont pu fabriquer un autre type de caoutchouc à base de 2,3-diméthyl butadiène, d'où le nom « *methyl rubber* » ; ils ont produit 2 350 tonnes de ce matériau lors de la première guerre mondiale. La copolymérisation a été tentée en 1930 pour l'obtention d'élastomères ; **Edward Tschunkur** de la société Bayer a pu développer un système d'émulsion aqueuse pour la fabrication industrielle de deux nouveaux caoutchoucs, *Buna-S* et *Buna-N*, des copolymères butadiène-styrène et butadiène-acrylonitrile respectivement.



Les Etats-Unis n'ont commencé à fabriquer leur propre caoutchouc, *GR-S*, un produit similaire au *Buna S*, qu'en 1940 à des fins militaires. En réalité, le premier caoutchouc synthétique américain fut le polychloroprène ou *néoprène* préparé en 1931-1932 par **Wallace Carothers** et **Collins** de Du Pont de Nemours. Ce travail repose sur les recherches de **Nieuland** qui portaient sur la conversion de l'acétylène en divinylacétylène en présence de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium. **Carothers** obtint le chloroprène en traitant le divinylacétylène par l'acide chlorhydrique. La suprématie de ce monomère est due à sa grande vitesse de polymérisation ; elle est 700 fois plus grande que celle de l'isoprène. Sa polymérisation est stéréospécifique dans la mesure où la configuration du motif dans la chaîne est en majorité *trans-1,4*.

Au début des années quarante, les Allemands employèrent des acides de Lewis tels que AlCl_3 ou BF_3 comme catalyseurs de polymérisation de l'isobutylène, le polyisobutylène, un caoutchouc dépourvu d'insaturations, a été commercialisé sous le nom *Oppanol* (Allemagne) et sous le nom *Vistanex* (Etats-Unis).

En 1956, **F. W. Stavelly**, de la société Firestone, a pu mettre au point la synthèse d'un caoutchouc 1,4-poly(cis-isoprène) employant une dispersion de lithium métallique dans le monomère isoprène ; en vertu de la ressemblance des propriétés au caoutchouc naturel, il fut nommé « *caoutchouc naturel synthétique* ». Au cours de la même année, **S. E. Horne** de Goodrich Laboratories utilisa un catalyseur de coordination récemment développé par **K. Ziegler** et **G. Natta**.

D'autres types de caoutchouc renfermant des hétéroatomes ont vu le jour tels que les polymères à base de soufre ; le caoutchouc polysulfure (*Thiokols* des Etats-Unis et *Perduren* de l'Allemagne) a pu être obtenu en faisant réagir le dichloroéthane avec le pentasulfure de potassium comme le montre la réaction suivante :



Bien que ce caoutchouc soufré fut synthétisé en 1840, il n'a été breveté qu'en 1927. Il convient, à ce stade, de mentionner l'évolution du prix du caoutchouc avec les progrès réalisés en synthèse ; il passe de \$ 3/Lb en 1910 à 3 cents/Lb en 1932 (Lb = pound = 454 g). Par ailleurs, le prix d'une roue pneumatique de véhicule coûta \$ 163 en 1920 et chuta à \$ 38,30 en 1936.

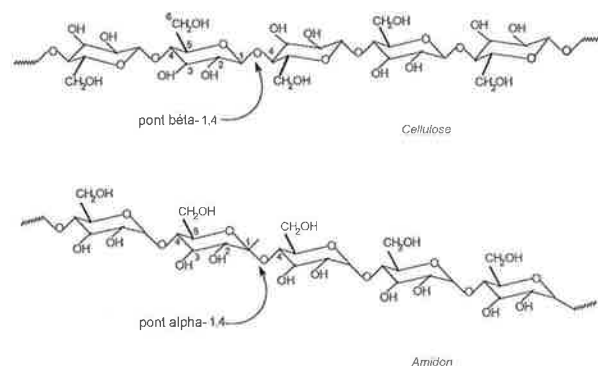
Cellulose - Amidon

Les études entreprises au cours du siècle dernier sur d'autres substances naturelles macromoléculaires telles que l'amidon, la cellulose, et les protéines, furent d'un grand

intérêt pour le développement de la science des polymères. A cette époque de l'histoire, il a été montré et prouvé que l'amidon, la cellulose, et un sucre (glucose) appartiennent à la famille des carbohydrates. **A. Payen** décrivit en 1839 la similitude étonnante entre l'amidon et la cellulose : « *En effet le bois contient une substance renforçant les cellules de structure ligneuse* ». Il affirma, de plus, que la cellulose peut être trouvée à l'état pur dans les fibres de coton. Sur une période de vingt années, une controverse sur les propriétés de la cellulose opposa **Payen** et **E. Frémy** ; pendant que le premier pensa que la cellulose et l'amidon sont constitués d'une même substance existant dans différents états d'aggrégation, **Frémy**, en 1859, attribua la différence de leurs propriétés à une isomérisation. En effet, bien que la dégradation par hydrolyse de l'amidon et de la cellulose donne le même produit « *dextrose* », leurs propriétés sont différentes.

En 1906, **A. G. Perkin** écrivit, au sujet de la cellulose, en lui proposant une structure non polymère : « *With the reference to the objection that so simple a structure is at variance with the physical properties which seem to indicate a body of high molecular weight. The suggested formula is only intended to represent cellulose in its unpolymérised form in which it may exist in ammoniacal cupric solution. The cellulose of fiber may be regarded either as a physical aggregate of simple molecules, or as a chemical polymer. The former hypothesis appears to us the more probable* ».

Les études de diffraction des rayons-X et d'autres méthodes chimiques ont révélé une différence dans les structures macromoléculaires de l'amidon et de la cellulose. Pendant que les conformations des D-glucoses sont β -1,4 dans la cellulose (les ponts éthers sont en position équatoriale de part et d'autre), elles sont α -1,4 dans l'amidon (alternance de positions, axiale et équatoriale).



Une propriété typique de l'amidon est sa fameuse interaction avec l'iode formant un adduit de couleur bleue, découverte par **J. J. Colin** et **Gauthier de Glaubry** en 1814 (cette découverte eut lieu trois années après celle de l'iode lui-même). Notons que ce complexe reste, à nos jours, un indicateur important dans l'étude cinétique des réactions chimiques.

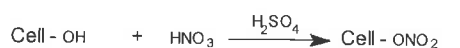
Alors que l'amidon présente une certaine solubilité dans l'eau chaude, la cellulose est insoluble dans l'eau. Le seul milieu solubilisant la cellulose est une solution ammoniacale de cuivre (II), la solution de **Schweitzer**, comme **Perkin** l'a observé.

Toutefois, il faut signaler que le traitement de l'amidon à l'eau chaude donne deux produits :

- *L'amylose* (10-20 %), un produit hydrosoluble donnant une couleur bleu-noir avec l'iode (conformation α -1,4)
- *L'amylopectine* (80-90 %), un produit insoluble donnant une couleur rouge-violet avec l'iode (α -1,4 + β -1,6).

Mercer observa, en 1845, que si l'on traite la cellulose avec une solution alcaline (solution de soude), on obtient un degré de gonflement appréciable. Cette technique, connue sous le terme de « *mercerisation* », restera la première étape lors d'une quelconque modification chimique de la cellulose.

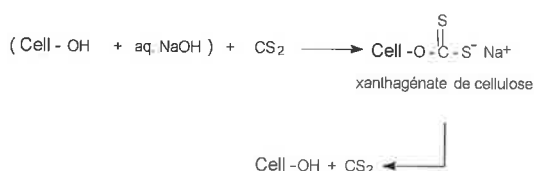
Il a été judicieux, à cause de son abondance naturelle, de penser à l'exploitation de la cellulose moyennant des modifications chimiques par le biais de ses trois groupements hydroxyle. L'une des modifications est la nitration qui fut décrite par **H. Braconnot** en 1833. La nitrocellulose, produit de cette réaction, constitue une matière première pour un grand nombre d'industries. Cette réaction a été améliorée par l'emploi de l'acide sulfurique comme activateur par **C. F. Schonbein** en 1847.



