

CHAPITRE CINQ

RAPPEL DE NOTIONS DE BASE CONCERNANT LA POLYCONDENSATION

**Processus utilisés pour la préparation de polymères thermofusibles
tels que les polyesters et les polyamides**

1 - GÉNÉRALITÉS.

Nous ne considérerons que les réactions de polycondensation en masse, en excluant la polycondensation interfaciale qui n'est pas utilisée industriellement pour la préparation des polymères servant à la manufacture des fibres synthétiques classiques conformées par filage à l'état fondu.

La polycondensation implique des réactions par étapes successives à la différence de la polyaddition et de la polymérisation qui sont des réactions en chaînes.

- * Dans la polycondensation les monomères disparaissent très rapidement.
- * Dans la polyaddition et dans la polymérisation la concentration en monomère décroît de façon régulière.
- * Dans la polycondensation et la polyaddition la masse moléculaire augmente de façon continue tout au long de la réaction, alors que dans la polymérisation il se forme dès le début des hauts polymères à côté du monomère.
- * En polycondensation la durée de la réaction intéresse essentiellement la masse moléculaire, alors qu'en polymérisation la masse moléculaire des chaînes les plus longues reste sensiblement la même pendant toute la durée de la réaction, cette durée permettant d'en augmenter le rendement. En polyaddition la masse moléculaire et le rendement augmentent régulièrement avec le temps.
- * La polycondensation ne nécessite pas forcément la présence de catalyseurs alors qu'un catalyseur (ou un promoteur ou un initiateur) est nécessaire en polyaddition et en polymérisation.

La polycondensation s'adresse à des composés ayant au moins **deux** fonctions ou, autrement dit, à des monomères dont la fonctionnalité est deux.

Exemple :



Les polycondensations de ce type sont en général des réactions équilibrées et réversibles.

On peut partir de composés monomères dont la fonctionnalité est supérieure à deux, c'est à dire contenant **n** fonctions réactives.

Le composé qui sera alors obtenu, de très haute masse moléculaire, aura une structure qui ne sera plus linéaire mais spatiale (tridimensionnelle). Le polymère sera ramifié et même parfois totalement réticulé.

En résumé :

- | | | |
|--|---|---|
| - Si la fonctionnalité est égale à deux | → | polycondensation linéaire. |
| - Si la fonctionnalité est supérieure à deux | → | polycondensation tridimensionnelle avec ramification et réticulation. |

A l'inverse, on introduit parfois des corps de fonctionnalité égale à **un** pour contrôler la masse moléculaire.

2 – RAPPELS DES DÉFINITIONS CONCERNANT LES MASSES MOLÉCULAIRES DES POLYCONDENSATS.

2 – 1 – MASSES MOLÉCULAIRES.

2-1-1 – Masse moléculaire moyenne en nombre.

Soit un polymère contenant **n1** molécules identiques de masse **M1**, **n2** molécules de masse **M2**, **n3** molécules de masse **M3**, etc

La **masse moléculaire moyenne en nombre** est, par définition, le rapport de la masse totale du polymère (qui dans le cas de la polycondensation n'est pas la masse initiale des produits de départ puisqu'il y a élimination de molécules de sous produits) au nombre total de, soit :

$$\overline{M}_n = (n_1.M_1 + n_2.M_2 + n_3.M_3 + \dots) / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$$

Ce qu'on représente plus simplement par :

$$\overline{M}_n = \sum n_i.M_i / \sum n_i$$

2-1-2 – Masse moléculaire moyenne en poids.

Soit le même polymère contenant **n1** molécules identiques de masse **M1**, **n2** molécules de masse **M2**, **n3** molécules de masse **M3**, etc.

La masse totale du polymère est :

$$n_1.M_1 + n_2.M_2 + \dots \quad \text{soit plus simplement : } \sum n_i.M_i$$

La fraction en poids des molécules de masse **M1** dans le polymère est :

$$\text{Poids des molécules } M_1 / \text{poids total} = n_1.M_1 / \sum n_i.M_i$$

De même pour les molécules de masse M2

$$n_2.M_2 / \sum n_i.M_i$$

La **masse moléculaire moyenne en poids** est, par définition, la moyenne de toutes les masses, chaque espèce étant prise en compte, non plus en fonction du nombre de molécules comme précédemment, mais en fonction de son poids relatif par rapport à l'ensemble.

$$\overline{M}_w = (n_1.M_1 / n_i.M_i) . M_1 + (n_2.M_2 / n_i.M_i) . M_2 + (n_3.M_3 / n_i.M_i) . M_3 + \dots$$

Soit plus simplement :

$$\overline{M}_w = \sum n_i.M_i^2 / \sum n_i.M_i$$

2-1-3 – Masses moléculaires d'ordre supérieur.

On définit également :

$$\overline{M}_z = \sum n_i.M_i^3 / \sum n_i.M_i^2$$

C'est une masse moléculaire d'ordre **z**, $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ étant respectivement d'ordre 1 et 2.

D'une manière générale on a :

$$\overline{M} \text{ d'ordre } x = \sum n_i.M_i^x / \sum n_i.M_i^{(x-1)}$$

Pour un polycondensat polydispersé, la masse d'ordre **x** est toujours supérieure à celle d'ordre **x – 1**. Dans le cas d'une distribution "normale" :

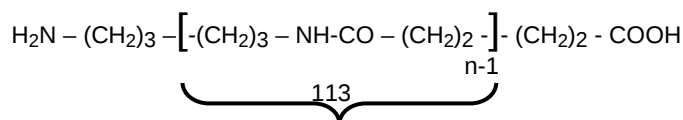
$$\overline{M}_n = 1 \quad \overline{M}_w = 2 \quad \overline{M}_z = 3 \quad \dots \quad \overline{M} \text{ d'ordre } x = x$$

2 – 2 – RÉPARTITION DES MASSES MOLÉCULAIRES.

Le degré d'avancement **p** d'une réaction de polycondensation est défini comme le rapport des groupements ayant réagi aux groupements initialement présents. **p** représente donc la probabilité pour qu'un groupement déterminé, un –COOH par exemple, ait réagi à l'instant **t**.

Considérons à titre d'exemple la polycondensation du polyamide 6-6 et cherchons quelle est la probabilité pour avoir à l'instant **t**, c'est à dire pour un degré d'avancement **p** donné, une molécule de degré de polycondensation **n** (**n** = nombre de séquences contenant un groupement amide formé ou potentiel dans la molécule considérée)

Une telle molécule peut être représentée ainsi :



Il y a dans ce n-mère, **n-1** –COOH qui ont réagi et 1 qui n'a pas réagi, **p** étant la probabilité pour qu'un –COOH ait réagi, alors **p⁽ⁿ⁻¹⁾** est la probabilité pour que (**n – 1**) –COOH aient réagi. De plus **1 – p** est la probabilité pour qu'un –COOH n'ait pas réagi.

