

# Du bon usage du degré de polymérisation en nombre

Thierry Hamaide, Laurent Fontaine et Jean-Luc Six

## Résumé

Les macromolécules constituant les polymères sont souvent décrites en termes d'unités de répétition issues des monomères mis en œuvre. Cette description basique est très rapidement mise en défaut dans le cas de nombreux copolymères. Il est donc naturel pour le chimiste de raisonner en termes d'unités monomère et non pas en unités de répétition, que l'on traite d'une polymérisation en chaînes ou par étapes. Cette distinction est d'autant plus nécessaire que le degré de polymérisation d'une macromolécule est défini comme le nombre d'unités monomère constituant cette macromolécule. Enfin, cette approche permet de mener à bien facilement et sans approximation les calculs de bilans molaire et massique.

## Mots-clés

**Macromolécule, unité monomère, unité de répétition, degré de polymérisation.**

## Abstract

### Proper use of the number-average degree of polymerization

Macromolecules are often described as a succession of repeating units issued from the monomers. This approach suffers from a lack of precision and cannot be used to describe most of the copolymers. It is deserved to speak and reason in terms of monomer units, especially since the degree of polymerisation is defined as the number of monomer units constituting the macromolecule, whatever the polymerization (chain or step growth polymerization). Molar and mass balances are thus easily carried out, without any approximation.

## Keywords

**Macromolecule, monomer unit, repeating unit, degree of polymerization.**

Lors des réactions de polymérisation, le chimiste met en œuvre des monomères qui s'enchaînent sous forme d'unités monomère (UM) dans les macromolécules. Selon le nombre de monomères mis en jeu, la réactivité de ceux-ci et les procédures expérimentales, la structure des macromolécules peut être décrite en termes d'unités de répétition (UR) dont la structure chimique découle naturellement de celles des monomères [1-6]. Si unité monomère et unité de répétition peuvent être identiques, cela n'est pas toujours le cas et il convient de savoir faire la distinction. Les quelques exemples élémentaires rapportés ci-après suffiront à préciser cette différence.

On peut rappeler ici que le règlement REACH définit un polymère comme « une substance constituée de molécules caractérisées par la séquence d'un ou plusieurs types d'unités monomère. Ces molécules doivent être réparties dans une plage de masses molaires. Les différences de masse molaire peuvent être principalement attribuées à des différences de nombre d'unités monomère. Une molécule de polymère (sic) est une molécule qui contient au moins trois unités monomère liées de façon covalente à au moins une unité monomère ou un autre réactif » [7].

Enfin, la distinction entre UM et UR est essentielle dès lors que l'on veut effectuer les bilans molaire et massique sans risque de se tromper.

## Unités monomère et unités de répétition

La mise en œuvre d'un monomère unique conduit à un homopolymère. Dans ce cas, unité monomère et unité de répétition se confondent généralement (figure 1).

Les choses se compliquent rapidement dès lors que deux monomères, voire davantage, participent à la construction

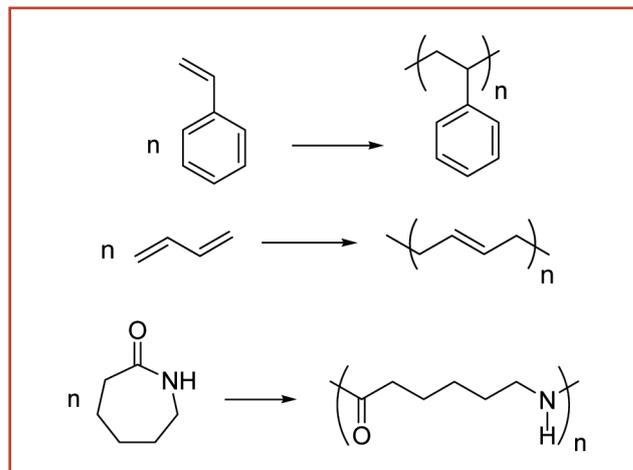


Figure 1 - Unités monomère et unités de répétition se confondent dans le cas des homopolymères. Le degré de polymérisation est alors égal au nombre d'unités de répétition. Exemples du polystyrène, polybutadiène-1,4, polyamide-6.

