



GRUPE FRANCAIS D'ETUDES ET D'APPLICATIONS DES POLYMERES

Initiation à la Science des Polymères

EDITION 2010



"CAES du CNRS droits réservés"

VOLUME 18
CHIMIE ET PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION

Coordinateurs : Th. HAMAIDE, M. BACQUET

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE MACROMOLECULAIRE : UNE AUTRE APPROCHE PEDAGOGIQUE	1
(Thierry HAMAIDE, Laurent FONTAINE, Jean Luc SIX, Yves HOLL)	
1 – Introduction : qu'est-ce qu'un polymère ?	2
1.1 – Premières définitions.	2
1.2 – Les principaux polymères et leur identification	5
1.3 – Structure des macromolécules.	6
1.4 – Conformation des macromolécules	8
2 – Sur quoi sont fondées les propriétés des matériaux polymères ?	9
2.1 – Les interactions dans les polymères	9
2.2 – Les états de la matière dans les polymères	10
2.3 – L'état amorphe. La transition vitreuse	12
2.4 – Cristallisation – fusion	12
2.5 – Thermoplastiques vs. Thermodurs. Elastomères	14
3 – Macromolécules vs. "petites" molécules. Quelques différences notables	14
3.1 – Distribution des masses molaires	14
3.2 – Quelques problèmes spécifiques de la chimie macromoléculaire	17
4 – Quelle approche pour la chimie macromoléculaire ?	18
4.1 – Histoire de terminologie et de classement	18
4.2 – Quelle approche pour la chimie macromoléculaire ?	18
5 – Polymérisation en chaîne	20
5.1 – Schéma général	20
5.2 – Polymérisation anionique	21
5.3 – Polymérisation cationique	23
5.4 - Polymérisation radicalaire	25
5.5 – Copolymérisation	26
5.6 – Remarques sur la copolymérisation	28
5.7 – Polymérisation par coordination	30
6 – Polycondensation – polyaddition	31
6.1 – La construction de la chaîne – les grandes structures	31
6.2 - Degré de polymérisation et masse molaire moyenne	31
6.3 – Gélification.	35
6.4 – Extensions possibles	36
En guise de conclusion	36

CHAPITRE II : POLYCONDENSATION ET POLYADDITION. MASSES MOLAIRES MOYENNES, DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES, CONVERSION AU POINT DE GEL : MISE AU POINT PEDAGOGIQUE **39**
(Alain FRADET)

Introduction	39
1 - Notations, définitions et conventions	39
1.1 – Polymère	40
1.2 - Polycondensation et polyaddition	40
1.3 - Caractéristiques de l'état initial (mélange de monomères)	43
1.4 - Caractéristiques de la réaction : Conversion en groupes réactifs A et B	44
2 - Masse molaire et degré de polymérisation moyens en nombre	44
2.1 - Réactions de type $-A + B-$	44
2.2 - Réactions de type $-A + A-$	48
3 - Fonctions de distribution des masses molaires et masses molaires moyennes en polycondensation linéaire	48
3.1 - Polyaddition et polycondensation d'un monomère AB	48
3.2 - Polycondensation de monomères AA et BB à l'écart à la stœchiométrie	51
4 - Masse molaire moyenne en masse et dispersité dans le cas général : Approche utilisant les probabilités récursives	53
4.1 - Application de lois élémentaires des probabilités aux polymères	54
4.2 - Degrés de polymérisation moyens en masse	55
4.3 - Masses molaires moyennes en masse	58
4.4 - Calcul de la masse molaire moyenne en masse dans le cas général	59
4.5 - Conversion au point de gel	61
Références	62

CHAPITRE III : INTRODUCTION AUX DIFFERENTES METHODES DE POLYMERISATION **63**
(Manuel HIDALGO)

1 - Classifications des techniques de polymérisation	63
1.1 - Selon le mécanisme	63
1.2 - Selon le type de réacteur	67
1.3 - Selon le nombre de phases du milieu réactionnel	69
2 - Quelques exemples de polymérisations en milieu homogène	71
2.1 - Polymérisation en masse : plaques de poly(méthacrylate de méthyle)	71
2.2 - Polymérisation en solution : polymères super-absorbants	73
3 - Quelques exemples de polymérisations en milieu dispersé	75
3.1 - Classification des polymérisations selon la taille des objets dispersés	75
3.2 - Polymérisation en suspension	76
3.3 - Polymérisation en émulsion	85
4 – Conclusion	91