(Cell-OH = cellulose ; Cell-ONO₂ = nitrocellulose)

La solution de la nitrocellulose dans un mélange éther-éthanol a été communément dénommée « *collodion* », produit très employé comme liant dans les peintures laquées. La solubilité de la nitrocellulose a, en effet, élargi le champ d'application de la cellulose. Pour preuve, **H. de Chardonnet** publia un article, en 1887, décrivant la production des fibres de soie artificielle en extrudant une solution de nitrocellulose.

Une transformation de la cellulose très importante est celle qui est à la base de la production des fibres textiles, la *viscose* et les films de *cellophane*, par le biais du xanthogénate de cellulose comme l'a décrit **C. F. Cross** en 1884. Dans cette transformation, la cellulose est traitée par une solution d'alcali (mercerisation), suivie de la réaction avec le disulfure de carbone (voir réaction ci-après) ; le produit intermédiaire hydrosoluble est traité par un acide pour régénérer la cellulose dans la forme voulue selon le mode de moulage. Une autre découverte de valeur est la plastification externe de la nitrocellulose par le camphre, élaborée par **J. W. Hyatt** en 1870. En plus de son impact sur les propriétés élastiques de la nitrocellulose, le camphre réduit son inflammabilité et son explosivité qui restent parmi ses inconvénients intrinsèques. Le nom *Celluloid* fut attribué à la nitrocellulose plastifiée au camphre, et trouva un large usage industriel tel que la dentisterie, la fabrication de brosses à dents, de poupées, de balles de billard, de pellicules cinématographiques, etc.

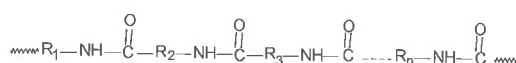


Des produits issus d'autres modifications de la cellulose sont à présent sur le marché tels que les alkyle et les aryle celluloses (méthyl, éthyl, propyl, benzyl cellulose, etc.), les acétates et les acétobutyrate de celluloses qui trouvent leur usage comme liants et comme agents d'anti-sédimentation dans le domaine des peintures. Le *Sephadex*, un dérivé cellulosique, sert comme polymère support pour l'attachement des enzymes pour conserver leur activité biologique dans certaines réactions enzymatiques.

Protéines

Dès 1850, on savait que la composition de certaines substances telles que le sang, l'albumine, les caséines animale et végétale renfermait des atomes d'azote, et qu'elle était identique pour un bon nombre de cas. Tous ces systèmes et d'autres sont constitués de protéines de dimension macromoléculaire et de poids moléculaire de l'ordre de 4 000 à 100 000. A cette époque, on n'avait pu isoler seulement trois résidus d'acides aminés à partir de certaines protéines : la *glycine*, par une hydrolyse acide de la gélatine, la *leucine*, par une hydrolyse de la fibre musculaire, et la *tyrosine*, par fusion alcaline de la caséine (protéine de lait). Rappelons que les protéines et les polypeptides (protéines de poids moléculaire de 100 000) sont des produits naturels de polycondensation des acides aminés qui sont au nombre de 22. Le terme copolymère ne peut s'y appliquer, cependant, vu le grand nombre de résidus d'acides aminés constituant les protéines et les polypeptides, le terme macromolécule s'avère adéquat à cause de leur poids moléculaire élevé.

Emil Fisher compte parmi les chimistes organiciens les plus éminents qui ont contribué largement à la compréhension de la chimie des protéines. Il est réputé par sa technique de séparation des acides aminés résultant de l'hydrolyse des protéines.



Structure polymère des protéines et des polypeptides
R₁, R₂, R₃, ..., R_n = Résidus d'acides aminés

Cette technique repose sur la conversion des acides aminés en leurs esters, suivie d'une distillation fractionnée de ces derniers. L'autre tâche, entreprise aussi par **Emil Fisher**, fut la synthèse des polypeptides (ou protéines) à partir des acides aminés via un enchaînement de réactions. Il réussit à surmonter le défi en préparant un polypeptide formé de 18 acides dont il commenta les propriétés de la manière suivante : « *The properties are close to those of proteins and had we first found them in nature, we should not have hesitated to consider them proteins* ». En menant ses travaux, **Emil Fisher** fut obligé d'admettre l'idée d'une molécule géante de poids moléculaire dépassant 10 000 proposée par **Hermann Staudinger**, et souligna dans l'une de ses conférences : « *I shall therefore continue experiments on the build-up of giant molecules* ». L'une de ses observations les plus frappantes fut l'action stéréospécifique d'un type de protéines appelées *enzymes* auxquelles il consacra ce passage : « *Among the agents utilized by the living cells the*

various proteins play a leading part. They are optically active and since they are formed from carbohydrates of the plant one may assume that the geometry of their molecules is similar to that of hexoses as far as asymmetry is concerned. With this assumption it is not hard to understand that yeast cells with their asymmetric agent can attack only those sugars whose geometry is not too far from that of glucose ». Il résuma cette observation en un fameux mécanisme de « key-lock » entre l'enzyme et le substrat : « Enzyme and glucoside have to fit each other like a lock and key ».

De nos jours, la synthèse de certains polypeptides est devenue réalisable grâce à l'utilisation judicieuse et ingénieuse des polymères synthétiques comme support de réactif chimique dans la synthèse. En effet, la chimie des polypeptides a connu une révolution depuis la mise en application des résines polystyréniques par **Robert Bruce Merrifield** dans leur synthèse (schéma 1). Ce biochimiste de *Rockefeller University* (prix Nobel en 1984) décrivit en 1959 un processus fascinant de la synthèse *in vitro* en phase solide des polypeptides moyennant la protection d'une des fonctions des acides aminés sur le support polystyrénique comme décrit dans le schéma 1. Cette technique ainsi développée a permis la synthèse de tout type de protéine en un temps record. Par exemple, la synthèse de l'enzyme *ribonucléase* (constituée de 124 acides aminés) peut être réalisée en quelques jours à l'aide d'une machine automatique conçue à base de cette théorie ; la méthode conventionnelle de synthèse de l'enzyme en question nécessitait environ 369 réactions avec 11 391 opérations en un temps relativement long. Par le biais de la synthèse de **Merrifield**, il a été possible de préparer les protéines suivantes : bradykinine, oxytocin, ACTH, et l'insuline (schéma 1).

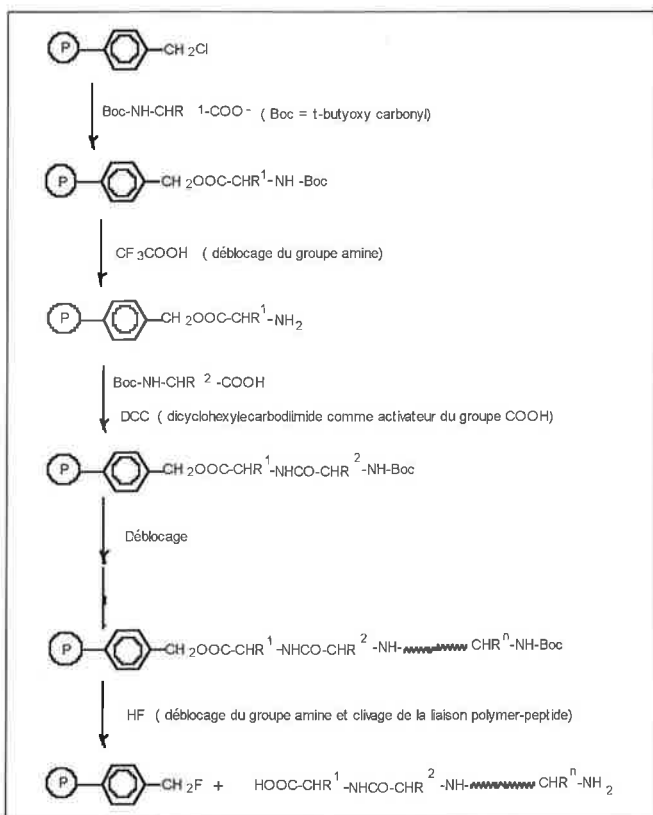


Schéma 1 - Synthèse de Merrifield des polypeptides.