des macromolécules (figure 2). On obtient alors des copolymères dont la distribution des diverses unités monomère dans les macromolécules dépend de la réactivité des monomères et de leurs concentrations relatives. Par exemple, l'introduction simultanée de styrène et de butadiène en présence d'un amorceur radicalaire ou anionique conduit à la formation d'un copolymère statistique. L'introduction séquentielle de ces deux mêmes monomères en présence d'un amorceur anionique conduit à un copolymère à bloc dont les longueurs sont régies par le rapport [monomère]/[amorceur] initial. Il n'est pas possible dans ces cas de définir précisément une unité de répétition. Par contre, la mise en

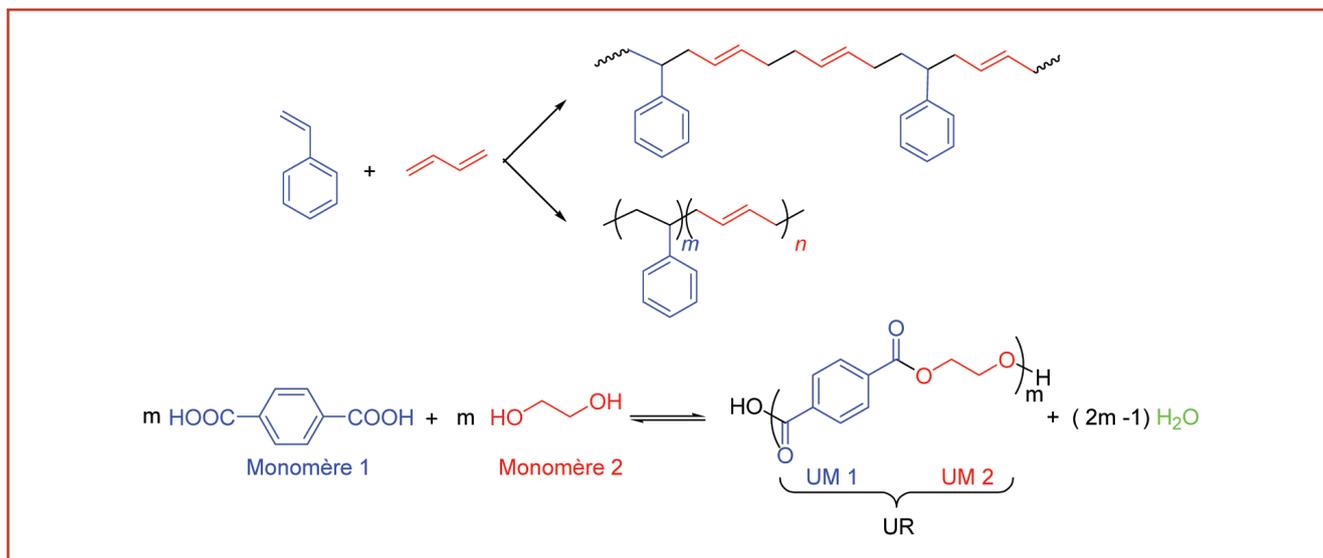


Figure 2 - Les unités de répétition diffèrent notablement des unités monomère dans le cas des copolymères. Exemple de copolymères statistique, à bloc et alterné (on ne considère ici que le polymérisation 1,4 du butadiène).

œuvre d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique conduit à un copolymère parfaitement alterné (PET) [8] dont la masse molaire moyenne dépend de la procédure expérimentale. L'unité de répétition est ici clairement mise en évidence, alors constituée de deux unités monomère, et on voit que le nombre d'unités monomère est différent du nombre d'unités de répétition.

Puisque le travail du chimiste consiste à faire réagir des monomères, il est donc naturel de raisonner en termes d'unités monomère et non pas en unités de répétition. Cette approche est d'autant plus intéressante puisque par définition, le degré de polymérisation d'une macromolécule est le nombre d'unités monomère constituant cette macromolécule. Puisqu'un polymère est un assemblage de macromolécules de degrés de polymérisation différents, il nous faut considérer un degré de polymérisation moyen en nombre, noté  $\bar{X}_n$  [9] et défini par le rapport du nombre total d'unités monomère sur le nombre de macromolécules (éq. 1). On en déduit directement la masse molaire moyenne en nombre, définie par le rapport de la masse de polymère sur le nombre de moles de macromolécules (éq. 2) :

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i X_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2)$$

avec  $N_i$  le nombre de moles de macromolécules de degré de polymérisation  $X_i$ , et  $m_i$  la masse (en g) de toutes les macromolécules de masse molaire  $M_i$  (en g/mol).

