

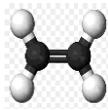
Chapitre II : Réactions et Procédés de Polymérisation

1- Polymérisation : Une réaction chimique par laquelle une molécule simple appelé **monomère** se transforme en une grosse (macro) molécule appelé **polymère**.

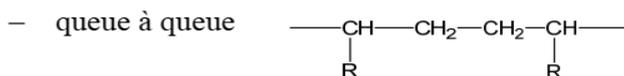
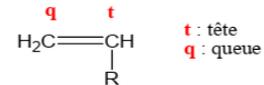
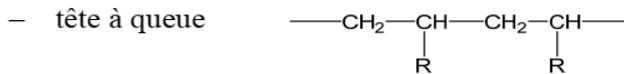
Les polymères peuvent être obtenus à partir d'un seul et même type de monomère, de monomères de nature différente, par réaction entre des oligomères ou des macromolécules. Les macromolécules formées ont, dans certains cas, la même ou presque la même composition chimique que les monomères de départ.

Exple :

Molécule d'éthylène (gaz) C_2H_4 -----» se transforme en Polyéthylène

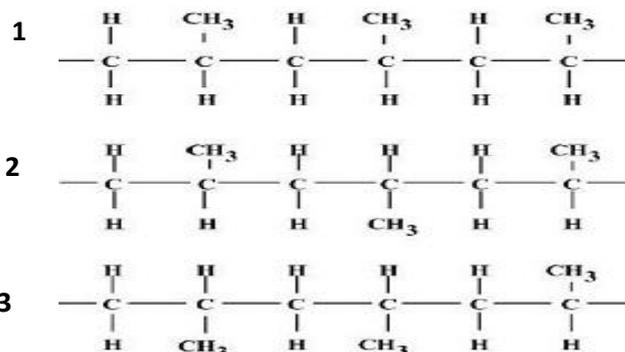


Dans les homopolymères dont les monomères ne sont pas symétriques (cas des composés vinyliques), l'enchaînement se fait de tête a tête ou de tête à queue :



Selon la disposition du constituant R dans la chaîne principale (régularité), on distingue :

- Enchaînement *isostatique* (1) : les constituants R sont disposés d'une façon régulière sur le même coté du plan
- Enchaînement *syndiotactique* (2) : les const.R sont disp. d'une façon régul. Par alternance du coté à l'autre
- Enchaînement *atactique*(3) : pas de régularité. (exemple de tacticité dans le PP)



Masse molaire et degré de polymérisation :

- **Le degré de polymérisation** : Il représente le nombre d'unités monomères d'une macromolécule.
- **Masse molaire et distribution** : Contrairement aux substances de faibles masses molaires, les polymères présentent une hétérogénéité des masses molaires. On dit qu'ils sont polymoléculaires. C'est à dire que les chaînes polymères ont des longueurs différentes. On parle d'une distribution de masses molaires.

Masse molaire moyenne en nombre :
$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Masse molaire moyenne en masse :
$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

X_i et w_i représentent les fractions molaires et massiques des chaînes macromoléculaires respectivement.

Degré de polymérisation :
$$DP_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Indice de polymolécularité : il permet d'évaluer le degré l'homogénéité ou d'hétérogénéité de l'échantillon macromolécule. En pratique, il toujours supérieur à 1

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Exemple : quelle est la masse molaire moyenne d'un polychlorure de vinyle dont le degré de polymérisation est de 12000

La structure chimique du motif répétitif (chlorure de vinyle) est : $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$, sa masse molaire :

$$M_0 = (12 \times 2) + (1 \times 3) + 35,5 = 62,5 \text{ g/mol}$$

$$M_n = DP \times M_0, \text{ donc : } M_n = 12000 \times 62,5 = 750000 \text{ g/mol.}$$

2- Type de réactions de polymérisation (mécanismes) :

En distingue habituellement deux **02 types** de réactions de polymérisations

- Les polymérisations en chaînes (la chaîne polymère se croit unité par unité)
- Les polymérisations par étapes (la chaîne de polymère peut se combiner avec un monomère différent ,un oligomère ou une autre chaîne)