La polymérisation par ouverture de cycle (voir ci-après ce type de polymérisation) de N-carboxyamino acid anhydride (NCA), amorcée par une amine primaire, a permis de synthétiser un polypeptide (**K. H. U. Usmanov** en 1961) (voir *Synthetic Polypeptides* de **C. H. Bamford et al.**, 1965).

Évolution de la notion de la macromolécule

Jusqu'aux années trente de ce siècle, l'idée de la macromolécule a été totalement rejetée car les composés polymères ne peuvent pas être purifiés par les méthodes conventionnelles telles que la distillation et la recristallisation. Pour les mêmes raisons, les polymères comme sous-produits des réactions organiques ont été à chaque fois non étudiés. La première observation d'une réaction de polymérisation fut notée par **E. Simon** en 1839, lorsqu'il distilla la résine storax en présence d'une solution de carbonate de sodium. L'analyse de l'huile obtenue, nommée *styrol*, révéla 89,25 % C, 10,24 % H, et une trace d'oxygène. Il importe de rapporter sa description de l'huile : « With old oil the residue which cannot be vaporized without decomposition is greater than with fresh oil, undoubtedly due to a steady conversion of the oil by air, light, and heat to a rubberlike substance ». Le phénomène de polymérisation fut aussi observé par **J. Blyth** et **A. W. Hofmann** en 1840, comme un changement d'état du styrène en une masse solide, quand exposé à la lumière ou à la chaleur. Leur surprise, comme celle de **Williams Greville**, fut la composition élémentaire du produit, une composition identique à celle du styrène inaltéré, la raison pour laquelle ils nommèrent la substance obtenue « *métastyrol* ». Notons qu'en 1866, **E. Erlenmeyer** a décrit cette substance comme étant le vinylbenzène. On rappelle que la structure réelle du benzène n'a été élucidée qu'en 1872 par **A. Kékulé**.

En dépit de la vague notion de polymère, **M. Berthelot**, en 1863, a pu tenir une conférence sur la polymérisation à la Société Chimique de Paris ; les polymères y furent traités comme étant des isomères spéciaux, des « oligomères ». Dans cette conférence, la polymérisation du styrène fut brièvement évoquée. Une conclusion particulièrement intéressante de cette conférence fut de souligner l'aptitude des composés, capables de réagir chimiquement par le biais de leurs insaturations, à la polymérisation, c'est-à-dire à « l'oligomérisation ». **Berthelot** constata que l'ajout d'une petite quantité d'acide tel que BF_3 est largement suffisant pour induire la polymérisation du pentène et du pinène, et que ce genre de polymérisation est accompagné d'un dégagement de chaleur. A ce sujet, il imagina un mécanisme faisant intervenir le rôle de la chaleur en disant : « En premier lieu, l'acide réagit avec le composé insaturé en libérant de la chaleur ; en deuxième lieu, cette chaleur va induire les molécules voisines à se polymériser avec davantage de dégagement de chaleur qui, une fois le processus déclenché, se répand à travers toute la masse comme un feu ». Il y a lieu de noter que **I. Kondakov** a rapporté en 1901 la première remarque sur le rôle de la polarité dans la polymérisation ionique : « The essential cause of the polymerization of divinyl compounds is the dependence of the properties of unsaturated carbon compounds on their electronegativity ».

Ethylene derivatives in which hydrogen is substituted by electronegative atoms or groups are apt to polymerize by light, heat, or catalysts. Since a double bond has electronegative properties, ethylene substituted by such a residue should also polymerize ».

D'autre part, **Kékulé**, dans l'une de ses conférences en 1878, fit allusion à l'idée de la réticulation en évoquant la théorie colloïdale proposée par **Thomas Graham** en 1861, quand il énonça : « *The hypothesis of chemical valence further leads us to the polymerization that a considerable number of single molecules may, through polyvalent atoms, combine to net-like, and, if we like to say so, to sponge-like masses which resist diffusion and which, according to Graham's proposal are called colloidal* ».

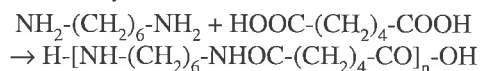
Les substances polymères telles que le caoutchouc, les protéines, l'amidon, et la cellulose, étaient beaucoup plus considérées comme des agrégats colloïdaux de petites molécules maintenues entre elles par des forces intermoléculaires. La notion de la molécule géante fut proposée par **Hermann Staudinger**. Parmi les figures scientifiques convaincues et défendant la version de l'état d'aggrégation, on trouve **P. Karrer**, un collègue de **Staudinger**, et **Pummerer**. Dans le souci de le convaincre de la non-existence de la macromolécule, **H. Wieland** disait à **Staudinger** : « *Laissez tomber l'idée des macromolécules ; les molécules organiques de poids moléculaire supérieur à 5 000 n'existent pas. Purifiez votre caoutchouc et il se cristallisera* ».

Hermann Staudinger dut mener un combat acharné au sein des chimistes sur le sujet de la macromolécule. Fallait-il des évidences expérimentales pour l'admettre ? Quelques années plus tard, des données expérimentales irréfutables ont prouvé l'entité macromoléculaire. Parmi ces études, on cite : a) les études aux rayons-X sur le caoutchouc étiré illustrant un diagramme similaire à celui d'une fibre (**J. R. Katz**, 1925), et sur la cellulose mettant en évidence sa structure semi-cristalline (**K. H. Meyer** et **H. Mark**, 1928) ; b) la détermination du poids moléculaire des polymères par la méthode d'ultracentrifugation (**T. Svedberg**, 1926) ; et c) les études viscosimétriques des solutions diluées des polymères et par conséquent la détermination de leurs poids moléculaires (**Staudinger**, 1928). La notion de la macromolécule pourrait, en outre, être justifiée par la synthèse délicate des polypeptides à 18 résidus d'acides aminés, indiquée ci-dessus, par **Emil Fisher** en 1924. Suite à la suggestion de ce dernier, **W. Kleeberg**, en 1891, reprit l'expérience de **O. Baeyer** sur les résines phénoliques en utilisant le formaldéhyde comme composé aldéhydique. Il obtint une masse insoluble et infusible, et conclut que le produit était dépourvu de sites phénoliques. A propos de ces résultats, **Baekeland**, qui fut le pionnier de ces résines, évoqua **Kleeberg** dans l'une de ses conférences en 1909 en disant : « *He could not crystallize his mass... he described his product in a few lines, dismissed the subject and made himself happy with the study of nicely crystalline substances* ». La narration de ce passage n'est faite que dans le but d'illustrer l'idée dominante que seuls des composés cristallisables avaient une existence réelle.

Polymères synthétiques de polycondensation

La première substance chimique polymère, mise au point par une réaction de condensation, fut celle de **C. Gerhardt** en 1850 quand il fit réagir le salicylate de sodium avec l'oxychlorure de phosphore en vue d'obtenir un anhydride. Il décrit ce produit qu'il appela « *salicylide* » : « *Extremely hard and difficult to detach from the container ; on warming, it turned into a soft viscous mass which solidified after some time* ». Une structure de tétraester cyclique fut proposée pour cette substance.