La probabilité d'avoir une molécule telle que ci-dessus est donc finalement :

$$p^{(n-1)} . (1 - p)$$

Si **N** est le nombre total de molécules présentes à l'instant t, le nombre **N_n** le plus probable de molécules de degré de polycondensation **n** est :

$$N_n = N \cdot p^{(n-1)} \cdot (1-p)$$

Or par définition $p = (N_0 - N) / N_0 = 1 - N/N_0$ donc $N/N_0 = 1 - p$ et $N = N_0 \cdot (1 - p)$

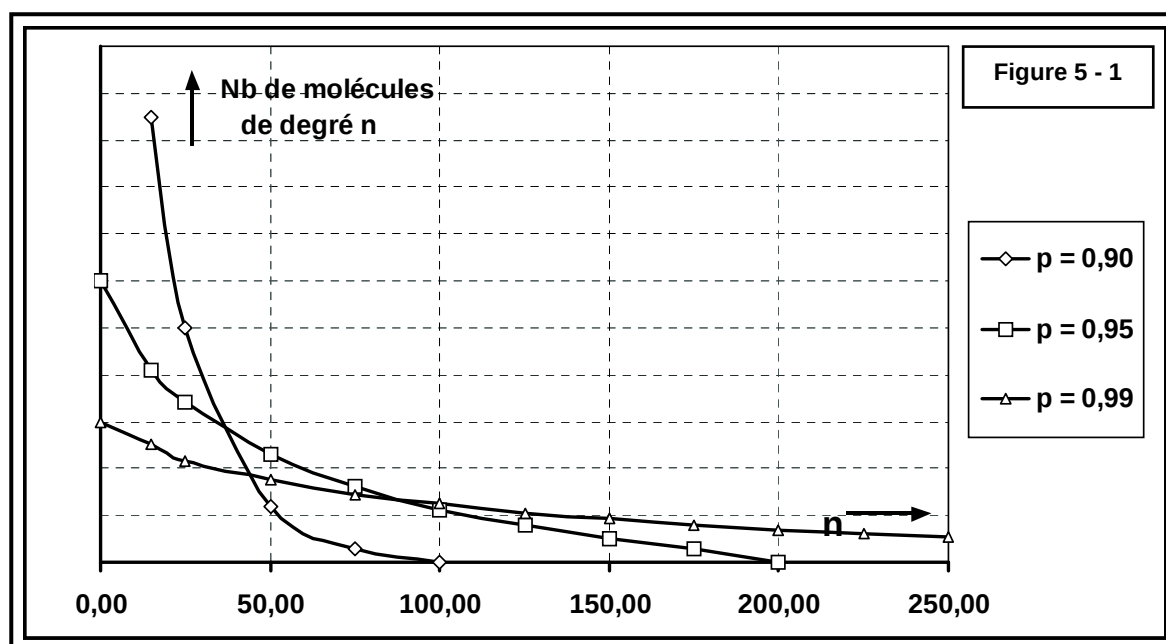
D'où :

$$N_n = N_0 \cdot p^{(n-1)} \cdot (1-p)^2$$

Conséquences : **p** est évidemment inférieur à 1, donc pour un degré d'avancement **p** donné, plus **n** (le degré de polycondensation obligatoirement supérieur à 1) sera grand, plus l'expression $p^{(n-1)}$ sera petite, c'est à dire que dans la formule ci-dessus plus **N_n** sera faible.

Cela signifie que dans un polycondensat donné le nombre de molécules d'une espèce donnée est d'autant plus petit que leur taille est plus grande. A tout instant dans le milieu (c'est à dire quel que soit **p**) le nombre de molécules d'oligomères de degré 3 par exemple est toujours supérieur au nombre de molécules de degré 4, a fortiori de degré 5, 6 100,

La figure **5-1** ci-dessous indique l'allure des courbes donnant le nombre de molécules en fonction de leur degré de polycondensation et pour différentes valeurs de **p**.



Ce qui précède montre qu'il est illusoire de penser préparer des polycondensats exempts d'oligomères sans traitements particulier comme, par exemple, une extraction à l'état solide.

Répartition en masse :

Si **M₀** est le poids du motif, le poids d'une molécule de degré **n** sera **n.M₀**

Le poids des **N_n** molécules de degré **n** est alors : **N_n . n . M₀** soit en remplaçant **N_n** par sa valeur :

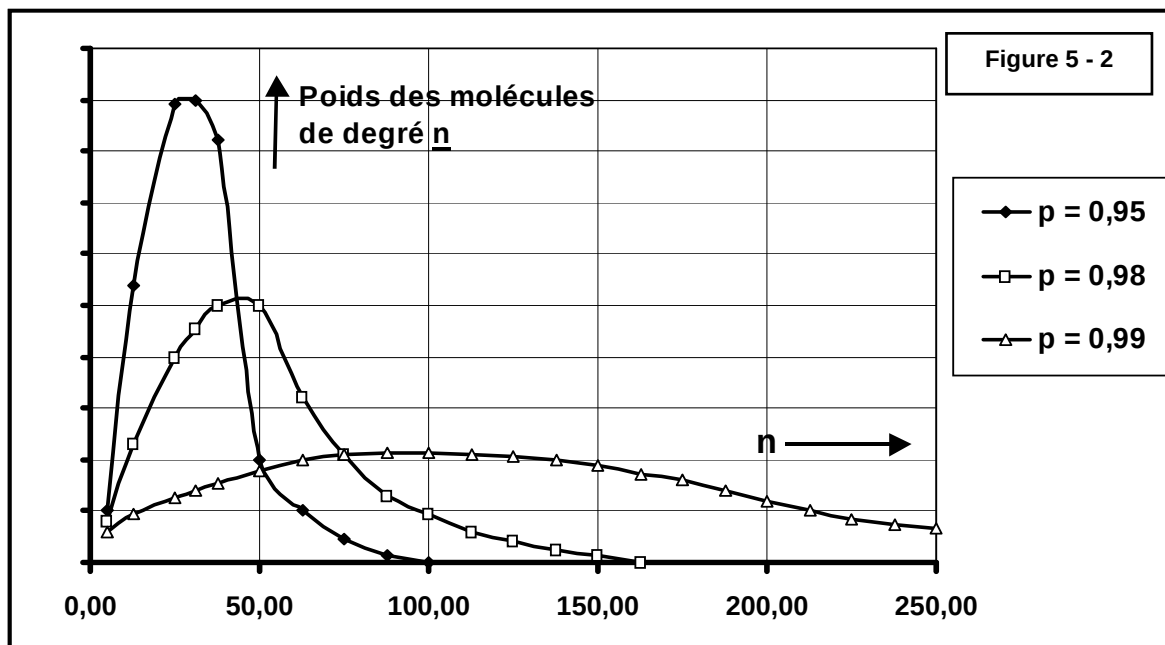
$$N_0 \cdot M_0 \cdot n \cdot p^{(n-1)} \cdot (1-p)^2$$

Le nombre total de motifs est approximativement égal au nombre **N₀** de molécules initiales dans la mesure où la polycondensation est suffisamment avancée. Le poids total de polymère est donc **N₀.M₀**. La fraction de poids d'une molécule de degré **n** est donc :

$$W_n = \text{Poids des molécules de degré } n / \text{poids total (soit } N_0.M_0) = n \cdot p^{(n-1)} \cdot (1-p)^2$$

La figure **5-2** de la page suivante indique l'allure des courbes donnant le poids des molécules en fonction de leur degré de polycondensation pour différentes valeurs de **p**.

On constate que si les molécules les plus petites sont les plus nombreuses, leur poids devient très vite négligeable vis-à-vis des plus grosses lorsque **p** tend vers 1.



2 - 3 - POLYDISPERSITÉ.

La polydispersité est définie comme le rapport des masses moléculaires en poids et en nombre :

$$\text{Polydispersité} = \overline{M_w} / \overline{M_n}$$

En développant en série les expressions qui donnent les masses en poids et en nombre, on démontre que pour les polycondensats avec p proche de 1, la polydispersité est égale à 2 :

$$\overline{M_w} / \overline{M_n} = 2$$

Cette expression résume la théorie de FLORY. La polydispersité de 2 correspond à la répartition moléculaire la plus probable. Dans ce cas on dit que la distribution des masses moléculaires est "normale"

Dans le cas théorique où toutes les chaînes seraient d'égale longueur (échantillon monodisperse) $\overline{M_w} = \overline{M_n}$

En fait la polydispersité des polycondensats serait effectivement de 2 s'il n'y avait pas de réactions de dégradations provoquant des coupures de chaînes et faisant apparaître des groupements terminaux parasites, non réactifs et donc sans possibilité de réarrangement avec d'autres chaînes.