Le nombre d'unités monomère est égal à la quantité de monomère ayant réagi. Le nombre de macromolécules formées dépend du mode de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation...) comme développé dans les paragraphes suivants.

## Polymérisation en chaîne

### Par voie anionique

On considère ici le cas simple d'un amorçage total et instantané (cas du *s*-BuLi par exemple) pour lequel le nombre de moles de macromolécules formées est égal au nombre de moles d'amorceur mis en œuvre.

Le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit en fonction de la conversion  $p$  en monomère :

$$\bar{X}_n(p) = \frac{[M(0)] \times p}{[A(0)]} \quad (3)$$

où  $[M(0)]$  et  $[A(0)]$  sont respectivement les concentrations molaires initiales en monomère et en amorceur.

Si la cinétique de polymérisation suit une loi d'ordre 1 par rapport au monomère, on obtient la relation :

$$\bar{X}_n(t) = \frac{[\Delta M(t)]}{[A(0)]} = \frac{[M(0)] - [M(t)] \cdot \exp(-Kt)}{[A(0)]} = \frac{[M(0)]}{[A(0)]} (1 - \exp(-Kt)) \quad (3')$$

avec  $K = k_p \cdot [A(0)]$ , la constante de vitesse de polymérisation, et  $k_p$  la constante de vitesse de propagation.

### Polymérisation radicalaire

La polymérisation en chaîne par voie radicalaire peut être amorcée par un amorceur chimique, par exemple AIBN ou POB, dont la décomposition thermique apporte les radicaux primaires.

Le nombre d'unités monomère se déduit toujours de la cinétique de polymérisation. Le nombre de macromolécules est égal à la quantité de radicaux ayant effectivement amorcé une chaîne, en tenant compte du rapport entre les réactions de terminaison par couplage et de terminaison par dismutation. La connaissance de la cinétique de décomposition de l'amorceur permet donc d'appréhender le nombre  $N(t)$  de macromolécules effectivement produites, à savoir  $N(t) = 2f \cdot \Delta A(t) \cdot \phi$  ( $f$  est l'efficacité de l'amorceur,  $\phi = 0,5$  dans le cas du couplage,  $\phi = 1$  dans le cas de la dismutation ; de façon générale,  $\phi$  est compris entre 0,5 et 1 selon la proportion de couplage et de dismutation).  $\Delta A(t)$  est le nombre de moles

d'amorceur décomposées au temps  $t$ , sachant que la décomposition suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'amorceur, dans le cas des amorceurs de type peroxyde ou diazoïque.

Si l'approximation de l'état quasi-stationnaire est respectée, et si la consommation du monomère est suffisamment rapide devant la décomposition de l'amorceur, on peut négliger la variation de concentration de l'amorceur dans le milieu réactionnel. La cinétique de polymérisation suit alors une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère et le degré de polymérisation moyen en nombre peut s'écrire :

$$\bar{X}_n = \frac{[M(0)] \cdot (1 - \exp(-Kt))}{2f \cdot [\Delta A(t)] \cdot \varphi} = \frac{[M(0)] \cdot (1 - \exp(-Kt))}{2f \cdot \varphi \cdot [A(0)] \cdot (1 - \exp(-k_d t))} \quad (4)$$

avec  $K = k_p[M^*(t)]$ , la constante de vitesse de polymérisation,  $k_p$  la constante de vitesse de propagation, et  $[M^*(t)]$  la concentration en macroradicaux.

Cette expression décrit globalement l'évolution du degré de polymérisation si le temps de réaction est inférieur au temps de demi-vie de l'amorceur  $t_{1/2} = \ln(2)/k_d$ . Dans le cas contraire, il convient de reprendre la loi cinétique exacte tenant compte de la décomposition de l'amorceur.