En dépit de sa ferme conviction de l'existence de la macromolécule, **H. Staudinger** doutait que la polycondensation puisse conduire à des composés de haut poids moléculaire, comme on peut trouver dans ce passage : « *[...] polycondensation cannot lead to products of high molecular weight [...] since the reactivity of a polymer decreases rapidly with increasing chain length* ». Chez Du Pont de Nemours, **Wallace H. Carothers**, depuis 1928, s'est consacré à la mise au point des polymères de polycondensation. Il publia plusieurs articles sur la polycondensation du glycol avec les diacides, leurs anhydrides, leurs esters, ou avec les carbonates diéthyl, formant des polyesters de poids moléculaire avoisinant les 5 000. D'autre part, il affirma qu'un haut polymère ne peut se former à partir de A-(R)-B ou de A-(R)-A + B-(R)-B (A et B sont des groupements fonctionnels susceptibles de réagir entre eux pour donner une nouvelle fonction organique), que si le processus intermoléculaire l'emporte sur le processus intramoléculaire qui favorise la formation de cycle. Au 82^e meeting de American Chemical Society (Buffalo, 1931), **Carothers** annonça que la polycondensation peut conduire à la formation des fibres complètement synthétiques qu'il qualifia de « *superpolymers* » ; ces fibres synthétiques ont reçu le terme de « *artificial silk* » (soie artificielle). La suite de ses travaux a été consacrée à la mise au point d'un polymère à partir de l'acide ε-aminocaproïque d'une part, et de l'hexaméthylène et l'acide adipique d'autre part. En effet, parmi les polymères, il y eut le poly(hexaméthylène adipamide) que la société Du Pont n'a pas tardé à fabriquer et à commercialiser, le fameux « *Nylon 6,6* ».



En 1938, **Paul Shlack** (BASF, Allemagne) arriva à la fabrication d'un polyamide, le Nylon 6, à partir d'un amide cyclique : le caprolactame.

P. J. Flory, recruté en 1934 par **Carothers**, a pu développer la majeure partie de la théorie de la polycondensation qu'on trouve dans le premier ouvrage sur la science des polymères : « *Principles of polymer chemistry* » (1953). Cet ouvrage demeure une référence première. Citons quelques unes de ses grandes contributions : 1) la notion de distribution des poids moléculaires ; 2) la théorie sur la chimie macromoléculaire en solution, mieux connue sous la théorie de Flory-Huggins (1942) et le paramètre d'interaction χ entre les molécules de solvant et les chaînes polymères ; 3) la cinétique simplifiée de la polycondensation par le biais de sa fameuse supposition : « *la réactivité chimique des groupements fonctionnels est indépendante de la longueur* ».

de la chaîne polymère » ; 4) la notion de point de gel (gélification) lors de la polycondensation d'un système de monomères de fonctionnalité moyenne supérieure à deux. Notons que la gélification de ces systèmes conduisent généralement à des matériaux polymères réticulés qui sont généralement définis comme *thermodurcissables*.

Paul Flory établit la cinétique de la polyesterification entre un acide dicarboxylique et un glycol : elle est de 3^e ordre en absence de catalyseur et de 2^e ordre en présence d'un acide de Brønsted. La relation de la conversion en fonction du temps a été par conséquent déduite comme suit pour les deux cas :

$$1/(1-p) = [M]_0 kt + 1 \quad (\text{avec catalyseur})$$

$$1/(1-p)^2 = 2[M]_0^2 kt + 1 \quad (\text{sans catalyseur})$$

(p étant le taux de conversion des groupements, $[M]_0$ étant la concentration initiale des groupements fonctionnels ; k étant la constante de vitesse).

Les résultats expérimentaux sont remarquablement en accord avec la théorie de Flory, ce qui ratifie le principe de l'*equal reactivity* cité en [3].

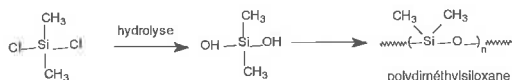
En 1941, il établit l'équation mathématique suivante de prédiction du point de gel pour un système de monomères du type : A - (R) - A + A - (R) - A + B - (R) - B

$$\frac{(p^2 \rho) / [1 - p^2(1 - \rho)] > 1/2}{A}$$

où ρ désigne la fraction des groupements dans le composé trifonctionnel. Cette relation a été plus tard vérifiée par **W. H. Stockmayer** en 1952. **Flory** reçut le prix Nobel de chimie en 1974.

Parmi les fibres synthétiques de grande importance, le poly(éthylène téréphtalate) commercialisé sous les marques « **Tergal**, **Mylar**, **Terylene** ou **Dacron** » a connu son essor grâce à **J. R. Whinfield** et **R. O. Gibson** (1944).

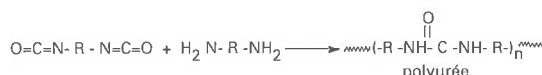
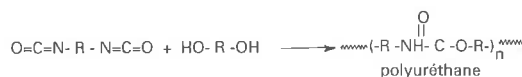
Les silicones ou les polysiloxanes furent le résultat d'une observation dans le cadre d'une recherche conduite par **Frederic S. Kipping**, en 1936, en Angleterre, sur la préparation des molécules organosiliciées douées d'une activité optique due à l'asymétrie centrée sur les atomes de silicium. Au lieu de ces molécules attendues, il remarqua des produits fortement visqueux et collants. **E. G. Rochow**, en 1943, décrivit cette classe de polymères et a tracé la réaction de synthèse comme suit :



L'intérêt des matériaux silicones se manifeste par leur grande résistance aux températures élevées. Rappelons que les premières empreintes sur la lune furent celles des bottes dont les semelles ont été faites de caoutchouc à base de méthylsilicone (expédition Apollo 11).

Otto Bayer, en 1947, entreprit des travaux sur la fabrication des polymères de polycondensation à partir des diisocyanates et de composés dihydroxylés et diamnés. Le fruit de ces expériences furent les polyurées et les polyuréthanes dont les applications sont nombreuses. Par exemple, les peintures « émail » pour électroménager et les peintures pour carrosserie (l'une des peintures les plus coûteuses),

demeurent des applications importantes. Il est intéressant de rappeler que le cœur artificiel « **Jarvic** » implanté dans le corps humain était à base de polyuréthane.



Lors de développement, en 1872, d'une nouvelle classe de colorants « *les phthaléines* » à partir des benzène polyhydroxylés, **Adolf von Baeyer** s'étonna de ne pas observer une coloration de la réaction simple entre le phénol et le diméthoxyméthane (source du formaldéhyde), mais d'obtenir une résine visqueuse. Quelques années plus tard (1909), **Léo Hendrick Baekeland** reprit minutieusement les travaux de **Baeyer** dans différentes conditions et put mettre au point les premières résines artificielles « *les résines formo-phénoliques ou phénoplastes* » : la réaction catalysée par un acide donna la résine *Novolaque* et celle catalysée par une base donna la résine *Résol* (schéma 2). **Baekeland** ne tarda pas (1906) à breveter ses découvertes et attribua le nom « *Bakélite* » à sa résine. Depuis, il ajouta 400 brevets sur ce type de résines. Une première application fut dans l'isolation électrique sous forme de vernis.

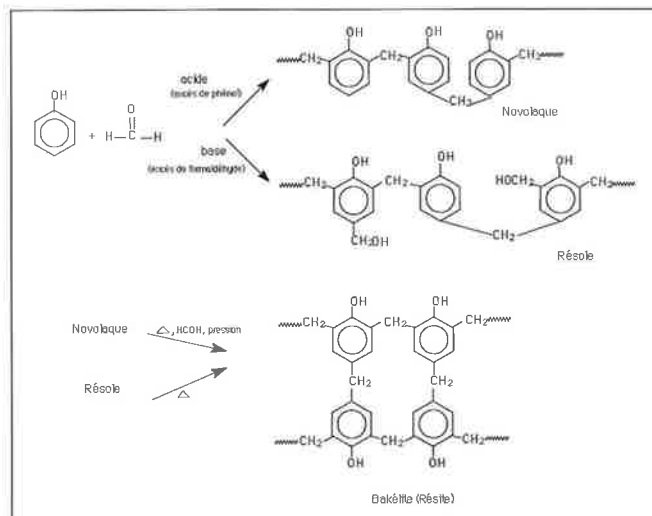


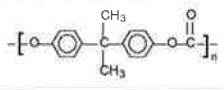
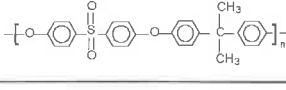
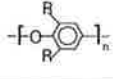
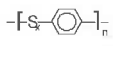
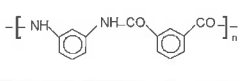
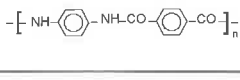
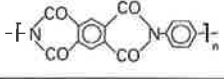
Schéma 2 - Synthèse des résines formophénoliques.

