

Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires.

Volume 15. Exercices et Travaux dirigés.

Chimie et Physicochimie des polymères.

Collaborations : Michel BARTHOLIN, Laurent FONTAINE, Thierry HAMAIDE, Dominique HOURDET, Marguerite RINAUDO et J-Luc SIX.

Participations : Sylvie BOILEAU, Alain FRADET, Françoise LAUPRETRE, Marie-France LLAURO, Danièle REYX, Henry SAUTEREAU.

CARACTERISATION DES POLYMERES

I -	Masses molaires et distribution des masses	1
II -	Influence d'une impureté sur les masses molaires et leur distribution	2
III -	Calcul de la distribution des masses molaires à partir d'un spectre de masse Maldi-Tof	3
IV -	Chromatographie d'exclusion stérique	6
V -	Distribution "la plus probable"	8
VI -	Pelote macromoléculaire	10
VII -	Conformations des chaînes gaussiennes	11
VIII -	Rayon de giration d'une étoile	12
IX -	Analyse RMN d'une polycaprolactone	14
X -	Analyse RMN d'un copolymère	16
XI -	Microstructure d'un polybutadiène	18
XII -	Microstructure et analyse d'un polybutadiène hydroxytélechélique	21
XIII -	Analyse des configurations par RMN. Propagation bernoullienne	25
XIV -	Analyse des configurations par RMN. Chaînes de Markov.	28
XV -	Détermination des paramètres dynamiques. RMN et relaxation longitudinale dans le PMMA	33
XVI -	Relaxation dans un polyester	36
XVII -	Dynamique moléculaire dans un polymère	38

Physico-chimie des solutions de polymères

I -	Pression osmotique	43
II -	Pression osmotique (2)	46
III -	Pression osmotique (3)	48
IV -	Détermination des masses molaires par tonométrie	49
V -	Tonométrie	50
VI -	Détermination des masses molaires par viscosimétrie	52
VII -	Coefficients d'expansion	53
VIII -	Rayon de giration	54
IX -	Viscosimétrie (1)	55
X -	Influence du solvant sur la viscosité	56
XI -	Viscosimétrie (2)	59
XII -	Comportement viscosimétrique d'une solution de polyélectrolyte	61
XIII -	Courbes de distribution des masses molaires	62
XIV -	Diffusion de la lumière. Diagramme de Zimm. Exploitation des résultats	66
XV -	Diffusion de la lumière	72
XVI -	Détermination de la densité de ramification	74
XVII -	Couplage osmométrie et diffusion de la lumière	76
XVIII -	Couplage viscosimétrie et diffusion de la lumière	78

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DE POLYMERES

I -	Paramètres de solubilité (méthode de Small)	81
II -	Paramètre de solubilité (méthode de Hansen)	84
III -	Paramètre de solubilité (méthode de Hansen) (2)	86
IV -	Tension de vapeur et paramètre d'interaction	89
V -	Courbes de solubilité	91
VI -	Précipitation fractionnée	94
VII -	TRANSITION PELOTE / GLOBULE	96
VIII -	Réticulation	101
IX -	Gels polyélectrolytes	103

POLYMERISATION RADICALAIRE

I –	Structure des chaînes	109
II –	Analyse élémentaire	110
III -	Utilisation d'un amorceur perfluoré	111
IV -	Détermination expérimentale du paramètre δ	114
V -	Polymérisation radicalaire du styrène. Influence du transfert	116
VI -	Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	119
VII -	Influence de la température	122
VIII -	Température plafond	126
Annexe :	Cinétique de polymérisation radicalaire en phase homogène	129

POLYMERISATION IONIQUE

I –	Polymérisation anionique - Structure des chaînes	131
II –	Cinétique de polymérisation anionique du styrène	132
III –	Cinétique de polymérisation du styrène dans le dioxane. Influence des paires d'ions	133
IV –	Cinétique de polymérisation du styrène dans le THF. Influence des paires d'ions (2)	137
V –	Polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle	140
VI –	Polymérisation de l'oxyde d'éthylène – Synthèse d'un macromonomère	142
VII -	Polymérisation de l' ϵ -caprolactone	144
VIII -	Polymérisation cationique - Structure des chaînes	145
IX –	Polymérisation cationique du styrène	147
X –	Greffage de l'indène sur un tronc d'élastomère	150
XI -	Polymérisation cationique du dioxolane	152
XII -	Polymérisation cationique de l'oxépane	155
XIII-	Polymérisation cationique de la 2-éthylloxazoline	160
XIV –	La métathèse et ses applications en synthèse macromoléculaire	161

Copolymérisation

I –	Analyse élémentaire des copolymères. Copolymérisation du chlorure de vinyle et de l'acrylate de glycidyle	167
II –	Etude d'un diagramme carré	169
III –	Copolymères à base d'anhydride maléique	170
IV -	Copolymérisation de l'anhydride maléique avec le furane	173
V –	Un autre exemple de diagramme carré	174
VI –	Dérive de composition	175
VII -	Probabilités conditionnelles d'addition et microstructure	176
VIII –	Probabilités conditionnelles d'addition et température de transition vitreuse	178
IX -	Copolymère poly(butadiène – b – styrène)	181
X -	Copolymérisation anionique des oxiranes	183
XI -	Synthèse de polydiméthylsiloxanes. Formation de copolymères à blocs polysiloxane – bloc – polyoxazoline	185
XII –	Copolymérisation radicalaire vs. Cationique	189
XIII -	Synthèse et caractérisation decopolymères en étoile	191
XIV -	Copolymérisation et relation de Hammett	193
XV –	Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman – Ross	195
XVI –	Copolymérisation méthacrylate de glycidyle – styrène. Méthode de Kelen – Tüdös	199
XVII –	Méthode de Kuo et Chen	201
XVIII -	Incertitudes sur les rapports de réactivité par la méthode de Kelen – Tüdös	203
XIX -	Synthèse peptidique sur support solide : l'approche de Sheppard	205

POLYCONDENSATION ET POLYADDITION

I -	Apprenons à compter	211
II -	Continuons à compter	214
III -	Calcul des masses molaires en utilisant la quantité de sous-produit	216
IV -	Calcul des masses molaires en utilisant la quantité de sous-produit	218
V –	Synthèse du PET	219
VI –	Synthèse d'une polysulfone	221
VII –	Cinétique de polycondensation	222
VIII –	Cinétique et distribution molaire	223
IX –	Calcul des masses en prenant en compte les phénomènes d'équilibre	225
X –	Cinétique avec prise en compte des phénomènes d'équilibre	227
XI –	Les polyimides	230
XII -	Systèmes réticulés : exemple des réseaux époxyde	232
XIII –	Contrôle des masses molaires et gélification	237
XIV –	Systèmes réticulés : exemple des polyuréthanes	240

TERMINOLOGIE

A – Définitions de base en terminologie des polymères	
A1 - Macromolécule, molécule polymère	245
A2 – Réactions de polymérisation	248
B – Dimensions et masses	
B1 – Macromolécules individuelles	250
B2 – Assemblage de macromolécules	253
C – Termes physico-chimiques relatifs aux polymères	
C1 - Solutions diluées de polymères	257
C2 - Viscosité des solutions de polymères	260
C3 – Diffusion de la lumière par les solutions de polymères	262
C4 – Mesure des masses molaires moyennes par chromatographie d'exclusion stérique	264