2-1 Polymérisation en chaîne : 04 types

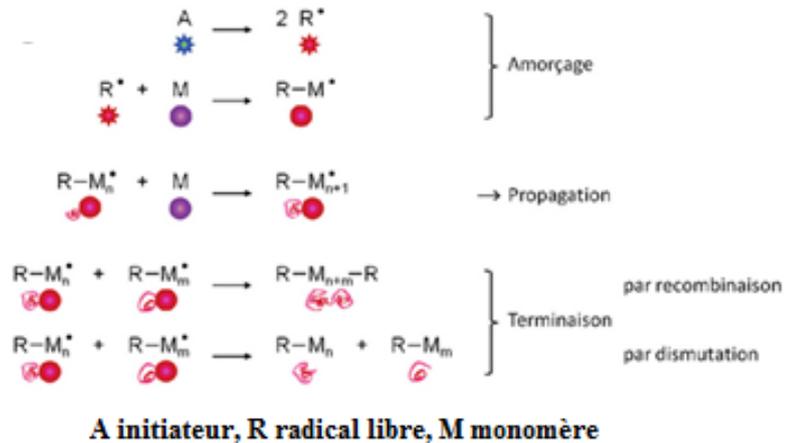
- Radicalaire (le site actif est un radical)
- Anionique (le site actif est un anion)
- Cationique (le site actif est un cation)

- Par coordination ou coordinative (le site actif est un site actif du catalyseur)
-

Chacune de ces réactions se déroule en **trois 03 étapes** :

- 1- **Amorçage (initiation)** : après décomposition de l'initiateur (généralement un peroxyde) en radicaux libres, l'unité monomère se fixe sur cet radical par destruction de la double liaison en formant ainsi un centre actif.
- 2- **Propagation (croissance)** : consiste en la répétition de la fixation de l'unité monomère sur le nouveau centre actif et c'est ainsi qu'une chaîne de polymère se croit par addition successive ;
- 3- **Terminaison** : cette étape peut consister en la combinaison entre elles de deux chaînes en croissance ou résulter de l'ajout de l'agent de transfert ou de terminaison.

*Schéma descriptif des trois étapes de la polymérisation en chaînes**



* A. désert, ResearchGate.

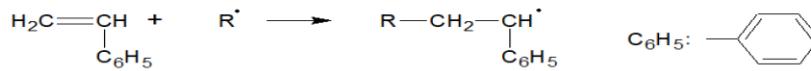
Exemple : (Polymérisation radicalaire du styrène) le styrène est un liquide



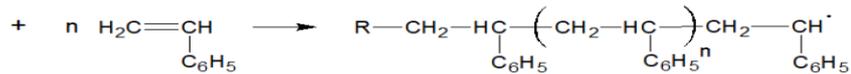
le PS



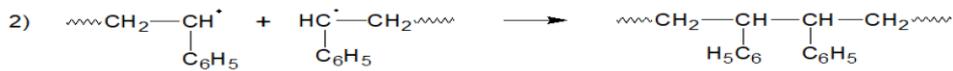
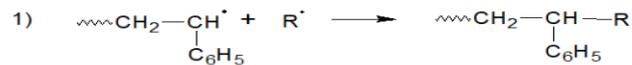
a) Initiation



b) Propagation



c) Termination



2-2 Polymérisation par étape :

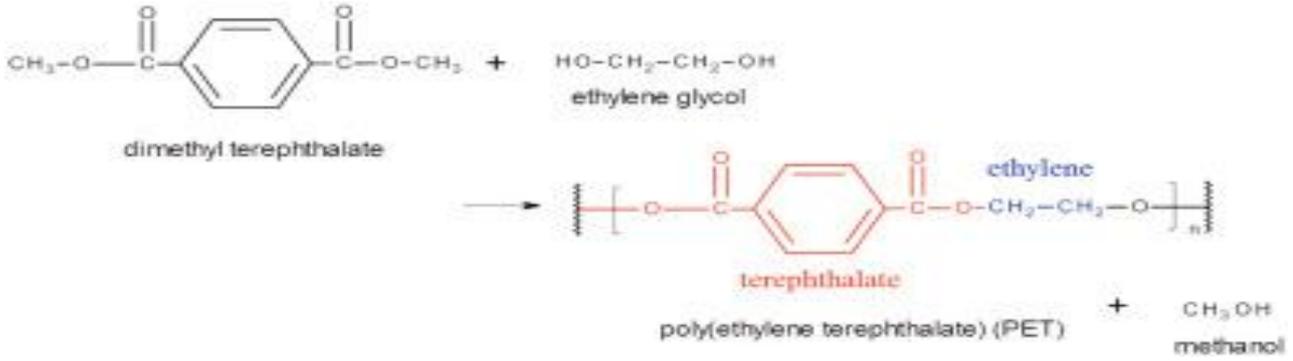
En distingue deux types :