A l'instar des résines phénoplastes, **Henkel**, en 1939, développa « *les résines aminoplastes* » à base de mélamine et de formol. Ces résines, avec les urée-formol développées par **H. John** en 1918, constituent des liants performants dans la formulation de peintures « émail ».

Depuis plus d'une vingtaine d'années, une classe de polymères nommés « *engineering polymers* » a été l'objectif de nombreux chercheurs. Certains de ceux-ci sont des polycondensats qui peuvent se substituer aux matériaux métalliques en vertu de leur grande performance mécanique (le module de Young du Kevlar, un polyamide aromatique, est de $4,5 \times 10^{11}$ dynes/cm², avec une traction à la rupture σ_r ,

de 720×10^7 dynes/cm², comparé à celui du fer, 9×10^{11} dynes/cm² avec σ_f de 103×10^7 dynes/cm²). Ils sont caractérisés par la présence de structures aromatiques dans la chaîne comme on peut le remarquer dans le *tableau I* dans lequel on a compilé quelques-uns de ces polymères. Parmi cette catégorie de polymères figurent les composites de type polyimides fibre de carbone qui se substituent à l'aluminium dans l'industrie des avions et des engins spatiaux (aviation et aérospace) en vertu de sa haute résistance thermique et de leurs bonnes propriétés mécaniques.

Tableau I - Quelques polymères d'engineering.

Structure du polymère	Classe	Nom(s) de commerce	Auteur(s)
	Polycarbonates	Lexan Makrolon Merlon	Schnell Fox
	Polysulfone	Udel	—
	Polyéthers aromatiques, (PPO)	Noryl	Hay
	Thiokols	Ryton	—
	Polyaramides	Nomex	Morgan
	Polyaramides	Kevlar	Morgan
	Polyimides aromatiques	Kapton, H-film, XPI, Amanin	—

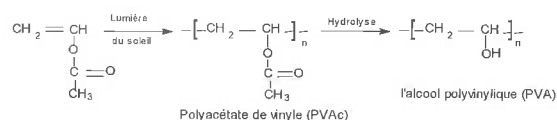
Polymères synthétiques d'addition

Polymérisation radicalaire

H. Staudinger, suite à ses nombreux travaux sur les monomères vinyliques, introduisit le concept d'amorçage propagation et terminaison. Il est à signaler que, jusqu'à ce stade, la nature de l'espèce activée mentionnée n'était pas claire mais avec le pressentiment qu'il s'agissait d'un radical libre, car l'emploi délibéré d'un amorceur pour induire la polymérisation vinylique n'était pas encore découvert ; on exposait le monomère vinylique à la lumière (soleil) ou au chauffage pour le polymériser. Ce pionnier en la matière (prix Nobel de chimie en 1953) fut le premier à établir la relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire du polymère, $[\eta] = K.M$ qui fut plus tard rectifiée à sa dernière forme $[\eta] = K.M^a$ connue sous l'équation de **Mark-Houwink-Sakurada**.

Il est intéressant d'indiquer que la fabrication industrielle de polyacétate de vinyle et de polychloroacétate

de vinyle (Allemagne, 1924) se faisait par la méthode ci-dessous :



Dans les mêmes années, **W. O. Herrmann** et **W. Haehnel** hydrolysèrent le polyacétate de vinyle et obtinrent, à leur surprise, l'alcool vinylique sous la forme polymère (poly-alcool vinylique).

En 1913, l'année où **F. Klatte** breveta un travail sur la possibilité d'utiliser le chlorure de polyvinyle (PVC) comme fibres synthétiques, **Otto Röhm** (fondateur de la société Röhm & Haas) découvrit les polyacrylates en tentant de dimériser les esters acryliques en présence de l'éthylate de sodium. Ce dernier décrit le matériau obtenu comme suit : « *transparent, highly elastic, with a faint odor of liquid ester* », et il le qualifia de « *pseudopolymer* ». Fortuitement, il découvrit le « *Plexiglas* » (polyméthacrylate de méthyle), dont les propriétés sont nettement supérieures à celles des verres obtenus à partir du nitrate de cellulose, utilisé dans les lunettes de protection.

Mécanisme et cinétique

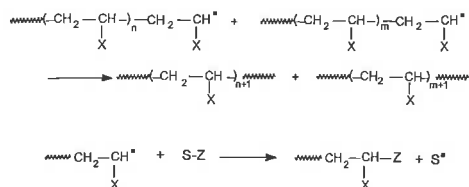
A partir de 1935, le mécanisme de la polymérisation vinylique commença à se dessiner suite à une série d'expériences méticuleuses. Comme on l'a signalé, le mode de terminaison était mal défini, dû à la non-disponibilité de méthodes d'analyse fiables pour la mise en évidence des groupements terminaux. En dépit de cela, **Staudinger** suggéra la possible interaction entre deux chaînes activées (radicalaires) avec un transfert d'hydrogène d'une extrémité d'une chaîne à celle d'une autre, plus tard connue sous le terme « *dismutation ou disproportionation* » :



Cette proposition fut acceptée par **G. V. Schulz** qui étudiait la cinétique de la polymérisation du styrène dont les résultats furent la dépendance de la longueur de la chaîne du rapport cinétique k_p/k_t et son indépendance de la vitesse d'initiation (k_p et k_t sont les constantes de vitesse de la propagation et la terminaison respectivement). Ces derniers résultats montrent bien que le polymère s'agrandit en taille dans l'étape de la propagation. **Flory** et **Schulz**, indépendamment, rapportèrent que la vitesse de polymérisation radicalaire est proportionnelle à $k_p/k_t^{0.5}$. **H. W. Melville** et **G. M. Burnett** (1945) ont appliqué la technique d'illumination périodique à l'aide d'un secteur rotatif (*rotating sector*) pour estimer k_p et k_t séparément en déterminant la durée de vie moyenne τ des centres radicalaires.

De son côté, **Paul Flory** affirma sans ambiguïté que les espèces propageantes dans la polymérisation vinylique sont des radicaux qui disparaissent par paires, soit par dismuta-

tion ou par couplage (*combination*) ou par transfert d'atomes (*chain transfer*) :



(S-Z est un agent de transfert de chaîne, Z est atome ou un groupelement labile).

En 1942, **R. G. W. Norrish** et **R. R. Smith** constatèrent que la polymérisation vinylique s'accélère fortement quand elle est à sa fin. Cette observation constitua un phénomène frappant car on devait s'attendre à une décélération du fait que, à temps prolongé, la conversion doit normalement chuter avec la concentration en monomère. Ces mêmes chercheurs ont pu élucider ce phénomène d'auto-accélération par une polymérisation minutieusement contrôlée moyennant la technique de la dilatométrie. En conséquence, ils l'expliquèrent par une lente diffusion de chaînes radicalaires au sein du milieu extrêmement visqueux pour se terminer. Depuis, ce phénomène demeure une réalité pour un grand nombre de monomères vinyliques connu sous les effets suivants : « *effet de Norrish-Smith* », « *effet de Trommsdorff* », et « *effet gel* ». Cet effet gel (à ne pas confondre avec le sens du gel discuté plus haut) a été plus tard confirmé par des études cinétiques entreprises par **J. Matheson** (1951) et par la spectroscopie ESR (**S. E. Bresler**, 1959).

Amorçage radicalaire

G. B. Taylor (1930) fut le premier à rapporter l'amorçage de la polymérisation de l'acétate de vinyle monomère par la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle (BPO). En plus, il remarqua que la conversion du monomère en polymère est suivie d'une contraction du système, phénomène qui sera plus tard le principe de la dilatométrie. Le BPO fut le seul initiateur radicalaire généralement utilisé. **Schulz**, en 1949, attira l'attention de l'ensemble des polyméristes sur l'emploi des composés azoïques comme amorceurs radicalaires, suite à son succès avec le triphénylméthylazobenzène. **Charles Overberger** mena, en 1951, ses études cinétiques de certaines polymérisations radicalaires avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et, depuis, ce dernier devenait l'initiateur de choix.