CHAPITRE IV : POLYMERISATIONS EN MILIEUX DISPERSÉS (Patrick LACROIX-DESMAZES)	93
1 - Introduction	93
2 - Pourquoi les milieux dispersés?	93
3 - Classification des polymérisations	94
3.1 – Systèmes dispersés	94
3.2 – Polymérisation en suspension	95
3.3– Polymérisation en émulsion	96
3.4 – Polymérisation en dispersion et par précipitation	97
3.5 – Polymérisation en micro-suspension et miniémulsion	98
3.6 – Polymérisation en système inverse	99
4 – Stabilisation	99
4.1 - Terminologie.	99
4.2 - Stabilisation électrostatique	100
4.3 - Stabilisation stérique	101
4.4 – Agitation	102
5 – Formulation	102
5.1 – Exemples de formulations	102
5.2 – Monomères	103
5.3 – Amorceurs	105
5.4 – Tensioactifs	106
6 – Mécanismes	108
6.1 - Polymérisation en suspension	108
6.2 - Polymérisation en émulsion	108
7 – Morphologies	113
8 – Procédés	114
9 - Produits industriels et applications	115
10 - Développements récents et conclusion	118
CHAPITRE V : LE POLY(CHLORURE DE VINYLE) (Vincent BODART)	121
1 – Introduction	121
2 - Description du procédé de polymérisation du chlorure de vinyle en suspension	121
2.1 - Particularités de la polymérisation du chlorure de vinyle	122
2.2 - Conséquences des particularités de la polymérisation du chlorure de vinyle sur les caractéristiques du PVC Suspension.	123
2.3 - Rôle des agents dispersants : cas des alcools polyvinyliques	130

2.4 - Aspects économiques du procédé de polymérisation du chlorure de vinyle en suspension	133
3 – Conclusion	135
CHAPITRE VI : RESINES ECHANGEUSES D'IONS (Emmanuel ZAGANIARIS)	137
1 - Introduction aux résines échangeuses d'ions	137
1.1 – Le principe	137
1.2 - Structure générale et classification	140
1.3 - Principes de fabrication des REI	144
2 - Propriétés intrinsèques des REI	148
2.1 - Capacité totale d'échange, volume apparent, densité vraie et densité apparente.	148
2.2 - Teneur en eau (humidité) et gonflement	149
2.3 - Granulométrie et propriétés hydrauliques.	151
2.4 - Résines macroréticulées. Porosité, surface spécifique, taille des pores.	153
2.5 - Stabilité chimique des REI	155
2.6 - Pouvoir de dissociation des groupes fonctionnels	157
3 - Evolutions futures	159
CHAPITRE VII : LES SILICONES (Etienne FLEURY, Kamel RAMDANI)	161
1 – Introduction	161
2 - Accès aux matières premières	162
2.1 Un peu d'histoire	162
2.2. Nomenclature	163
2.3. Synthèse directe	163
2.4. Hydrolyse des chlorosilanes	166
2.5. Préparation et purification des monomères	166
3 – Polymérisation par ouverture de cycle des organocyclosiloxanes	167
3.1. Polymérisation par ouverture de cycle par catalyse anionique	168
3.2. Polymérisation par ouverture de cycle par catalyse cationique	171
3.3. Procédés	173
4 - Polycondensation par Hydrolyse de Chlorosilanes	176
4.1. Copolyméthylphénylsiloxane ou Résines Méthyle Phényle	176
4.2 . Résines MQ	179
5 - Conclusion	183

CHAPITRE VIII : LES POLYMERES FLUORES **185**
(BRUNO AMEDURI)

1. Introduction	185
2. Synthèse et homopolymérisation de monomères fluorés	186
2.1. Introduction	186
2.2. Synthèse d'oléfines fluorées	186
2.3. Synthèse de monomères fluorés cycliques	188
2.4. Synthèse de monomères (méth)acryliques fluorés	188
2.5. Techniques de Polymérisation	189
3. Propriétés des polymères fluorés	194
3.1 Propriétés des homopolymères	194
3.2. Propriétés des copolymères fluorés	195
3.3. Propriétés des élastomères thermoplastiques	201
3.4. Propriétés des polymères à chaîne latérale fluorée	203
3.5. Mélanges polymères et composites	204
3.6. Mise en œuvre de polymères fluorés	204
4. Applications	205
4.1. Oligomères et télomères fluorés	205
4.2 Applications des polymères fluorés	208
5. Conclusion	217
6. Références	218

CHAPITRE IX : LE POLY(OXYDE D'ETHYLENE) **221**
(Pierre LUTZ)

Introduction	221
1. Généralités sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO).	222
1.1. Description du PEO.	222
1.2. Propriétés du PEO.	223
1.3. Le PEO en solution.	223
1.4. La caractérisation du PEO.	225
1.5. Le comportement amphiphile du PEO et de certains de ses dérivés.	226
1.6. PEO et biocompatibilité.	227
1.7. Synthèse du PEO.	228
2. Les poly(oxyde d'éthylène)s fonctionnels.	232
2.1. Remarques générales sur les PEO fonctionnels.	232
2.2. Macromonomères de PEO.	233
3. Polymères ramifiés à base de poly(oxyde d'éthylène).	237
3.1. Copolymères greffés à base de PEO.	237
3.2. Polymères à structures en peigne à base de PEO.	238
3.3. Polymères à structure en étoile à base de PEO.	239

