

Complément à l'article « Quelques idées à propos de l'enseignement de la chimie macromoléculaire », Thierry Hamaide (*L'Act. Chim.*, 2008, 319, p. 15).

Annexe I - Degré de polymérisation moyen en masse (suite)

La fraction molaire x_i peut aussi être vue comme la probabilité $P(i)$ de trouver une macromolécule de longueur i parmi l'ensemble des N macromolécules, soit $\overline{X}_n = \sum P(i)X_i$. \overline{X}_n est donc aussi la valeur moyenne en nombre du degré de polymérisation X qui peut prendre la valeur X_i avec la probabilité $P(i) = x_i$, probabilité d'autant plus élevée que le nombre de macromolécules de longueur i est important ($\propto N_i$). Ainsi, il est d'autant plus facile d'attraper une boule contenant une macromolécule de longueur X_i qu'il y en a beaucoup dans le milieu.

De la même façon, puisque $N_i X_i$ est égal au nombre d'unités monomères contenues dans toutes les macromolécules de longueur i , w_i est égal à la probabilité de trouver une unité monomère appartenant à une macromolécule de longueur i . \overline{X}_w est donc aussi la valeur moyenne en masse du degré de polymérisation X qui peut prendre la valeur X_i avec la probabilité $P(i) = w_i$.

Cette probabilité est d'autant plus grande que le nombre de macromolécules de longueur X_i est important ($\propto N_i$) et que la longueur de la chaîne est importante ($\propto X_i$). Autrement dit, il est d'autant plus facile d'attraper une macromolécule de longueur X_i par une de ses unités constitutive que cette macromolécule est longue et qu'il y en a beaucoup dans le milieu.

Annexe II - Hétérogénéité des compositions des copolymères

Faire passer la notion de dérive de composition reste globalement un réel problème. Il n'est pas toujours évident de faire comprendre qu'un copolymère puisse présenter une hétérogénéité en composition. Après avoir présenté le diagramme des compositions (diagramme carré), il peut être utile de montrer en parallèle une courbe de conversion.

On définit une quantité dq de copolymère formé : $dq = dA + dB$, dA et dB étant les quantités de monomères A et B consommées pendant le temps dt . La connaissance de dA et dB donne directement accès à la composition du copolymère formé pendant ce laps de temps. Dans le cas du modèle terminal, on démontre facilement l'équation de copolymérisation suivante :

$$X = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1 + r_A \cdot x}{1 + r_B / x} \Leftrightarrow F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A \cdot f_B}{r_A f_A^2 + 2 \cdot f_A \cdot f_B + r_B f_B^2}$$

On insistera sur le fait que les rapports de réactivité sont les paramètres pertinents qui contrôlent la composition du copolymère⁽¹⁾, d'où l'importance de les mesurer ou de vérifier leur validité dans les conditions de réaction.

La copolymérisation statistique est essentiellement décrite dans le cadre de la polymérisation radicalaire. On peut mentionner la possibilité de copolymérisation par voie anionique (cas par exemple des copolymères OE-OP, oxyde d'éthylène, oxyde de propylène). Une extension intéressante consistera alors à comparer la microstructure des copolymères obtenus par voie radicalaire et anionique et à faire apparaître la notion de copolymère à gradient de composition dans le second cas.