W. Kern breveta en 1943 l'emploi des agents réducteurs dans la polymérisation amorcée par les composés peroxydiques (système connu à présent comme amorceur *redox*) ; il y indiqua une accélération de la réaction. Trois années plus tard, **M. G. Evans** mentionna l'emploi du système $\text{Fe}_2^{+}-\text{H}_2\text{O}_2$, le célèbre réactif de Fenton, comme amorceur.

Le groupe de recherche de la société *Imperial Chemical Industries* (ICI), supervisé par **M. W. Perrin**, a pu convertir, en 1932, l'éthylène à haute pression en un produit huileux. Accidentellement, la présence de traces d'oxygène dans une de leurs tentatives révéla une accélération de la conversion de l'éthylène en substance solide : « *le polyéthylène* ». Ce procédé (oxygène, 250 °C, 500-3 000 atm), a été longtemps

utilisé pour fabriquer un type de polyéthylène connu par sa densité de ramification élevée (*LDPE*, *low density polyethylene* ou aussi connu sous *high-pressure polyethylene*, densité = 0,91-0,93 g/cm³, cristallinité = 50-60 %) ; presque 100 tonnes ont été produites en 1939. A cette époque de guerre, son application fut dans l'isolation de câbles de radar en vertu de sa très basse perte diélectrique.

Inhibition radicalaire

Autre trouvaille intéressante : le phénomène d'inhibition de la polymérisation radicalaire par certaines substances chimiques. **C. Moureu** et **C. Dufrasse** observèrent, en 1924, l'inhibition par l'hydroquinone de la transformation de l'acroléine ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) en résine. Ces mêmes chercheurs ont rapporté, la même année, l'observation suivante : la présence d'oxygène peut induire à l'abri de la lumière la formation d'une résine à partir de l'acroléine, et l'inhibe quand exposée à la lumière. L'effet inhibiteur de l'hydroquinone et d'autres composés organiques similaires permet de stabiliser un grand nombre de monomères sensibles à une autopolymérisation.

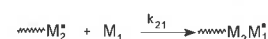
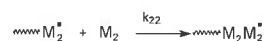
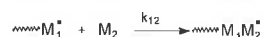
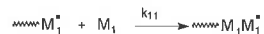
Copolymérisation radicalaire

W. O. Herrmann et ses collaborateurs ont réussi, en 1928, la première copolymérisation radicalaire, celle de l'acétate de vinyle monomère et le trichloro- ou le dichloroéthylène.

Six ans plus tard, **Staudinger** rapporta la copolymérisation du styrène-divinylbenzène, dans le but de réticuler les chaînes polystyrènes. Il trouva même que la densité de réticulation est fortement liée à la quantité de divinylbenzène mise en œuvre.

D'autre part, **T. Wagner-Jauregg** montra, en 1930, la copolymérisation de l'anhydride maléique avec le stilbène (l'anhydride maléique est connu par sa non-homopolymérisabilité). Quatorze ans après, **F. R. Mayo** et **F. M. Lewis** d'un côté, et **T. Jr. Alfrey** et **G. Goldfinger** indépendamment, établirent les équations des rapports de réactivité (r_1 et r_2) des monomères vinyliques (M_1 est le comonomère de M_2 et vice versa) dans une copolymérisation radicalaire :

$$r_1 = k_{11} / k_{12} ; r_2 = k_{22} / k_{21} \\ (\text{ } k_{ij} = \text{les constantes de vitesse})$$



Le produit $r_1 r_2$ permet de prédire la structure interne du copolymère : statistique, séquencée, ou alternée.

En 1947, **T. Jr. Alfrey** et **C. C. Price** introduisirent deux autres paramètres inhérents à chaque couple de monomères dans une copolymérisation : Q et e , représentant respectivement la réactivité du monomère et sa polarité. Depuis, on connaissait le « *Q-e scheme* » d'**Alfrey** et **Price**. Ces fac-

teurs sont liés aux rapports de réactivité r_1 et r_2 comme illustrés dans les équations suivantes :

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Le système empirique $Q-e$ présente l'inconvénient d'être exempt d'une théorie approfondie. Pour répondre à cette objection, **C. H. Bamford** et **A. D. Jenkins**, en 1959, ont développé une théorie dans laquelle les réactivités et les polarités du radical et du monomère sont liées dans une relation ressemblant à l'équation de **Hammett** :

$$\log k_M = \log k_T + \beta + \alpha \sigma$$

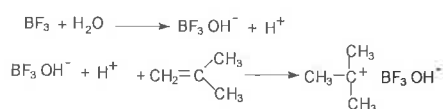
(σ est liée à la polarité du radical ; $\log k_T$ est liée à la réactivité du radical ; α et β sont liés respectivement à la polarité et la réactivité du monomère ; k_T , k_M sont les constantes de vitesse de la réaction du radical avec le toluène et le monomère respectivement).

De nombreuses méthodes d'estimation de ces rapports ont été proposées dont les plus couramment utilisées sont les suivantes : *Mayo-Lewis* (1944) ; *Fineman-Ross* (1950) ; *Yerzilev-Brohhina-Roskin* (1969) ; *Tidwell-Mortimer* (1965) ; *Kelen-Tüdös* (1975).

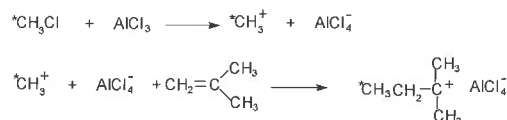
Polymérisation ionique

À l'époque où la notion de la macromolécule a été méconnue, **M. Berthelot**, en 1866, décrivit la première polymérisation ionique. Ce fut la polymérisation du styrène catalysée par l'acide sulfurique. Dix ans plus tard, alors que **A. Butlerov**, en 1877, a pu déclencher la polymérisation de propylène par BF_3 , **J. Wislicenus** de son côté utilisa avec succès l'iode pour induire la polymérisation de l'éther de vinyle et de méthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$). Il y a lieu de rappeler que la catégorie de monomères susceptibles à la polymérisation cationique sont ceux possédant un substituant donneur d'électrons. En 1926, **Staudinger** déclencha la polymérisation de styrène et celle de α -méthylstyrène en présence de tétrachlorure d'étain (SnCl_4). Le mécanisme de cette polymérisation cationique a été suggéré en partie par **F. C. Whitmore** en 1934 en proposant l'entité de l'ion carbénium (une nomenclature introduite pour un type de carbocation par **G. A. Olah** en 1972 pour le différencier d'un carbonium classique).

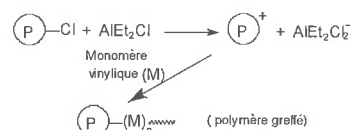
L'un des phénomènes qui a intrigué nombreux chercheurs fut la non-polymérisabilité des monomères vinyliques par les acides Lewis (les catalyseurs de Friedel-Crafts) excessivement anhydres. **M. Polanyi**, en 1946, montra que l'eau en traces cocatalysa la polymérisation. **A. G. Evans** et **G. W. Meadows** confirmèrent l'idée de **Polanyi** en essayant de polymériser (mais en vain) l'isobutène avec BF_3 rigoureusement sec (le BF_3 et le SnCl_4 utilisés respectivement par **Butlerov** et **Staudinger** devaient être certainement hydratés). Ils proposèrent la formation d'un proton qui attaque le monomère, comme suit :



P. H. Plesch, en 1953, montra la possibilité d'initier la polymérisation du styrène par le système « SnCl_4 -bromure d'alkyle ». Dans ce cas, l'halogénure d'alkyle, comme l'eau, peut aussi jouer le rôle de cocatalyseur (coamorceur) quand il est ajouté au catalyseur (amorceur) de Friedel-Crafts. Par conséquent, un carbocation généré par cette réaction amorcerait la polymérisation comme le proton. Cette suggestion fut soutenue en 1960 par **J. P. Kennedy**, en choisissant le chlorure de méthyle radioactif ($^*\text{CH}_3\text{Cl}$) et montrant, par spectroscopie, la présence des méthyles radioactifs comme groupements terminaux :



J. P. Kennedy et **R. R. Smith** ont élégamment appliqué en 1974 cette notion de l'initiation cationogénique à la mise au point d'un copolymère greffé par le biais de cations polymères comme suit :



Une classe importante d'amorceurs cationogéniques sont les sels des ions carbéniums stables tels que les sels d'hexachloroantimonate (SbCl_6^-), de cations cycloheptatriényle (C_7H_7^+) et de triphénylméthyl (Ph_3C^+) (**A. Ledwith** en 1969).