Les réactions de dégradation ont pour effet de couper préférentiellement les chaînes les plus longues. De ce fait elles resserrent la distribution. La polydispersité diminue au fur et à mesure que se développent les réactions de dégradation. A la limite un polymère infiniment dégradé serait parfaitement monodisperse

On notera que la polycondensation à l'état solide conduit à une polydispersité supérieure à 2. Les molécules à l'état solide n'ont pas la mobilité suffisante pour réagir librement. De plus les molécules en surface des grains sont les plus favorisées car elles sont plus facilement chauffées et surtout parce que dans cette zone l'élimination des sous-produits est facile. Cette observation n'est pas en contradiction avec la théorie de FLORY. Ce résultat est dû à ce que la polycondensation est elle-même hétérogène.

2 - 4 - MASSE MOLÉCULAIRE MOYENNE VISCOSIMÉTRIQUE.

Supposons un échantillon de polymère monodispersé. La relation de MARK-HOUWINK relie la viscosité en solution (voir chapitre DIX SEPT) ou la viscosité à l'état fondu à la masse moléculaire :

$$\eta = K \cdot M^\alpha$$

En pratique, le polymère étant polydispersé, la formule précédente devient :

$$\eta = K \cdot \overline{M_v}^\alpha$$

$\overline{M_v}$ est la masse moléculaire moyenne viscosimétrique qui peut s'exprimer de manière analogue à $\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$ par la formule :

$$\overline{M_v} = \left[\frac{\sum n_i \cdot M_i^{(1+\alpha)}}{\sum n_i \cdot M_i} \right]^{1/\alpha}$$

Si η représente la viscosité en solution, α est généralement compris entre 0,5 et 1. Sa valeur dépend du couple polymère-solvant.

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique est comprise entre $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$, généralement plus proche de $\overline{M}_w$ que de $\overline{M}_n$. Dans le cas particulier où $\alpha = 1$ elle est alors égale à $\overline{M}_w$.

Si η représente la viscosité à l'état fondu, α est très élevé, déjà pour des masses moléculaires modérées, et vaut approximativement 3,4.

On a pour les polymères ou polycondensats polydispersés, la gradation suivante :

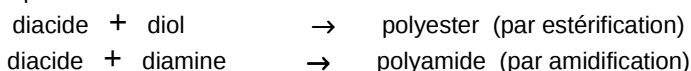
$$\overline{M}_n < \overline{M}_v \text{ en solution} \leq \overline{M}_w < \overline{M}_v \text{ fondu}$$

$\overline{M}_v$ fondu est assez proche de $\overline{M}_z$

Du fait que α est très élevé pour la viscosité à l'état fondu (3,4 au lieu de 0,5 à 1 en solution), on comprend que lors de l'avancement d'une polycondensation, la viscosité à l'état fondu augmente beaucoup plus rapidement que la viscosité en solution. En d'autres termes, une faible variation de la longueur des chaînes se traduira par une variation plus importante de la viscosité à l'état fondu que de la viscosité en solution. La viscosité à l'état fondu est donc une image très sensible de l'évolution de la polycondensation.

3 - LA POLYCONDENSATION LINÉAIRE.

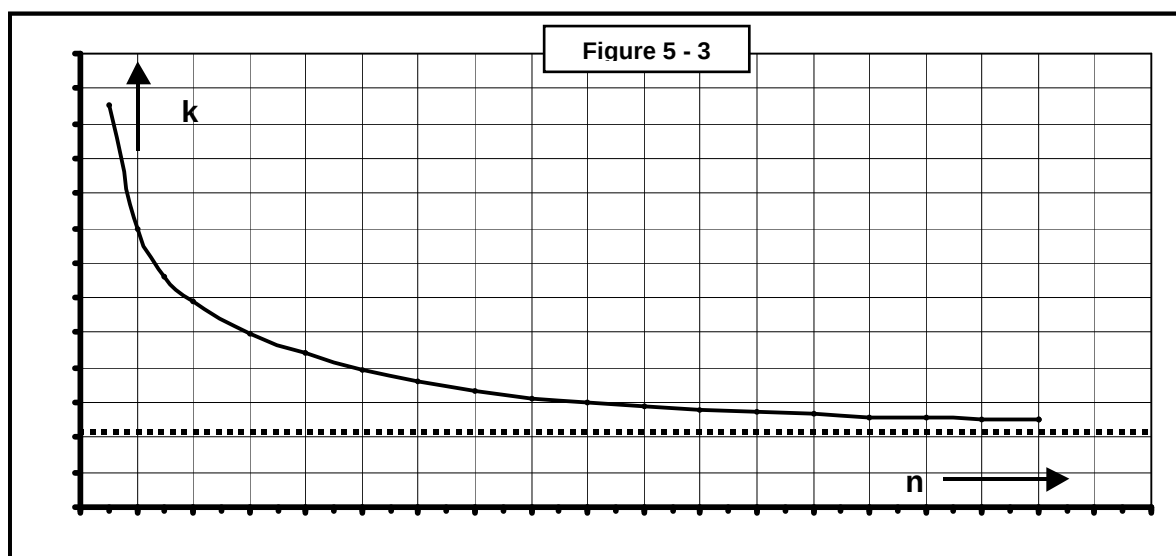
On peut donner comme exemples :



3 - 1 – MÉCANISME RÉACTIONNEL – VITESSE DE RÉACTION.

Si on étudie par exemple la cinétique d'une réaction d'estérification en calculant la constante de vitesse k pour un même acide mais avec des alcools de masse moléculaire de plus en plus élevée, c'est à dire avec un nombre n d'atomes de carbone croissant, on obtient une courbe du type de la figure 5-3. C'est le même type de courbe qui est obtenu en étudiant un alcool de référence avec des acides de masse moléculaire croissante.

On constate que la masse moléculaire des réactifs n'intervient plus sur la cinétique de la réaction si elle est assez élevée. A partir d'une certaine masse moléculaire on a $k = \text{constante}$ pour toutes les molécules de réactif.



C'est le principe d'égale réactivité des groupes fonctionnels.

Explication : La réaction chimique implique que les réactifs se rencontrent. Or les collisions intermoléculaires seront d'autant plus fréquentes que le milieu sera fluide et la masse moléculaire faible.

- Si le milieu est fluide, le nombre de chocs est assez grand mais le nombre de chocs efficaces est très petit du fait de la grande agitation.
- Si le milieu est visqueux, donc la masse moléculaire élevée, les rencontres entre groupes fonctionnels sont moins fréquentes mais les temps de collision sont plus grands car les groupes réactifs ne s'éloignent pas beaucoup et se choquent à nouveau : la vitesse de réaction demeure assez grande et ne dépend pratiquement plus de la viscosité du milieu (A la condition que le produit volatil de la réaction puisse s'éliminer facilement du milieu réactionnel)

On admettra donc qu'en polycondensation les groupes fonctionnels ont une réactivité indépendante de la taille du reste moléculaire auquel ils sont attachés.

3 - 2 – LOIS CINÉTIQUES DE LA POLYCONDENSATION.

3 - 2 - 1 - Réaction sans catalyseur.