- 1- **Polycondensation** : La macromolécule est construite par réactions successive entre groupements terminaux de molécules monomères avec élimination, au cours de la réaction, d'eau ou d'alcool, le plus souvent (exple : PET, PBT).
- 2- **Polyaddition** : La croissance de la chaîne polymère résulte de réactions d'addition entre molécules de tous degrés de polymérisations (exple : polyuréthanes)

Exemples :



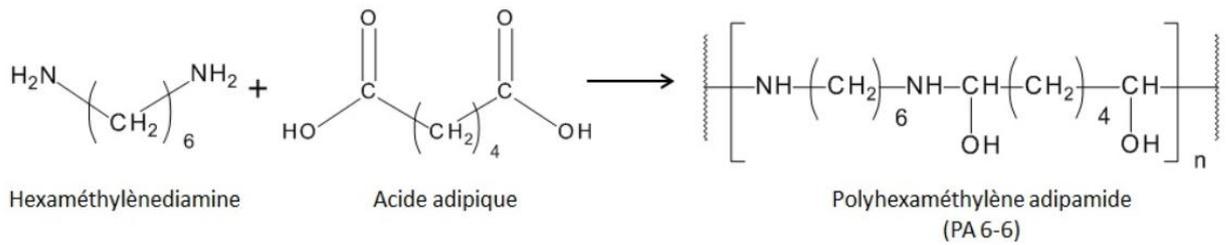
1- le PET :