4. Les hydrogels à base de PEO.	242
4.1. Remarques préliminaires sur les hydrogels.	242
4.2. Synthèse des hydrogels de PEO.	242
4.3. Le comportement des hydrogels de PEO	246
5. Les matériaux à base de PEO : quelques applications.	247
5.1. Exemples d'applications biomédicales de PEO.	247
5.2. Le PEO comme matrice d'Electrolyte Solide Polymère.	249
Conclusions.	250
Références	251

**CHAPITRE X : LA POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE :
DES FONDEMENTS AUX PERSPECTIVES INDUSTRIELLES** **257**
(Mathias DESTARAC)

Introduction	257
1. Sélectivité des réactions radicalaires / addition radicalaire contrôlée	258
1.1. Additions radicalaires en chaîne	259
1.2. Additions radicalaires unitaires	260
2. Les principaux types de polymérisation radicalaire contrôlée	261
2.1. PRC par terminaison réversible	262
2.2. Transfert réversible	268
3. PRC en milieux dispersés	275
3.1 - RAFT/MADIX	275
3.2 – NMP	277
3.3 – ATRP	278
4. Ingénierie macromoléculaire par PRC	279
4.1 - Polymères ω -fonctionnels et macromonomères	279
4.2 - Copolymères statistiques, à gradient, alternés	280
4.3 - Copolymères à blocs	280
4.4 - Copolymères greffés	280
4.5 - Copolymères en étoile, hyper ramifiés et nanogels	281
5. Les enjeux industriels pour la PRC : état de l'art.	282
5.1 – ATRP	282
5.2 - RAFT/MADIX	283
5.3 – ITP	283
5.4 – SFRP	284

CHAPITRE IX : LES BASES PHOSPHAZENES POUR LA POLYMERISATION ANIONIQUE **289**
(NICOLAS ILLY, VALESSA BARBIER, SYLVIE BOILEAU)

1. Introduction	289
-----------------	-----

2. Les bases phosphazène	290
2.1. Propriétés	291
2.2. Utilisations principales	293
3. Utilisation dans les polymérisations anioniques	293
3.1. Bases phosphazène : agents complexants du cation lithium	293
3.2 Bases phosphazène utilisées comme agents déprotonants	296
4. Conclusions	300
Références	304

ANNEXE : GLOSSAIRE SIMPLIFIÉ (établi sur les bases des définitions IUPAC)

Contributions

Bruno AMEDURI

UMR 5253, Institut Charles Gerhardt. Ingénierie & Architectures Macromoléculaires
ENSCM. 8 Rue Ecole Normale - 34296 MONTPELLIER Cedex 5 - FRANCE
✉ : bruno.ameduri@enscm.fr

Valessa BARBIER

SPC, ICMPE, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais

Sylvie BOILEAU

SPC, ICMPE, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais
✉ : boileau@glvt-cnrs.fr

Vincent BODART

Solvay Vinyls Research & Technology. Bruxelles
✉ : Vincent.Bodart@solvay.com

Mathias DESTARAC

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, UMR
CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9
✉ : destarac@chimie.ups-tlse.fr

Etienne FLEURY

Ingénierie des Matériaux Polymères. LMM. INSA Lyon. 69622 Villeurbanne Cedex
✉ : etienne.fleury@insa-lyon.fr

Alain FRADET

Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire. Université Pierre et Marie Curie
Case 184. Tour 54-64. 4 place Jussieu. 75252 Paris
✉ : alain.fradet@upmc.fr

Thierry HAMAIDE

Université de Lyon .Ingénierie des Matériaux Polymères.
Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux . 69622 Villeurbanne Cedex
✉ : thierry.hamaide@univ-lyon1.fr

Manuel HIDALGO.

ARKEMA. Centre de Recherches Rhône-Alpes

Yves HOLL

Institut Charles Sadron. Université de Strasbourg. CNRS UPR 22.
23 rue du Loess. BP 84047. Strasbourg Cedex
✉ : lutz@ics.u-strasbg.fr

Nicolas ILLY

SPC, ICMPE, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais

Patrick LACROIX-DESMAZES

Institut Charles Gerhardt - UMR5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1 - Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France.
✉: patrick.lacroix-desmazes@enscm.fr

Pierre LUTZ

Institut Charles Sadron. Université de Strasbourg. CNRS UPR 22.
23 rue du Loess. BP 84047. Strasbourg Cedex
✉: lutz@ics.u-strasbg.fr

Laurent FONTAINE,

Université du Mans. Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire. CNRS UMR 6011. Avenue O.Messiaen. BP 535. 72017 Le Mans cedex.
✉: laurent.fontaine@univ-lemans.fr

Kamel RAMDANI

Bluestar Silicones France. 55, avenue des frères Perret. 69 192 SAINT FONTS cédex

Jean Luc SIX,

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire. UMR CNRS-INPL 7568.
Nancy Université-INPL. 1 rue Grandville. BP 20451. 54001 Nancy.
✉: Jean-Luc.Six@ensic.inpl-nancy.fr

Emmanuel ZAGANIARIS

Rohm and Haas Co. 02300 CHAUNY, France