Par exemple dans une polyesterification, les groupes acide se catalysent eux-mêmes. La vitesse de réaction est proportionnelle à $[-OH]$ et à $[-COOH]^2$ (avec $[X]$ = concentration en moles / litre)

La fonction $-COOH$ intervient deux fois : pour la réaction elle même et pour la catalyse.

$$\text{Vitesse} = d[-COOH] / dt = k \cdot [-OH] \cdot [-COOH]^2$$

Avec une réaction stœchiométrique : la concentration instantanée $C = [-OH] = [-COOH]$ donc :

$$-dc / dt = k \cdot C^3 \quad \text{soit} \quad -dc / C^3 = k \cdot dt \quad \text{soit} \quad -\int dc / C^3 = \int k \cdot dt$$

Il vient :

$$1 / C^2 = 2kt + 1 / C_0^2$$

avec C_0 = concentration initiale

Si on considère l'état de la réaction par p : fraction des groupes fonctionnels acide ayant réagi à l'instant t
A cet instant t :

- $N_0 \cdot p$ groupes ont réagi.
- $N_0 \cdot (1 - p)$ groupes n'ont pas réagi.
- La concentration $C = [-COOH]$ à l'instant t devient : $C = C_0 \cdot (1 - p)$

d'où :

$$1 / (1 - p)^2 = 2kC_0^2 t + 1$$

C'est l'équation d'une polycondensation stœchiométrique non catalysée sinon par les propres $-COOH$ des réactifs.

3 - 2 - 2 - Réaction avec catalyseur (par exemple acide fort)

On a alors :

$$1 / C = 1 / C_0 + kt \quad \text{et} \quad 1 / (1 - p) = kC_0 t + 1$$

3 - 3 – MASSES MOLÉCULAIRES.

La détermination des masses moléculaires se fait en fonction de l'état de la réaction qui est caractérisée par p . On a :

$\overline{Mn}$ = masse moléculaire moyenne en nombre = poids du polymère / nombre de molécules de polymère

Il y a autant de molécules que de groupes fonctionnels d'une espèce n'ayant pas réagi :

$$\text{Nombre de moles à un instant donné} = N_0 \cdot (1 - p)$$

$$\overline{Mn} = M_0 / (1 - p)$$

Attention : M_0 est la masse de l'unité monomère et non pas celle de l'unité structurale. L'unité monomère est celle qui contient UN groupement caractéristique (ester, amide, acrylique,)

Dans le cas du polyamide 6-6, où l'unité structurale contient **2** groupements amide, on aura :

- Unité structurale $M = 226 = -OC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-$
- Unité monomère = $M / 2 = \underline{113}$

Dans le cas du polyamide 6 :

$$\text{Unité structurale} = \text{Unité monomère} = M / 2 = \underline{113} = -OC-(CH_2)_5-NH-$$

Le degré de polycondensation moyen en nombre exprimé en nombre d'unités monomères sera :

$$\overline{Dp} = \overline{n_n} = 1 / (1 - p)$$

3 - 4 – COURBE DE DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES.

Si on désigne par W_n la fraction de poids d'une espèce moléculaire de polymère de degré de polycondensation n , on démontre que :

$$N_n = \text{nombre de moles de degré } n = (1 - p)^2 \cdot p^{n-1} \cdot N_0$$

et :

$$W_n = \text{fraction en poids de degré } n = n \cdot (1 - p)^2 \cdot p^{n-1}$$

Si on trace la courbe $W_x = f(x)$ pour différentes valeurs de p , on constate que le maximum se déplace vers les grandes valeurs de n , mais les valeurs obtenues au maximum sont toujours très faibles

Ces courbes ont été vérifiées expérimentalement par des fractionnements très poussés du polymère. (Par exemple 75 fractions sur un échantillon de PA 6-6)

Voir le graphe sur la figure 5-4

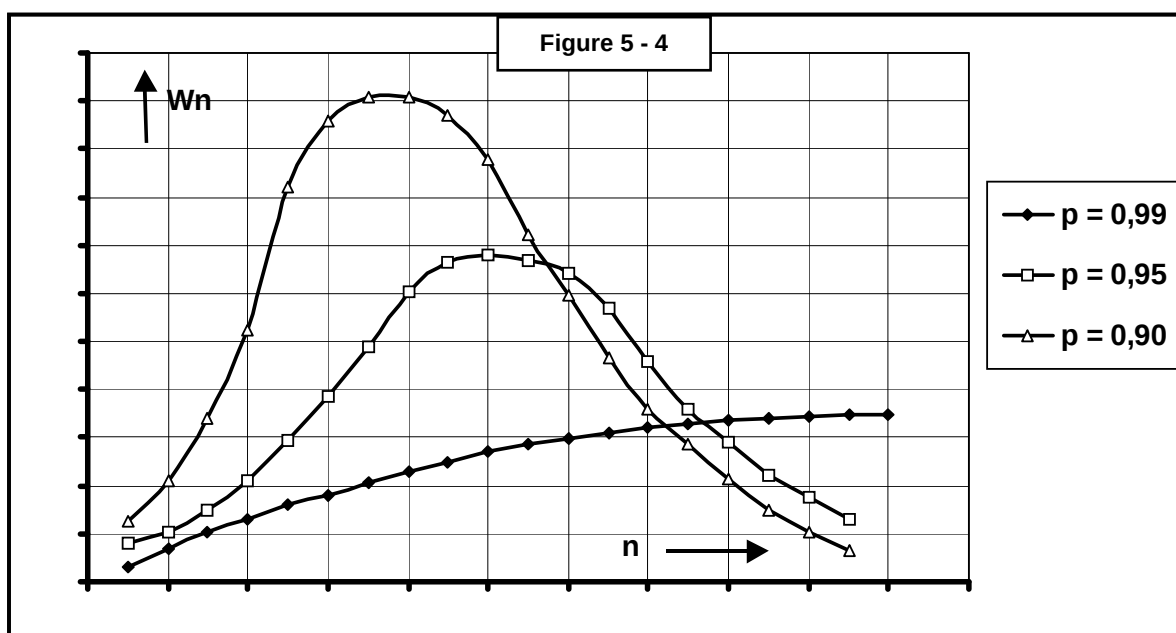
La polydispersité est mesurée plus simplement par $\overline{M}_w$ (masse moléculaire moyenne en poids) et $\overline{M}_n$ (masse moléculaire moyenne en nombre) ou par $\overline{n}_n$ et $\overline{n}_w$

Si p est proche de 1 : $\overline{n}_n = 1 / (1-p)$ et $\overline{n}_w = (1+p) / (1-p)$

En poussant la réaction assez loin il vient :

$$\text{Polydispersité} = \overline{M}_w / \overline{M}_n = \overline{n}_w / \overline{n}_n \longrightarrow \text{tend vers } (1+p) \longrightarrow \text{tend vers } 2$$

Ce nombre 2 caractérise, comme nous l'avons déjà vu, la distribution la plus probable ou distribution de FLORY.



Complément : On définit également un $\overline{M}_z$ et un $\overline{n}_z$:

Par définition :

$$\overline{n}_n = \sum N_i \cdot n_i / \sum N_i \quad \overline{n}_w = \sum N_i \cdot (n_i)^2 / \sum N_i \cdot n_i \quad \overline{n}_z = \sum N_i \cdot (n_i)^3 / \sum N_i \cdot (n_i)^2$$

Avec N_i = nombre de molécules de rang i

Lorsque la réaction est suffisamment avancée $\overline{n}_z$ est alors égal à :

$$\overline{n}_z = (1 + 4p + p^2) / (1 - p^2)$$

3 - 5 – POLYCONDENSATION NON STOECHIMÉTRIQUE.

Tout ce qui précède n'est valable que si le mélange initial est stœchiométrique. S'il ne l'est pas, le degré de polycondensation est beaucoup plus faible et les masses moléculaires obtenues sont donc plus faibles.

Considérons le cas d'une polycondensation avec des monomères à groupements fonctionnels **A** et **B**. Supposons que l'une des espèces est en excès : **B** par exemple.