Il est important de rappeler que, en vertu du mécanisme ci-dessus, **Kennedy** en 1978 corrigea l'attribution erronée de l'amorceur et du coamorceur en publiant : « *The proto-gen or the cationogen is referred to as the initiator while the Lewis acid is the cointiator* ». C'est-à-dire, dans le système $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, l'eau est l'amorceur et BF_3 le coamorceur, et non pas l'inverse.

Bien que des produits d'une polymérisation anionique, en l'occurrence les caoutchoucs synthétiques Buna (voir ci-dessus : caoutchouc naturel et caoutchouc synthétique), aient été mis au point, ce n'est qu'en 1948 que **R. G. Beaman** proposa l'idée de la « *polymérisation anionique en chaîne* ». Méticuleusement, il a conduit la polymérisation de méthacrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH-CN}$) par une série d'amorceurs anioniques tels que les réactifs de Grignard, le sodium ou le lithium dans l'ammoniaque liquide, et les sels de l'anion triphénylméthyle. Dans un monomère vinylique $\text{CH}_2=\text{CH-X}$, la susceptibilité aux amorceurs anioniques croît avec l'électronégativité de X.

Karl Ziegler et ses collaborateurs, s'inspirant de la polymérisation du butadiène par le sodium métallique pour obtenir le caoutchouc synthétique (**Lebedev**), ont prouvé que les composés tels que le cumyl potassium, le butyl lithium, et le triphénylméthyl sodium sont d'efficaces amorceurs anioniques pour certains monomères vinyliques.

En 1939, la société Du Pont breveta la polymérisation d'un certain nombre de monomères vinyliques par le système « *naphthalene-sodium* » dont la nature réelle a été révélé

lée par **S. I. Weissman** et ses collaborateurs en 1956, comme étant le sel de l'anion radical de naphthalène :



En menant scrupuleusement une polymérisation anionique dans des conditions à éviter tout processus de terminaison (transfert de chaîne), **M. Szwarc** a pu, en 1956, mettre en évidence l'existence de « polymère vivant » (*living polymer*) dont la durée de vie est indéfinie. En profitant de ce phénomène, on peut synthétiser des matériaux copolymères sur mesure (*tailor-made copolymer*). Par exemple, **Szwarc et al.** (1956) ont pu développer un élastomère thermoplastique dont la chaîne renferme une séquence élastomère entre deux séquences rigides. Les copolymères séquencés styrène-isoprène-styrène et styrène-butadiène-styrène, qui sont des matériaux élastomères thermoplastiques, commercialisés sous les noms *Kraton* et *Cariflex*, sont préparés à présent par cette technique. Ces matériaux se comportent comme caoutchouc aux températures ambiantes et thermoplastiques aux températures élevées auxquelles leur transformation est possible.

Polymérisation par coordination

Karl Ziegler, à l'Institut Max Planck, étudiait l'alkylation des oléfines telles que l'éthylène par les alkylaluminium $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. En 1950, son groupe observa la polymérisation de l'éthylène par $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à basse pression (1-10 atm) et basse température (50-75 °C) (comparer ces conditions à celles citées plus haut pour la production de LDPE). Ces conditions de polymérisation ont permis d'obtenir un polyéthylène (*HDPE*, *high density polyethylene* ou aussi *low-pressure polyethylene*) linéaire donc hautement cristallin (80-90 %) et, par conséquent, relativement dense (densité = 0,94-0,96 g/cm³). Les polyéthylènes (LDPE et HDPE) ont été commercialisés sous différentes nomenclatures : *Alaton*, *Hostalen*, *Marlex*, et *Petrothene*. **Guilio Natta**, à Milan, qui travaillait à la société Montecatini, incita en 1954 son groupe de recherche à polymériser le propylène par le catalyseur de **Ziegler** espérant trouver un polymère linéaire et de haut poids moléculaire. Ils obtinrent un polypropylène hautement cristallin, une propriété que **Natta** imputa à la configuration des atomes de carbone asymétriques de la chaîne et proposa le terme « *isotactique* » à la structure du polypropylène. Il en déduit une autre morphologie comme rapporté dans ce passage : « *a spiralization of the principal chain must take place* ». D'autres polymères isotactiques (par exemple : polystyrène, poly α -butène) ont été obtenus dans les conditions de **Ziegler**. **Natta** arriva à préparer le poly(1,2-butadiène) avec une prédominance *cis* ou *trans* et d'une stéréorégularité qu'on appelle *syndiotactique* (schéma 3, **R** et **S** désignent les configurations de **Cahn-Ingold-Prelog**).

Le tableau II rassemble quelques exemples de catalyseurs de **Ziegler-Natta** (généralement, les systèmes « sel de métaux de transition-trialkyl ou halodialkylaluminium » tel que $\text{TiCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, sont connus comme catalyseurs de

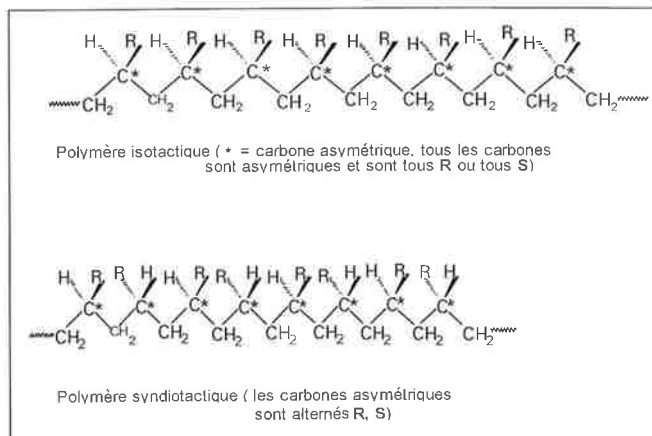


Schéma 3 - Illustration de la tacticité.

Tableau II - Systèmes catalyseurs de Ziegler-Natta.

	Composé de métal de transition	Alkyl d'aluminium
Catalyseurs homogènes	$\text{VCl}_3, \text{V}(\text{acac})_3$	R_2AlCl
	$\text{VCl}_4, \text{VOCl}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn} + \text{AlBr}_3$
	Et_2TiCl_2	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$
Catalyseurs hétérogènes	TiCl_4	Et_3Al
	TiCl_3	Et_2AlCl
	VCl_3	R_3Al

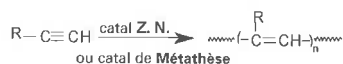
Ziegler-Natta). Ces deux chercheurs sont depuis devenus les maîtres de la polymérisation de coordination et pour leurs grandes contributions, ils ont été les lauréats en commun du prix Nobel en 1963.

Le système « *isopropoxyde de sodium-alkyl sodium* » connu sous le nom « *catalyseur Alfin* » a été découvert par **A. A. Morton** en 1950 qui a montré sa catalyse stéréorégulière comme ceux de **Ziegler-Natta** mais avec un mécanisme anionique. Avec ce système, un polystyrène isotactique a été obtenu à très basse température (-20 °C).

Le procédé **Montecatini** est une variation de **Ziegler-Natta**, utilisant le TiCl_3 au lieu de TiCl_4 ; ce système s'avère doué d'une stéréospécificité supérieure au premier. Depuis, d'autres catalyseurs de performance identique ou meilleure ont été mis au point et sont largement utilisés dans l'industrie. Dans ce cadre, on cite les systèmes les plus en vogue : le procédé **Phillips** qui est basé sur l'oxyde de chrome supporté sur le silice-alumine ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) à pression de 60-100 atm, le procédé **Indiana** qui utilise l'oxyde de molybdène supporté sur l'alumine ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) à une pression de 30-40 atm.