2- Le PA66 : résine PA66



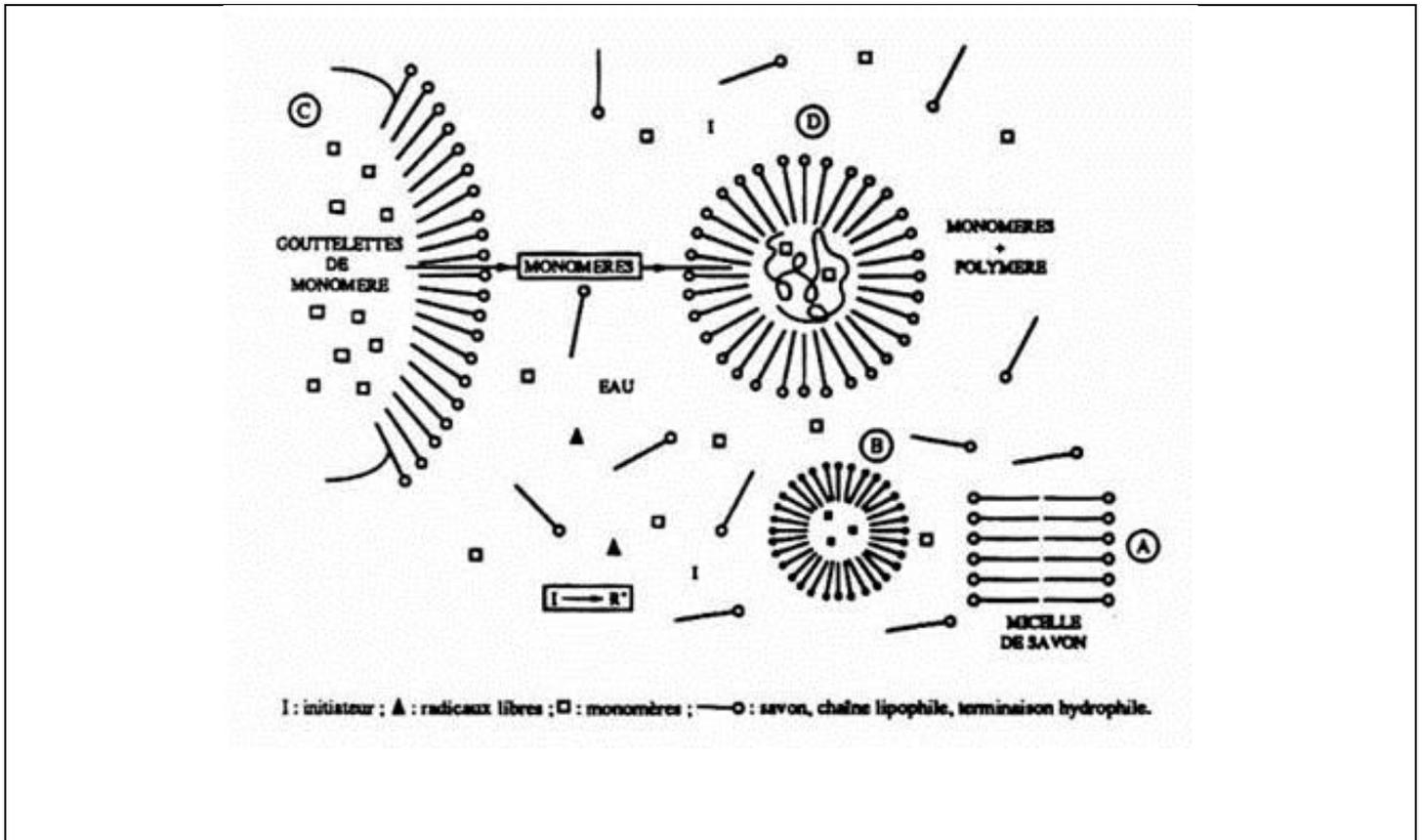
(pièce fabriquée en PA66



3- Procédés de polymérisation :

- 1- **Polymérisation en masse** : la polymérisation est réalisée à partir de monomères purs, liquides ou gazeux. Le mélange réactionnel est constitué de molécules monomères, de macromolécules et d'amorceur. Ce procédé conduit donc à des polymères très purs (ex :PVC masse).
- 2- **Polymérisation en solution** : les molécules monomères sont ajoutées dans un solvant inerte dont la température d'ébullition coïncide (ou requise) avec celle de polymérisation. Une partie du solvant s'évapore pendant le processus de polymérisation (production d'adhésifs et laques)
- 3- **Polymérisation en dispersion** : cas particulier de procédé en masse et en solution. le monomère est soluble dans le solvant, alors que le polymère n'est soluble ni dans le solvant ni dans son monomère.
- 4- **Polymérisation en suspension** : le monomère est dispersée dans l'eau ou dans une solution aqueuse, milieu dans lequel il est insoluble. Le monomère se polymérise sous forme de '**perle**', un agent de suspension est ajouté pour empêcher une coalescence des gouttelettes et favorise une distribution en taille uniforme des particules de polymère (ex : PVC, PS.E). la pureté est inférieure à celle des polymères obtenus par polym.en masse.
- 5- **Polymérisation en émulsion** : le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de très petites gouttelettes. Ce procédé met en jeu un agent tensioactif (ex : savon) molécule constituée d'une partie hydrophile et l'autre hydrophobe. Les groupements hydrophiles (affinité pour l'eau) forme la délimitation extérieure dans la phase aqueuse et les groupements hydrophobes la limite intérieure de la zone englobant les molécules monomères, s'accumulant, ainsi, au centre des micelles. Les micelles de savons sont détrites au cours de la croissance des macromolécules, empêchant les autres particules de coaguler. Les particules de polymère (diamètre 0.05 -0.1 μm) se développent et s'agglomèrent sous forme de petites billes formant une émulsion polymère stable appelée latex.

(voir schéma ci-dessous)



Représentation schématique de la polymérisation en émulsion.