On pose $r = N_A / N_B$ = Nombre de groupements **A** / nombre de groupements **B** (avec $r \leq 1$)

- Pour un taux d'avancement p donné il vient :

$$\overline{n}_n = (1 + r) / (1 + r - 2 p r)$$

- Si p tend vers 1 :

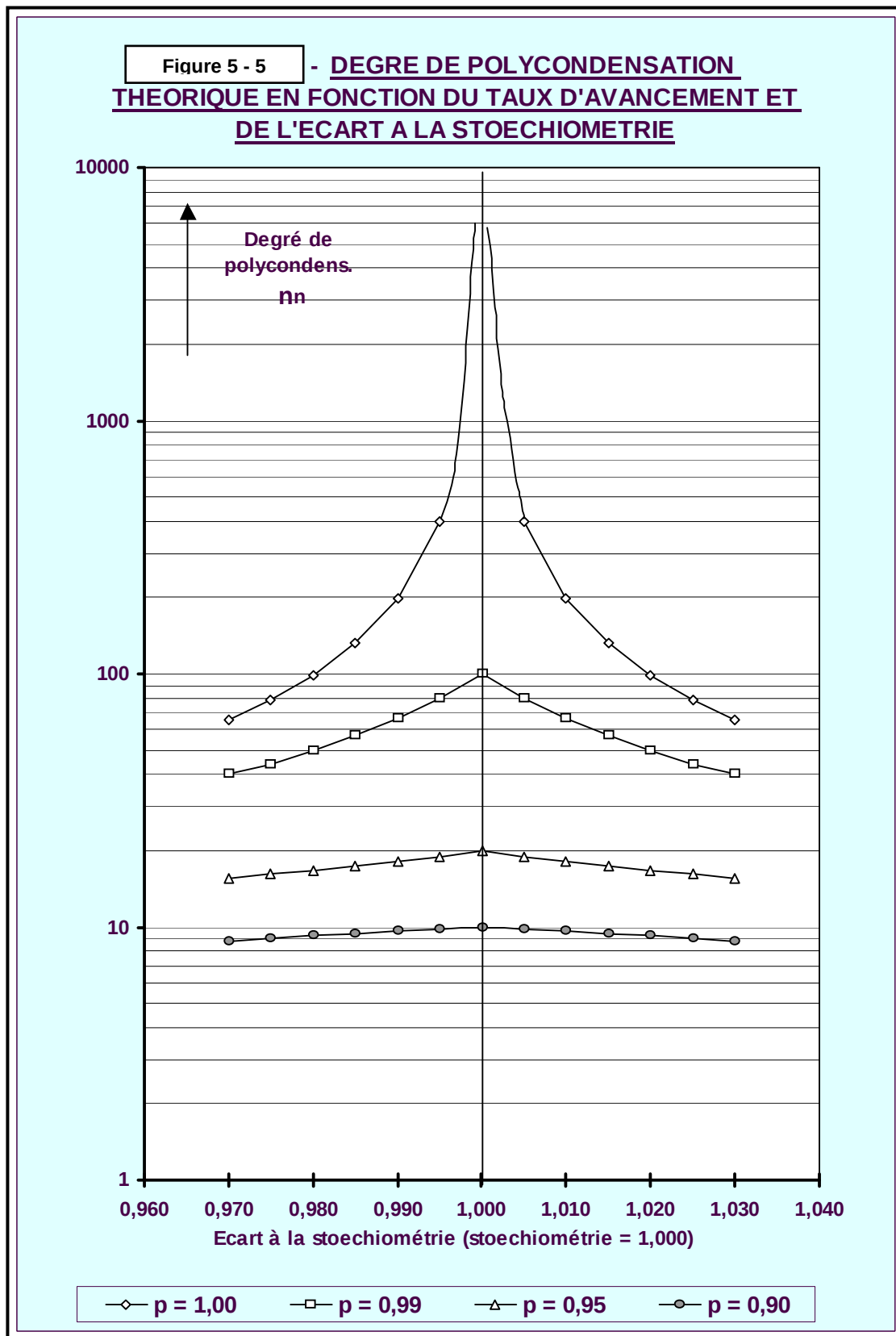
$$\overline{n}_n \text{ tend vers } (1 + r) / (1 - r)$$

C'est la valeur de $\overline{n_n}$ qui ne pourra pas être dépassée : $\overline{n_n}_{\text{lim}}$.

On peut obtenir des réseaux de théoriques en fonction de r et de p comme on peut le voir sur la figure 5-5 ci-dessous.

Par exemple si $r = 0,99$ ce qui signifie un excès de 1 % de **B** :

- Pour $p = 0,99$ on ne dépassera pas $\overline{n_n} = 67$ alors qu'on obtiendrait $\overline{n_n} = 100$ avec un mélange stœchiométrique.
- Pour $p = 1,00$ on ne dépassera pas $\overline{n_n} = 199$ alors que $\overline{n_n}$ tend (théoriquement) vers l'infini pour un mélange stœchiométrique.



On voit donc l'importance de réaliser la stœchiométrie du mélange réactionnel, du moins dans la phase finale de la polycondensation. On notera cependant :

- Que la stœchiométrie peut se réaliser d'elle-même ? C'est le cas du sel N pour le PA 6-6 et du caprolactame pour le PA 6.

- Que les valeurs de $\overline{n_n}$ qui précèdent sont théoriques et toujours plus faibles dans la réalité du fait de réactions secondaires.

- Que l'écart à la stœchiométrie peut être volontaire, soit pour limiter la masse moléculaire à une valeur donnée, soit pour obtenir une balance de groupements terminaux sur polymère différente de 1,0.

- Que dans les polycondensations classiques $\overline{M_n}$ dépasse rarement 25 000. On peut néanmoins obtenir des masses plus élevées :

- Soit par polycondensation interfaciale.
- Soit par post-condensation à l'état solide comme nous l'avons déjà vu mais la distribution de FLORY n'est plus respectée.

3 - 6 - CAS DES COPOLYMÈRES.

On peut être amené, pour des raisons diverses, qui ne seront pas exposées ici, à polycondenser plus de deux monomères de fonctionnalité deux, contenant deux types de groupes réactifs **A** et **B**, et dans des conditions stœchiométriques.

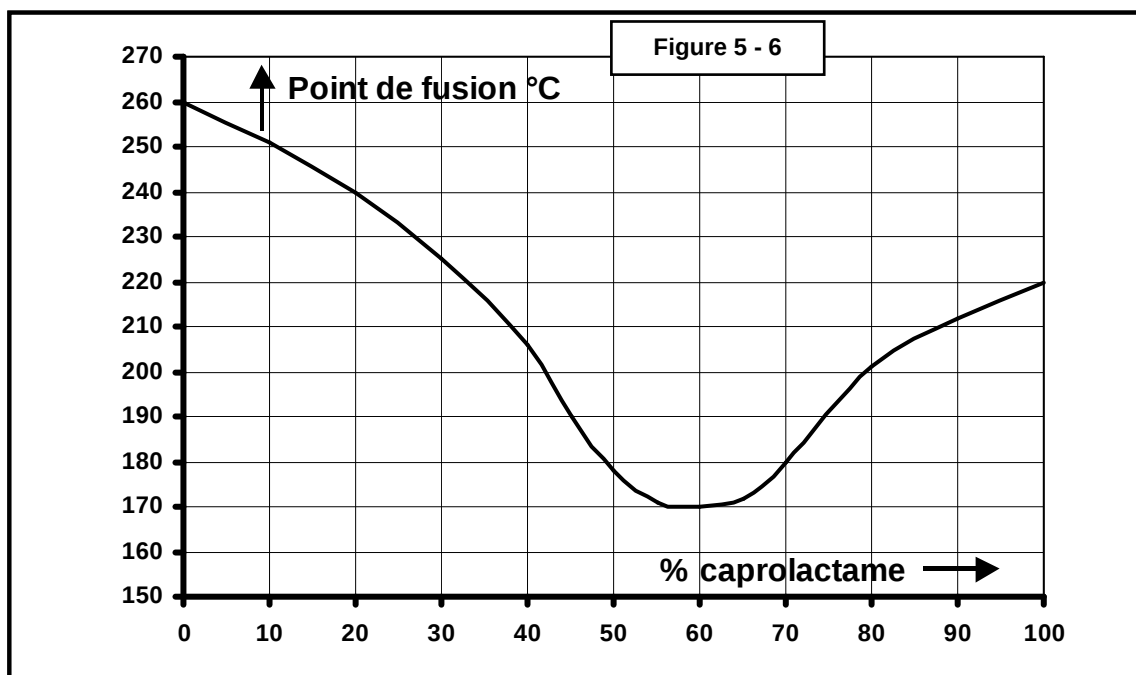
Exemples :

Acide téréphtalique + acide isophtalique + éthylène glycol.