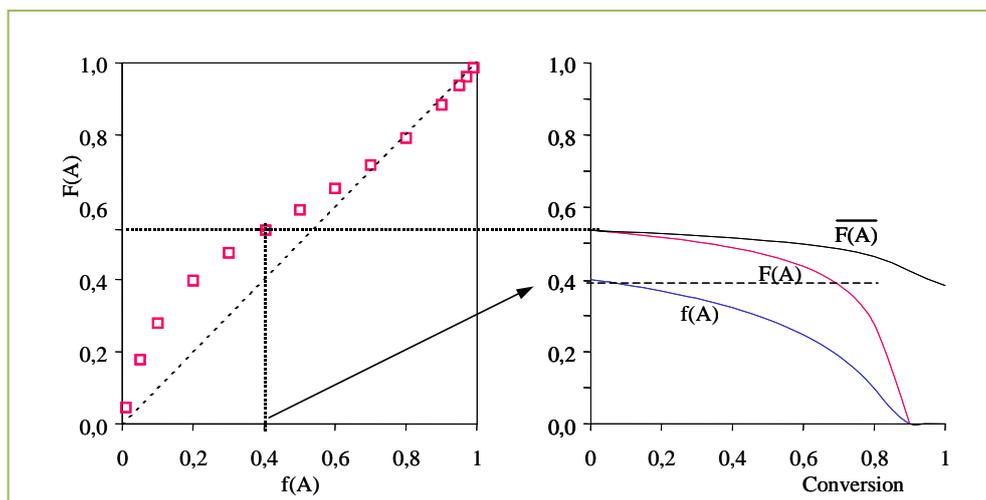


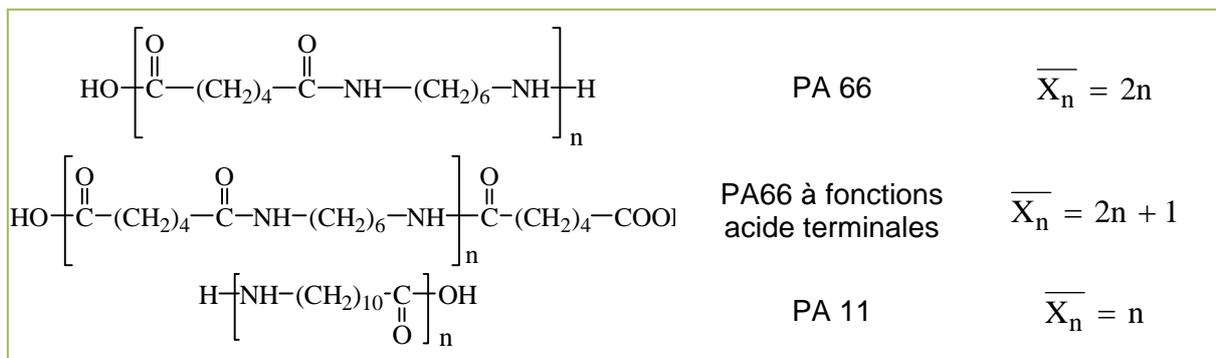
Diagramme carré et conversion.

La composition instantanée du copolymère suit la courbe du diagramme carré. En fin de réaction (100 % de conversion), la composition moyenne du copolymère est égale à la composition initiale en monomères.

(1) On peut montrer dans un module d'approfondissement comment ces rapports règlent aussi la microstructure du copolymère. Ce peut être aussi une bonne opportunité pour montrer l'intérêt de la RMN dans la résolution de ces microstructures.

Annexe III - Polycondensation-polyaddition. Degré de polymérisation moyen et masse molaire moyenne en nombre

Il a déjà été signalé au début de l'article que le « n » de la formule ne donnait pas forcément la valeur du degré moyen de polymérisation en nombre. Voici quelques exemples de relations structures/degré de polymérisation :



Soit \bar{n} le nombre moyen d'unités de répétition. La masse molaire moyenne en nombre peut s'écrire intuitivement $\overline{M}_n = \bar{n} \cdot M_{\text{UR}} + M_{\text{EXT}}$, avec M_{UR} et M_{EXT} la masse de l'unité constitutive et la masse des extrémités. En fonction du degré moyen de polymérisation en nombre \overline{X}_n , la masse molaire moyenne en nombre pourra s'écrire dans le cas de la polycondensation :

$$\overline{M}_n = \overline{X}_n \left(\frac{M_A + M_B}{2} - M_{\text{EXT}} \right) + M_{\text{EXT}} = \overline{X}_n (M_0 - M_{\text{EXT}}) + M_{\text{EXT}}$$

M_A et M_B étant les masses molaires des deux monomères. S'il n'y a pas de sous-produit de réaction (cas des polyadditions), $M_{\text{EXT}} = 0$, d'où $\overline{M}_n = \overline{X}_n \cdot M_0$.