Enfin, lorsque l'on considère un intervalle de temps de réaction de l'ordre de grandeur du temps de vie d'un macroradical, on obtient le degré de polymérisation moyen en nombre des macroradicaux, encore appelé longueur cinétique moyenne  $\bar{\lambda}$  égale au nombre moyen d'unités monomère par macroradical à un instant donné. Il est facile de montrer que dans le cas des hypothèses précédentes,  $\bar{\lambda} \propto [M]$ .

## Polymérisation par étapes

### Les approches

Dans le cas de la polymérisation par étapes, la relation (1) est toujours valable, mais son application repose sur quelques hypothèses simplificatrices qu'il convient de discuter.

Considérons d'abord la réaction de deux monomères difonctionnels, par exemple l'acide téréphtalique (AT) et l'éthylène glycol (EG). Les réactions successives entre fonctions acide et alcool conduisent toujours à des molécules difonctionnelles pouvant présenter en extrémités non seulement une extrémité acide et une extrémité alcool, mais aussi deux fonctions acide ou deux fonctions alcool (tableau I). La proportion des fonctions acide et alcool dépend des conditions initiales.

Une macromolécule sera naturellement constituée d'un nombre entier d'unités de répétition. Le degré de polymérisation d'une macromolécule donnée sera aussi un nombre entier. Mais un polymère constitué d'un grand nombre de macromolécules sera caractérisé par un nombre moyen d'unités de répétition, ainsi qu'un degré de polymérisation moyen (degré de polymérisation moyen en nombre).

Dans le cas de la polymérisation par étapes, ce sont les fonctions chimiques portées par les macromolécules qui réagissent entre elles, et la conversion est exprimée en termes de fonctions ayant réagi, et non pas en termes de monomères résiduels [10].

Quelle que soit la conversion, le nombre total (monomères résiduels + unités monomère incorporées dans les chaînes) reste constant. Le calcul du nombre d'espèces est rappelé dans l'encadré. Comme souligné dans le tableau I, les monomères sont considérés comme des macromolécules de degré de polymérisation égal à l'unité. On a donc toujours :

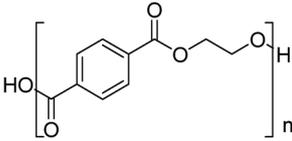
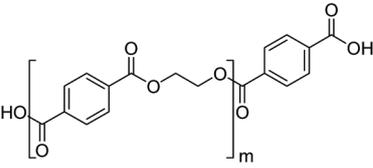
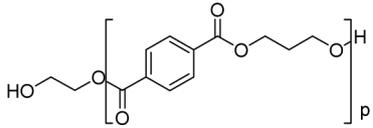
$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i X_i = \text{nombre total de monomères initial (t = 0)}$$

Le nombre de macromolécules  $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$  se calcule

facilement en faisant le bilan des fonctions résiduelles et en remarquant que celles-ci sont toujours en extrémités de chaîne. On suppose ici que l'on néglige la possibilité d'avoir des macrocycles. Le nombre de macromolécules est donc toujours égal à la moitié des extrémités, donc égal à la moitié des fonctions résiduelles. On peut ensuite en déduire la quantité d'eau formée et la masse molaire moyenne en nombre.

Une autre méthode pour calculer le nombre de macromolécules est basée sur le fait que chaque réaction consomme deux fonctions chimiques et fait disparaître une molécule (monomère ou macromolécule, quel que soit son degré de polymérisation). Le nombre de molécules disparues est

Tableau I - La polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol conduit à un mélange de macromolécules différentes en termes de degrés de polymérisation en nombre et d'extrémités de chaînes. On notera que l'on retrouve la structure des monomères dans les formules 2 et 3 lorsque le nombre d'unités de répétition est nul.

Structure chimique	Degré de polymérisation et masse molaire moyens en nombre
 <p>1. Une extrémité acide et une extrémité alcool</p>	$\bar{X}_n = 2n$ $\bar{M}_n = 192n + 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 <p>2. Deux extrémités acide</p>	$\bar{X}_n = 2m + 1$ $\bar{M}_n = 192m + 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 <p>3. Deux extrémités alcool</p>	$\bar{X}_n = 2p + 1$ $\bar{M}_n = 192p + 62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Calcul du nombre d'espèces