Acide adipique + hexaméthylène diamine + caprolactame.

On obtient des propriétés modifiées par rapport à l'homopolymère dont un abaissement du point de fusion.

On voit sur la figure 5-6 ci-dessous l'évolution du point de fusion pour les copolymères PA 6-6 / PA 6



4 - POLYCONDENSATION TRIDIMENSIONNELLE.

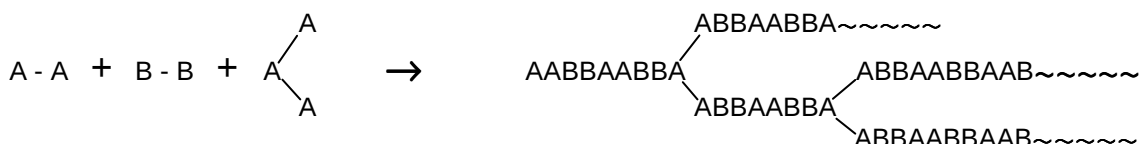
On utilise des produits de fonctionnalité supérieure à deux. (3, 4, ...)

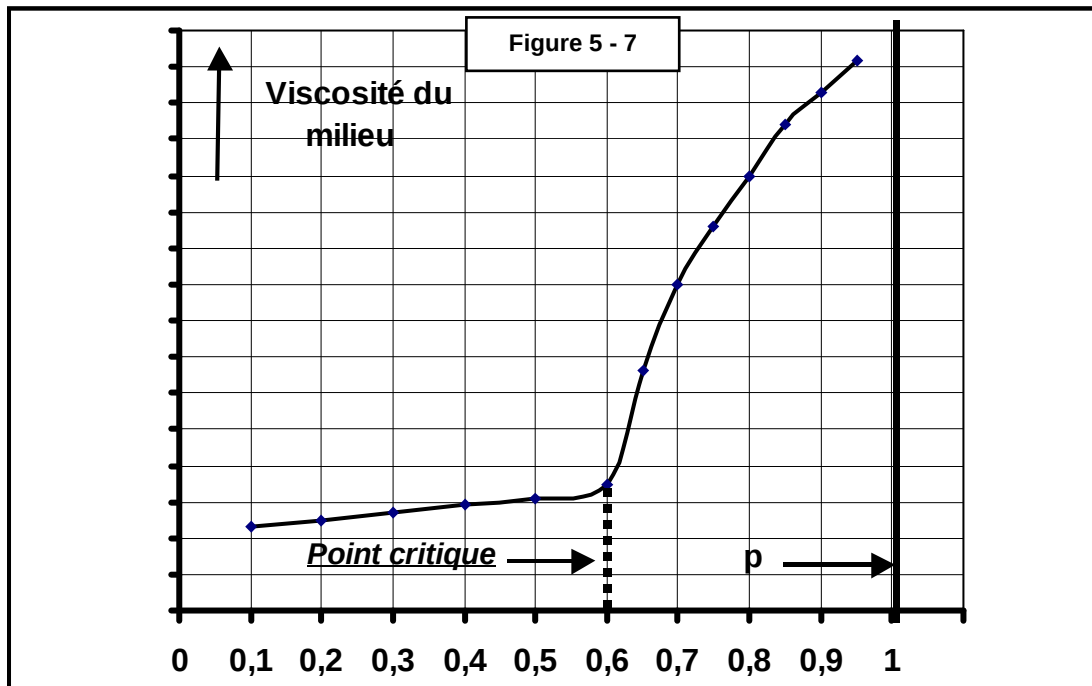
Il se produit des ramifications. A un certain moment la ramification est telle qu'il y a insolubilité / infusibilité du polymère.

Le polycondensat précipite sous forme de "gel". La viscosité devient alors très grande : il y a prise en masse. Cette prise en masse se produit le plus souvent dans un très petit intervalle de temps à partir d'un point dit "point critique"

Voir la figure 5-7 de la page suivante

Dans ce qui suit nous nous bornerons à décrire le système que l'on rencontre le plus fréquemment :



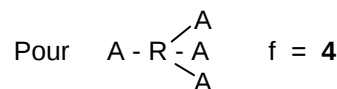
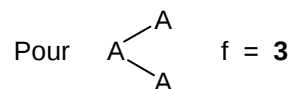


On peut en effet être amené à modifier un polycondensat par une ramification contrôlée, ce qui donne un effet très sensible sur la rhéologie par exemple, ou alors la ramification peut être accidentelle du fait de la formation par dégradation d'entités de fonctionnalité supérieure à deux au cours d'une polycondensation linéaire.

On peut également réaliser des polymères "en étoile" avec des propriétés très spécifiques.

4- 1 - DÉFINITIONS.

* **f** fonctionnalité de l'agent de branchement.



* **α** coefficient de branchement. Probabilité pour qu'un point de branchement quelconque soit suivi par un autre point de branchement par l'intermédiaire d'une chaîne.

* **Point de gel** point d'avancement de la réaction pour lequel la ramification aboutit à un réseau réticulé tridimensionnel, en général insoluble et infusible. Au delà du point de gel on a deux parties dans le polymère : le **gel** et le **sol**. Lorsque la réaction se poursuit, le gel augmente au détriment du sol qui est totalement consommé à la fin.

* **α_c** Coefficient de branchement critique. Valeur de α au point de gel.

* **r** Rapport entre le nombre total de groupements réactifs **A** et le nombre total de groupements réactifs **B** en présence dans un volume donné.

$$r = \frac{\sum (A_2 + A_3)}{\sum B_2} = \frac{N_b A}{N_b B}$$

Remarque : Selon la valeur de **f**, A3 peut être A4 - tétrafonctionnel - ou A5 - pentafunctionnel

* **p** Taux d'avancement de la réaction entre les groupements **A** et les groupements **B** : $p \leq 1$

* **p_c** Taux d'avancement critique. Taux d'avancement de la réaction au point de gel.

* **p** Rapport entre le nombre de groupements **A** de l'agent de ramification et le nombre total de groupements réactifs **A** à l'instant initial :

$$p = \frac{N_b A_3 \text{ (ou } A_4, A_5, \dots)}{\sum (A_2 + A_3)}$$

* **f** Fonctionnalité moyenne de la masse réactionnelle initiale

$$f = \frac{[(N_b \text{ de moles } A_3 \times 3) + (N_b \text{ de moles } A_2 \times 2) + (N_b \text{ de moles } B_2 \times 2)]}{N_b \text{ total de moles}}$$

Si l'on a A4 au lieu de A3 le premier terme devient : (Nb de moles A4 x 4) etc.
Remarque : Pour une polycondensation linéaire $f = 2,000$

* $\overline{Mn}$ Masse moléculaire moyenne en nombre.

* $\overline{n_n}$ Degré de polycondensation moyen en nombre.

4 - 2 - DÉTERMINATION DU TAUX D'AVANCEMENT.