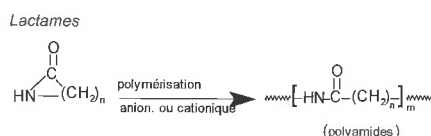
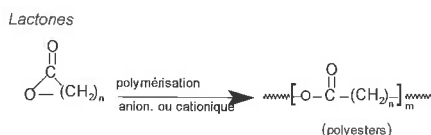
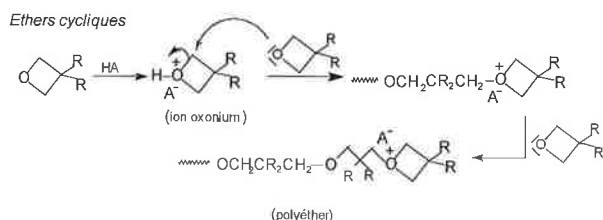
Les catalyseurs de type de **Ziegler-Natta** ont fait l'objet d'études dans la polymérisation des monomères acétyléniques, difficilement polymérisables par les voies ordinaires. Dans les années 1970, **H. Shirakawa** a pu réaliser la polymérisation de l'acétylène en présence de $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4\text{-AlEt}_3$ dans le but d'obtenir un matériau organique doué d'une certaine conductivité électrique. Le polyacétylène obtenu est insoluble, sensible à l'oxydation par l'air, et se décompose sans fondre. **MacDiarmid** et **Heeger** ont aussi élaboré des catalyseurs similaires pour ce genre de polymérisation. Depuis 1980, les catalyseurs de types $\text{FeL}_3\text{-AlR}_3$ (type

Ziegler-Natta) et WL_3 (métathèse) (L étant un ligand) sont révélés performants dans la polymérisation des acétylènes monosubstitués et les substances polyacétyléniques obtenues sont de haut poids moléculaire, colorés, et doués de propriétés semiconductrices (ces deux dernières caractéristiques sont dues à la forte conjugaison des insaturations dans la chaîne).

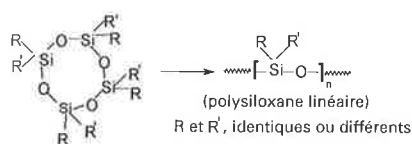


Polymérisation par ouverture d'hétérocycle

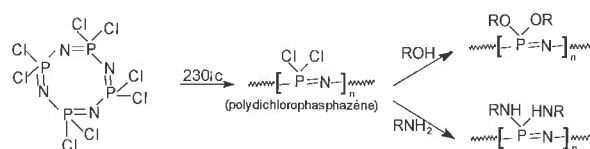
Peu avant les années 1960, un autre type de polyaddition « la polymérisation par ouverture de cycle » a élargi les possibilités de formation de polymères. Les composés organiques hétérocycliques peuvent s'ouvrir pour s'ajouter successivement jusqu'à une terminaison quelconque. L'amorçage, et par conséquent la polymérisation, peut être anionique ou cationique. Le facteur thermodynamique impose que seuls les cycles inférieurs à 5 et ceux supérieurs à 7 sont polymérisables par cette voie. Au Japon, dans les années 1970, **T. Saegusa** rapporta la polymérisation de nombreux éthers cycliques ainsi que les thiétanes. En Belgique, c'est **E. Goethals** qui mena, au cours de cette période, la polymérisation des aziridines pour obtenir les polyalkylamines. Quelques exemples de ce type de polymérisation sont tracés ci-dessous ; leurs produits sont quelquefois ceux de la polycondensation (polyesters, polyamides, etc.) :



Les silicones, discutées comme étant des polymères de polycondensation, ont pu être préparées par l'ouverture de cycle des monomères siloxanes comme le montre la réaction suivante :



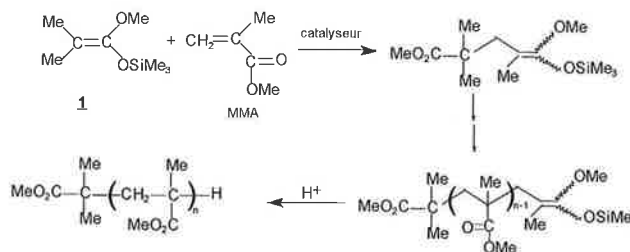
Depuis 1975, **H. R. Allock**, aux États-Unis, a découvert les polyphosphazènes. Un exemple de ce type de réaction est illustré comme suit :



Le mécanisme de cette réaction pourrait être cationique par fragmentation ionique de la liaison à haute température. Le polydichlorophosphazène est un élastomère réactif qui peut être facilement converti en dialkoxy et diamino polyphosphazène, des polymères beaucoup plus stables.

Polymérisation par transfert de groupe (GTP)

L'équipe de recherche de Du Pont de Nemours a récemment rapporté et breveté (1983) une nouvelle technique de polymérisation anionique des esters méthacryliques appelée « group transfer polymerization, GTP ». Il s'agit d'une polymérisation anionique dont le carbanion propageant est protégé. Cette polymérisation est distinguée par la présence permanente de polymères vivants qui permet de produire des matériaux de différentes architectures. Des masses moléculaires de l'ordre de 160 000 avec une faible polymolécularité ($M_w/M_n = 1,2-1,8$) ont été rapportées. La réaction élémentaire de GTP est une addition type de Michael d'un acétal de silylcétène **1** sur le monomère méthacrylique comme décrit dans l'exemple suivant :



Cette réaction est catalysée soit par des catalyseurs nucléophiles ou par des catalyseurs acides de Lewis. Les monomères polymérisables par cette voie sont une variété d'esters et de nitriles de α,β insaturés. Parmi les initiateurs de GTP, on cite les acétals de silylcétène **1**, les cyanures et les sulfures de triméthysilyle **2** et **3** ; notons que, dans tous les cas de figure, ces amorceurs subissent une addition-1,4 sur le monomère générant un acétal de silylcétène.



Conclusion

En parcourant avec un intérêt particulier les différentes étapes de l'histoire de la science des polymères, on observe que le développement de cette science moderne s'est effectué avec des étapes accompagnées de tournants et d'événements.

ments très marquants. Diverses controverses ont embelli cette histoire et ont constitué un bouillonnement très fructueux qui a permis d'établir les fondements de cette science. Les chimistes, physico-chimistes, physiciens et mécaniciens apportent désormais des contributions fondamentales pour la compréhension de l'organisation et des relations structure-propriétés.

L'historique des polymères et leur développement décrits dans ce manuscrit sont loin d'être exhaustifs surtout que d'autres phénomènes et d'autres innovations surgissent de jour en jour, épaulés par les techniques modernes sans cesse en progrès. De nouveaux polymères sont mis au point pour diverses applications quelquefois très spécifiques. Aussi spécifiques sont certaines polymérisations telles que les *polymérisations énantiomérique, stéréosélective, et stéréosélective*. On réalise de plus en plus de nouvelles voies de synthèse macromoléculaire, appliquées à l'échelle laboratoire et industrielle, moyennant des systèmes amorceurs nouveaux. La chimie synthétique moderne des polymères

est particulièrement ciblée vers l'élaboration de polymères mimant les biopolymères pour élucider les rôles de ces derniers. En effet, la synthèse des polymères de structure supra-moléculaire et hélicale qualifiée de « *recognition-directed self-assembly to highly-ordered systems in the biopolymeric world* » intéresse, de nos jours, de nombreux chercheurs.

Références

- [1] Herbert Morawetz, *Polymers : the Origins and Growth of a Science*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1985.
- [2] Louis F. Fieser and Mary Fieser, *Rubber in Organic Chemistry*, 2nd Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
- [3] George Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1981.
- [4] Robert W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers (John Wiley and Sons Inc.), New York, 1967.
- [5] Frank. A. Bovey and Field. H. Winslow, *Macromolecules, an introduction to polymer science*, Academic Press Inc., 1979.
- [6] Joseph C. Salomone, *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, New York, 1996.