Dans le cas d'un système stœchiométrique, on montre que le nombre de macromolécules de degré de polymérisation  $i$  est égal à  $N_i = N \cdot p^{i-1} (1-p)$ , avec  $p$  la probabilité qu'une fonction ait effectivement réagi et  $N$  le nombre total de macromolécules. On en déduit les fractions molaires et massique  $f_i$  et  $w_i$  de chaque espèce :

$$f_i = \frac{N_i}{N} = p^{i-1} (1-p) ; w_i = \frac{m_i}{M} = i \cdot p^{i-1} (1-p)^2$$

On sait que pour avoir un degré de polymérisation  $\bar{X}_n = 20$ , il faut atteindre une conversion  $p = \frac{\bar{X}_n - 1}{\bar{X}_n} = 0,95$ . À cette conversion, la

fraction molaire en monomère résiduel ( $i = 1$ ) est égale à 0,05, pour une fraction massique de  $2,5 \times 10^{-3}$ . On calcule de la même façon la fraction molaire en dimère ( $i = 2$ ), égale à 4,75 % des espèces présentes, représentant une fraction massique égale à  $4,75 \times 10^{-3}$ .

Tableau II - Tableau d'avancement ; écriture du bilan des fonctions.

En début de réaction	95 % de conversion en OH		En fin de réaction	
	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles
0,95 mole EG ; 1,9 éq. OH	1,805 éq. OH	0,095 éq. OH	1,9 éq. OH	0 éq. OH
1 mole AT ; 2 éq. COOH	1,805 éq. COOH	0,195 éq. COOH	1,9 éq. COOH	0,1 éq. COOH

toujours égal au nombre de réactions et on peut en déduire le nombre de molécules restantes. Cette approche plus générale permet de traiter le cas de systèmes plurifonctionnels avant l'apparition du point de gel.

Quelle que soit l'approche retenue, la discussion sur les bilans molaire et massique est très intéressante du point de vue pédagogique. Il y a souvent confusion entre les fonctions chimiques résiduelles localisées en extrémités de chaîne et les monomères résiduels. L'utilisation de colliers de perles est souvent bénéfique pour illustrer la croissance des macromolécules.

Les deux exemples suivants illustrent ces approches.

### Exemple 1

On considère un mélange de 166 g d'acide téréphtalique (AT ;  $m_0 = 166 \text{ g/mol}$ ) et 58,9 g d'éthylène glycol (EG ;  $m_0 = 62 \text{ g/mol}$ ). On cherche la valeur de  $\bar{X}_n$  après conversion de 95 % des fonctions alcool. 95 % de conversion signifie que  $1,9 \times 0,95 = 1,805$  éq. OH ont réagi avec la même quantité de fonctions acide. Le *tableau II* dresse le bilan des fonctions résiduelles et ayant réagi. Ce bilan indique clairement qu'il reste des fonctions acide et alcool en nombre différent, d'où des extrémités de chaîne différentes.

Il reste au total  $0,195 + 0,095 = 0,29$  éq. de fonctions COOH + OH. Il y a donc  $0,29/2 = 0,145$  mole de macromolécules, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,95}{0,145} \approx 13,44$$

La valeur de la masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  se calcule facilement à partir du bilan massique :

$$\text{masse de monomère} = \text{masse de polymère} + \text{masse d'eau formée}$$

La quantité d'eau formée provient de la réaction entre les fonctions acide et alcool. 1,805 éq. COOH réagissent avec la même quantité d'éq. OH pour donner 1,805 mole d'eau (32,49 g). La masse de polymère récupérée est égale à  $166 + 58,9 - 32,49 = 192,41$  g, soit :

$$\bar{M}_n = 192,41/0,145 \approx 1\,326,965 \text{ g/mol}$$

*Note importante :* il n'y a aucune raison pour que les calculs tombent « ronds » et que les valeurs de  $\bar{X}_n$  et  $\bar{M}_n$  soient des nombres entiers. Il importe de garder une précision suffisante pour vérifier les bilans molaire et massique.