Cas des réactions équilibrées

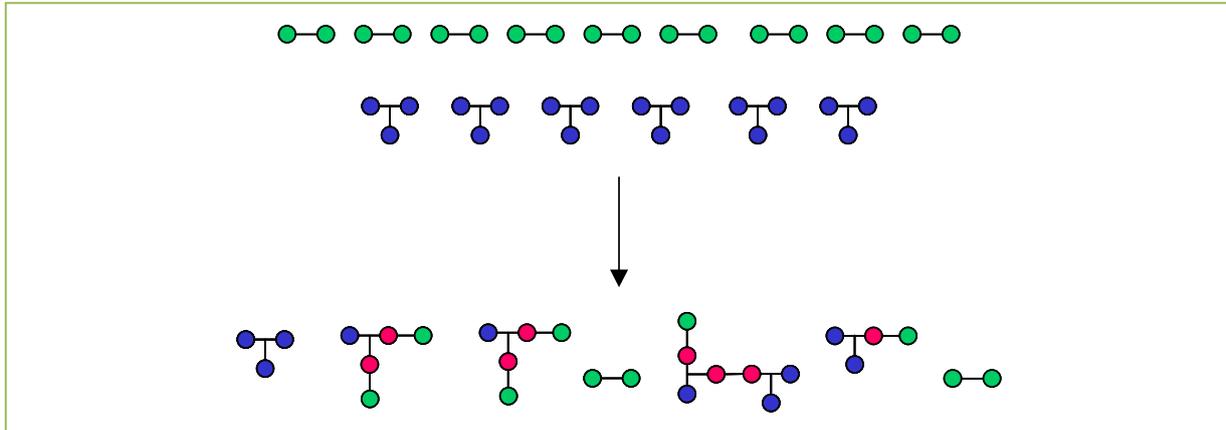
Les polyestérifications, polytransestérifications, polyamidifications... sont des réactions équilibrées. Il convient de rappeler que les équilibres ne sont pas statiques mais dynamiques⁽¹⁾, ce qui implique ici qu'une chaîne formée peut se couper n'importe où par la réaction inverse. Il est donc nécessaire de déplacer fortement l'équilibre pour atteindre des longueurs de chaîne élevées. Par exemple, pour une estérification avec une constante d'équilibre $K = 81$, la conversion p en fonctions sera telle que $K = \frac{p^2}{(1-p)^2}$ soit $p = 0,9$ et le degré de polymérisation résultant sera égal

à 10. Pour atteindre un degré de polymérisation de 100 par exemple, il faudra avoir $p = 0,99$ et que la teneur en eau résiduelle soit égale à $8,18 \cdot 10^{-3}$ pour une mole d'acide en début de réaction.

¹ - On peut profiter de cette opportunité pour rappeler que l'apport d'un catalyseur ne déplace pas l'équilibre.

Gélification

L'introduction de monomères de fonctionnalité supérieure à 2 conduit à des systèmes ramifiés, puis éventuellement à une réticulation (voir *figure*). Dans ce cas, les chaînes ont plus de deux extrémités et la méthode de calcul du degré de polymérisation avant réticulation doit être différente.



Apparition de structures ramifiées quand la fonctionnalité moyenne en nombre est supérieure à 2.

On définit d'abord une fonctionnalité moyenne en nombre :

$$\bar{f} = \frac{\text{nombre moles de fonctions}}{\text{nombre de moles de monomères}} = \frac{\sum N_i f_i}{N_0}$$

N_0 étant le nombre total de monomères. On se placera dans le cas simple d'une stœchiométrie en fonctions (théorie de Carothers). Soit N_t le nombre de (macro)molécules présentes au temps t . Il y aura donc eu $(N_0 - N_t)$ réactions mettant en œuvre $2(N_0 - N_t)$ fonctions. La conversion sera égale à :

$$p = \frac{2(N_0 - N_t)}{N_0 \bar{f}}, \text{ soit } p = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{X_n} \right) \text{ et } p_{\text{gel}} = 2 / \bar{f}$$

Le point de gel est obtenu quand $X_n \rightarrow \infty$. On peut ensuite envisager la présentation du calcul selon l'approche de Flory et Stockmayer.