* α en dessous du point de gel :

$$\alpha = (r \cdot p^2 \cdot \rho) / [1 - r \cdot p \cdot (1 - p)]$$

* Coefficient de branchement critique :

$$\alpha_c = 1 / (f - 1)$$

Dans le cas d'un agent ramifiant trifonctionnel $\alpha_c = 0,5$. En fait les mesures expérimentales montrent que, du fait des réactions secondaires, α_c se situe entre 0,55 et 0,58.

* Taux d'avancement critique :

$$p_c = 1 / \sqrt{[r + r \cdot \rho \cdot (f - 2)]}$$

Remarque : Si il y a stœchiométrie entre A et B ($r = 1$) avec un agent trifonctionnel ($f = 3$) l'expression précédente se simplifie en :

$$p_c = 1 / \sqrt{1 + \rho}$$

* Degré de polycondensation moyen en nombre :

$$\overline{n_n} = 2 / (2 - p \cdot f)$$

5 - AGENTS DE COUPLAGE POUR ACHEVER UNE POLYCONDENSATION LINÉAIRE.

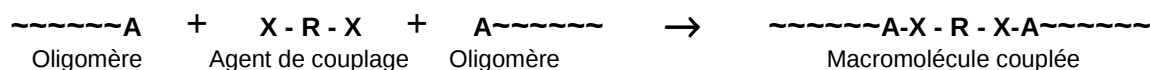
Rappelons la concrétisation industrielle en 1996 d'une vieille idée, travaillée depuis les années 60, consistant à coupler par un composé bifonctionnel deux oligomères linéaires de masse déjà élevée en utilisant leurs groupements terminaux réactifs. Par exemple avec un oligomère de masse 5 500 et un autre de masse 6 000, on obtient théoriquement en un temps très court un polymère de masse 11 500.

L'utilisation industrielle d'un tel processus, évoquée à l'annexe 2 du chapitre 4, résulte de la mise en œuvre de composés qui ne dégagent pas de produit secondaire à éliminer de la masse fondue (Ce qui n'était pas le cas des molécules utilisées dans les années 60) :

Si la réaction de couplage utilise la réaction de base :



on a le type de couplage suivant :



(voir également l'annexe 2 du chapitre QUATRE concernant l'obtention de polyester pour corps creux)

ANNEXE UNE

COMPLÉMENTS SUR LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES

La plupart de ces méthodes font appel à des mesures en solution. Seule la mesure sur polymère fondu n'en fait pas partie et sera par ailleurs évoquée à l'annexe UNE du chapitre SEPT, consacrée spécifiquement à l'approfondissement des notions de rhéologie.

1 – THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS.

Notre propos n'est pas d'exposer toute la complexité de la thermodynamique des solutions mais de simplement comprendre qu'une mesure faite sur une solution de polymère implique évidemment le choix d'un solvant. Or la qualité du solvant utilisé et l'affinité qu'il a pour la chaîne polymère influent sur les interactions segment-segment, sur les interactions segment-solvant et sur la conformation qu'adopte la chaîne macromoléculaire, sachant que le volume molaire du soluté est très supérieur à celui du solvant.

La thermodynamique des solutions stipule que la miscibilité de deux constituants est conditionnée par une énergie libre négative :

$$\Delta G_{\text{mél.}} = \Delta H_{\text{mél.}} - T \cdot \Delta S_{\text{mél.}} < 0$$

où $\Delta H_{\text{mél.}}$ est l'enthalpie du mélange, $\Delta S_{\text{mél.}}$ l'entropie du mélange et T la température.

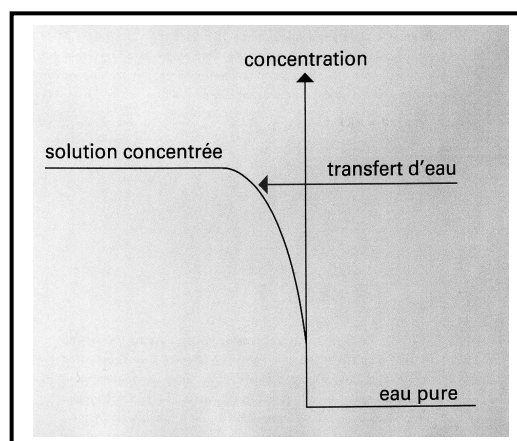
Sans entrer dans les détails, indiquons que la théorie de FLORY-HUGGINS a jeté les bases de la représentation d'un mélange constitué d'une macromolécule et de petites molécules de solvants. Il est défini un paramètre d'interaction χ qui est une fonction des énergies d'interaction [solvant-polymère], [polymère-polymère] et [solvant-solvant]. Plus l'affinité polymère-solvant est grande, plus les chaînes polymériques ont tendance à s'entourer de molécules de solvants. Pour un polymère donné, les solvants dont l'affinité polymère-solvant est dominante, sont appelés "bons solvants", et "solvant théta" lorsque les deux affinités sont comparables. En ce qui concerne le paramètre d'interaction χ , il peut prendre des valeurs négatives si l'attraction [polymère-solvant] domine l'attraction [solvant-solvant] ou [polymère-polymère] et demeure positif dans le cas inverse. Il est égal à 0,5 dans les conditions théta.

La théorie de FLORY-HUGGINS ne prévoit pas que le paramètre d'interaction χ puisse varier avec la température. Une adaptation cette théorie a été faite avec la théorie dite de SANCHEZ-LACOMBE.

2 – PREMIÈRE MÉTHODE : MESURE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

Le phénomène d'osmose avec les solutions aqueuses est connu depuis le XVIIIème siècle. Les membranes denses alors utilisées sont perméables à l'eau, mais imperméables aux solutés. Si deux compartiments, l'un concentré, l'autre dilué, sont séparés par une telle membrane, l'équilibre des potentiels chimiques ne peut être obtenu que par transfert d'eau vers le milieu concentré, jusqu'à une différence de niveau telle que la différence de potentiel chimique due à la pression équilibre celle qui est due à la différence de concentration. On appelle alors cette valeur "**pression osmotique** π ". La pression osmotique exercée par les macromolécules en solution se définit donc comme la différence entre les potentiels chimiques du solvant dans la solution μ_1 et à l'état pur μ_2 , divisée par le volume molaire du solvant V_1

$$\pi = [\mu_1 - \mu_2] / V_1$$



Pour une température, une pression et un nombre d'unités monomères on peut relier également la pression osmotique à l'énergie libre. En manipulant les équations et en introduisant un paramètre définissant la qualité du solvant (dit **coefficient du viriel - A2**) on aboutit à l'expression suivante de la pression osmotique :

$$\pi/RT = C/M + A_2 \cdot C^2 + \dots$$

C est la concentration du polymère, **M** sa masse molaire moyenne en nombre et **R** la constante des gaz parfaits. **A2** correspond à la pente de la droite qui caractérise la variation de π/C en fonction de **C**.

La technique de la pression osmotique est bien adaptée pour la détermination de $\overline{M_n}$ comprises entre 10 000 et 100 000. Son inconvénient réside dans le temps nécessaire pour l'atteinte de l'équilibre.

3 – DEUXIÈME MÉTHODE : DIFFUSION DE LA LUMIÈRE.

La diffusion de la lumière est une technique très intéressante car elle permet de recueillir de nombreux renseignements sur les solutions de polymères à caractériser. Outre la masse moléculaire, il est possible de déterminer les dimensions et la forme des macromolécules ainsi que d'accéder au coefficient du viriel A₂.