En fin de réaction, toutes les fonctions OH ont réagi. Il ne reste que des fonctions acide obligatoirement localisées en extrémités de chaînes. La structure générale des macromolécules sera donc la structure **2** du *tableau I*. Le degré de polymérisation moyen en nombre et la masse molaire moyenne en nombre s'écrivent simplement en fonction du nombre moyen d'unités de répétition :

$$\bar{X}_n = 2m + 1$$

$$\bar{M}_n = m \cdot M_{UR} + M_{EXT} = 192m + 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le bilan des fonctions indique qu'il reste 0,1 éq. COOH situé obligatoirement en extrémités de chaîne, soit 0,05 mole de macromolécules, d'où :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,95}{0,05} = 39$$

On a donc  $m = 19$  unités de répétition, soit  $\bar{M}_n = 3\,814 \text{ g/mol}$ . On voit ici l'influence des derniers instants de réaction (passage d'une conversion de 95 à 100 %) sur la valeur de  $\bar{X}_n$ .

La quantité d'eau libérée provient de la réaction entre les fonctions acide et alcool. 1,9 éq. OH ont réagi avec la même quantité d'éq. COOH pour donner 1,9 moles d'eau (34,2 g).

La masse de polymère formée est égale à  $166 + 58,9 - 34,2 = 190,7$  g, d'où  $\bar{M}_n = 190,7/0,05 = 3\,814 \text{ g/mol}$ , ce qui permet de vérifier l'accord entre les bilans molaire et massique.

### Exemple 2

Remplaçons le diol de l'exemple 1 par un tétrol, par exemple le pentaérythritol, tout en gardant la même quantité de fonctions OH (1,9 éq. OH, soit 1,9/4 mole de tétrol) (*tableau III*). Chaque unité tétrol est le point de départ d'une étoile à quatre branches et il devient alors difficile de comptabiliser simplement le nombre d'extrémités de chaînes et d'en déduire le nombre de macromolécules. La seconde approche permet de solutionner ce problème et d'en approcher les limites réactionnelles.

Tableau III - Tableau d'avancement ; écriture du bilan des fonctions.

En début de réaction	75 % de conversion en OH	
	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles
0,475 mole tétrol ; 1,9 éq. OH	1,425 éq. OH	0,475 éq. OH
1 mole AT ; 2 éq. COOH	1,425 éq. COOH	0,575 éq. COOH

Si l'on considère par exemple une conversion de 75 % en fonctions OH, 1,425 éq. OH ont réagi avec 1,425 éq. COOH. Il reste alors  $1 + 0,475 - 1,425 = 0,05$  mole de macromolécules, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,475}{0,05} = 29,5$$

Quand la conversion en fonctions OH augmente, le nombre de macromolécules diminue, parallèlement à l'augmentation du degré de polymérisation. La valeur maximale sera atteinte quand il ne restera plus qu'une seule macromolécule, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,475}{1/N_A} \rightarrow 10^{24}$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

## Généralisation

### Cas particulier de la relation de Carothers

Cette approche peut se généraliser facilement en considérant un mélange initial de  $n_A$  moles d'un monomère A porteur de fonctions A de fonctionnalité  $f_A$  et  $n_B$  moles d'un monomère B porteur de fonctions B de fonctionnalité  $f_B$ , tel que les fonctions A soient en défaut.

Soit  $p$  la conversion en fonctions A. Suivant le même raisonnement, le nombre de macromolécules est égal à  $n_A + n_B - p \cdot n_A f_A$  et le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit :

$$\bar{X}_n = \frac{n_A + n_B}{(n_A + n_B) - p \cdot n_A f_A} = \frac{1}{1 - p \cdot x_A f_A} \quad (5)$$

avec  $x_A$  la fraction molaire en monomère A. On voit que cette relation n'est effectivement valable que pour une conversion  $p < 1/(f_A \cdot x_A)$ , soit  $p < 77,6\%$  dans notre cas.

On peut retrouver facilement la relation de Carothers, qui est classiquement établie dans le cas d'une stœchiométrie en fonctions, soit  $n_A f_A = n_B f_B$ . En posant  $n_A f_A = 0,5 (n_A f_A + n_B f_B)$ , la relation précédente s'écrit :

$$\bar{X}_n = \frac{n_A + n_B}{(n_A + n_B) - \frac{1}{2}(n_A f_A + n_B f_B) \times p} \quad (6)$$

soit encore  $\bar{X}_n = \frac{1}{\frac{f}{2} \times p}$  en introduisant la fonctionnalité

$$\text{moyenne } \bar{f} = \frac{n_A f_A + n_B f_B}{n_A + n_B}.$$

On voit que la conversion ne peut dépasser la valeur  $p_G = \frac{2}{\bar{f}}$  pour laquelle  $\bar{X}_n \rightarrow \infty$ , qui est le point de gel défini par Carothers. Cette valeur représente la limite de conversion, pour laquelle toutes les macromolécules sont chimiquement reliées les unes aux autres pour ne donner qu'une macromolécule unique dont le degré de polymérisation moyen en nombre est la somme de toutes les unités monomère, soit  $X \rightarrow \infty$ .

### Remarque

Dans le cas des polymères linéaires de haute masse molaire, on néglige souvent les extrémités, soit :

$$\bar{M}_n \approx m \cdot M_{UR} \approx \frac{\bar{X}_n}{2} M_{UR} \quad (7)$$

ce qui permet de faire apparaître une masse molaire  $M_0$  équivalente à la « moyenne » des deux monomères mis en œuvre :

$$\bar{M}_n \approx \bar{X}_n \frac{M_{UR}}{2} = \bar{X}_n \cdot M_0$$

Même si l'erreur reste faible dans le cas d'un système en conditions stœchiométriques, par exemple autant de fonctions OH que de fonctions COOH, cette approximation ne permet plus de vérifier exactement le bon accord entre les bilans molaire et massique, ce qui est pédagogiquement gênant. D'autre part, il ne faut pas oublier de tenir compte des molécules libérées durant la réaction lors du calcul de  $M_0$ .

Enfin, cette méthode de calcul n'est pas générale et l'utilisation de monomères de masse molaire importante, voire de prépolymères fonctionnels en conditions non stœchiométriques, peut conduire à de trop grosses erreurs.

Cela devient impossible dans le cas de systèmes pluri-fonctionnels conduisant à des macromolécules de plus en plus ramifiées.

### Notes et références

- [1] Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, **2013**.
- [2] Fontanille M., Gnanou Y., Structure moléculaire des polymères, Plastiques et composites, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3037, **2008**.
- [3] Fontanille M., Vairon J.-P., Polymérisation, Plastiques et composites, *Techniques de l'Ingénieur*, A3040, **1994**.
- [4] Marechal E., Polycondensation et polyaddition, Génie des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, J5831, **2000**.
- [5] Hamaide T., Polymérisations en chaîne. Mécanismes, J5830 ; Polymérisations en chaîne. Procédés, J5832, *Techniques de l'Ingénieur*, **2017**.
- [6] Hamaide T., Fontaine L., Six J.-L., *Exercices et problèmes de chimie des polymères*, Tec & Doc Lavoisier, **2014**.
- [7] ECHA, *Guide pour les monomères et les polymères*, **2012**, [https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers\\_fr.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_fr.pdf)
- [8] Les macromolécules issues des polymérisations par étape mettant en œuvre deux monomères (cas du PET par exemple) constituent évidemment des copolymères alternés et non des homopolymères, comme on le voit trop souvent écrit.
- [9] Même si l'on trouve très souvent la notation  $\overline{DP}_n$  pour désigner le degré de polymérisation moyen en nombre,  $\bar{X}_n$  est la notation officielle (IUPAC), qui sera utilisée dans cet article.
- [10] C'est une différence notable avec la polymérisation en chaîne, où la quantité d'unités monomère est calculée d'après la conversion en monomère.



T. Hamaide



L. Fontaine



J.-L. Six

#### Thierry Hamaide

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1<sup>1</sup>.

#### Laurent Fontaine

est professeur et directeur de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Maine<sup>2</sup>.

#### Jean-Luc Six

est professeur à l'Université de Lorraine<sup>3</sup>.

Tous les trois sont membres de la Commission « Enseignement » du Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP)\*.

<sup>1</sup> Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Polytech, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : thierry.hamaide@univ-lyon1.fr

<sup>2</sup> Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283, Université du Maine, Faculté des Sciences et Techniques, avenue Olivier-Messiaen, F-72085 Le Mans Cedex 09.  
Courriel : laurent.fontaine@univ-lemans.fr

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire. UMR 7375, Université de Lorraine. BP 20451, 1 rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex.  
Courriel : jean-luc.six@univ-lorraine.fr

\* [www.gfp.asso.fr](http://www.gfp.asso.fr)