Quand l'onde électromagnétique d'un faisceau monochromatique frappe une molécule, le dipôle induit par le champ E vibre et constitue la source d'une radiation diffusante. Si la fréquence et la phase de la lumière diffusante et celles de la lumière incidente, la diffusion est dite cohérente (ou élastique). L'expression du rapport de l'intensité diffusée à un angle θ , $I(\theta)$ à l'intensité incidente (I_0), est connu sous le nom de rapport de RAYLEIGH (R_θ) et s'écrit :

$$R_\theta = I(\theta) \cdot r^2 / V \cdot I_0 \cdot (1 + \cos^2 \theta)$$

Le rapport de RAYLEIGH est lié à la concentration de la solution et à la masse moléculaire par les relations :

$$I/M = K \cdot C / R_\theta \quad \text{avec} \quad K = [(2\pi^2 \cdot n_0^2) / (N_{av} \cdot \lambda^4)] \times (\delta n / \delta C)^2$$

où n et n_0 représentent l'indice de réfraction du liquide et du solvant, λ la longueur d'onde de la lumière, N_{av} le nombre d'AVOGADRO et C la concentration. Ces relations montrent que la masse moléculaire peut être déterminée à dilution infinie. FLORY a montré qu'il s'agissait de la masse moléculaire moyenne en poids M_w .

En connaissant la valeur de M , on peut déduire le carré moyen du rayon de giration $\langle s^2 \rangle$ qui donne une idée de la forme des macromolécules.

4 - TROISIÈME MÉTHODE : VISCOSITÉ INTRINSÈQUE.

Contrairement aux deux premières méthodes, la viscosité intrinsèque est sensible au rayon de giration de la macromolécule, c'est à dire en fait à sa conformation spatiale. On se base sur le fait que la viscosité d'un liquide dans lequel une particule est introduite s'accroît proportionnellement au volume de cette particule. C'est ainsi que la théorie d'EINSTEIN prévoit que la viscosité d'une suspension diluée de sphères dures s'écrit :

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = 2,5 \Phi$$

avec η_0 viscosité du solvant, η celle de la solution et Φ la fraction volumique des sphères. La fraction volumique peut s'écrire :

$$\Phi = [(C \cdot N_{av}) / M] \cdot V_{sph}$$

avec C concentration du polymère, V_{sph} le volume effectif de la chaîne et N_{av} le nombre d'AVOGADRO.

Comme le volume et le rayon de giration sont liés, on peut écrire la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sous la forme :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta - \eta_0 / \eta_0] = \Phi \cdot s^3 / M \quad \text{avec} \quad \Phi = 2,5 k' \cdot N_{av}$$

Cette équation, dite de FLORY-FOX, montre clairement la relation qui existe entre la viscosité intrinsèque et le rayon de giration. On a ainsi accès au volume occupé par la macromolécule dans l'espace.

Par ailleurs, la viscosité intrinsèque et la masse molaire ont été reliées de façon empirique sous la forme d'une équation dite de MARK-HOUWINK : $[\eta] = K \cdot M^a$ où K est une constante et a un coefficient de MARK-HOUWINK qui varie selon le solvant : 0,5 pour un solvant théta et 0,8 pour un bon solvant.

Pratiquement, la viscosité intrinsèque est obtenue en extrapolant à concentration nulle la valeur de $[(\eta - \eta_0) / \eta_0]$ en fonction de C . La détermination est d'autant plus précise qu'on détermine de points à des concentrations différentes. En fait dans les laboratoires de contrôle industrielle, et pour un polymère donné, on établit une fois pour toute une courbe d'étalonnage qui permet ensuite, à partir d'une seule mesure à une concentration donnée, toujours la même, de définir une masse moléculaire pour l'échantillon contrôlé.

5 – QUATRIÈME MÉTHODE : CHROMATOGRAPHIE PAR PERMÉATION DE GEL.(G.P.C.)

La GPC est, comme la viscosité intrinsèque, sensible au rayon de giration de la macromolécule. C'est une technique très utilisée, datant déjà des années 1960, qui est basée sur la séparation de macromolécules par leur élution à travers une colonne remplie de gel poreux ou de silice microporeuse.

Le principe est simple : On part d'une colonne remplie de petites billes d'un diamètre de l'ordre de 10 μm , formée à partir d'une matière extrêmement poreuse et dont le diamètre des pores dépend de la taille des macromolécules à étudier. Un solvant circule à vitesse constante dans cette colonne et on mesure le temps qu'il lui faut pour traverser la colonne. On injecte ensuite au sommet de la colonne, dans le solvant qui circule, une quantité minime de polymère. On constate alors qu'elle sort de la colonne d'autant plus vite que sa taille est grande. On peut ainsi, pour une famille de polymères linéaires, établir une courbe qui lie le temps de rétention à la masse moléculaire. On étalonne avec des polymères de masses moléculaires parfaitement définies.

L'explication qualitative du phénomène est simple : une molécule de taille importante ne peut circuler que dans les pores les plus gros ou dans le volume interstitiel. Elle se déplacera donc plus vite, ne pouvant passer par les petites pores par

lesquels passe le solvant . De ce fait, le temps de rétention qui caractérise cette molécule sera plus faible que celui du solvant . Le détecteur en sortie de colonne peut être, soit un réfractomètre qui mesure la concentration par variation de l'indice de réfraction de la solution, soit un réfractomètre qui mesure la concentration par variation de l'indice de réfraction, soit un spectrophotomètre qui mesure la concentration par l'intensité de l'absorption dans une bande spécifique du polymère.

L'examen des courbes permet également de caractériser la polydispersité du polymère échantillon.

Même si la GPC n'est pas une méthode absolue de mesure des masses moléculaires et même si elle implique un étalonnage préalable par des échantillons de masses connues, elle est précieuse par la connaissance qu'elle apporte de la distribution moléculaire. Elle fournit, dans le cas des polycondensats, des informations sur d'éventuels écarts à la distribution théorique de FLORY pouvant provenir de disfonctionnement dans le processus de polycondensation et expliquer ainsi des problèmes rencontrés au filage par exemple.

6 – CINQUIÈME MÉTHODE – MESURE DE LA VISCOSITÉ A L'ÉTAT FONDU.

Cette méthode, en apparence facile à utiliser, nécessite néanmoins un rhéomètre précis capable de travailler à des températures élevées avec un protocole de mesure évitant les dégradations thermiques, voire thermo-oxydantes, de l'échantillon examiné. On se reportera au chapitre DIX SEPT pour les schémas d'appareillage.

On opère généralement avec un bas gradient de vitesse de cisaillement, de façon à rester dans la zone de comportement newtonien et on se base sur la constatation expérimentale que les polymères ayant un degré de polymérisation supérieur à 25-30 présente une viscosité à l'état fondu qui est de la forme :

$$\eta_{\text{fondu}} (\text{ou V.F.}) = K.M^a$$

K et **a** sont des constantes qui dépendent du type de polymère et de la température de mesure. **M** est une masse moléculaire qui se rapproche de M_w . On procède à des étalonnages avec les méthodes précédentes pour obtenir des relations utilisables. On a par exemple :

O	<u>Pour le polyester PET</u>	$V.F. \text{ à } 290^\circ\text{C en Pa.s} = 1,4865 \cdot 10^{-9} [\eta]^{4,5795}$
	avec	$\overline{M_n} = 3,8 \cdot 10^4 [\eta]^{1,30}$

[η] est la viscosité intrinsèque déterminée en solution à 0,50% dans le mélange phénol-tétrachloroéthane

O	<u>Pour le polyamide PA 6</u>	$V.F. \text{ à } 250^\circ\text{C en Pa.s} = 9,5 \cdot 10^{-12} \cdot [2 \overline{M_n}]^{3,4}$
O	<u>Pour le polyamide 6-6</u>	$\overline{M_n} = 109,4 \cdot [24 \cdot 527,80 \cdot \log_{10} V.F. - 57 \cdot 765,02]^{0,5}$