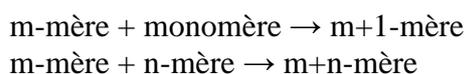
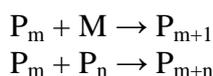


POLYCONDENSATIONS

RAPPEL

C'est une polymérisation par étapes dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte de réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation. Elle s'accompagne ou non de la libération d'une espèce chimique de faible masse moléculaire.



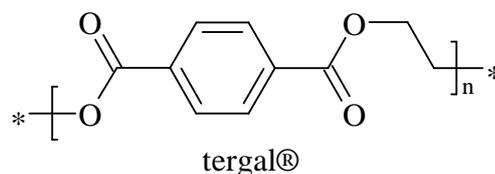
LES GRANDES FAMILLES DE POLYCONDENSATS

----CO-O----(textiles, bouteilles, films..)

Polyesters aliphatiques et Polyesters aromatiques :

acide ou (ester) téréphtalique et diol (PET...)

se fait souvent par transestérification du téréphtalate de diméthyle par le glycol.

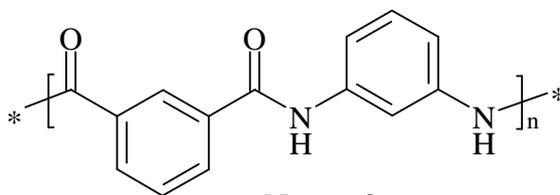
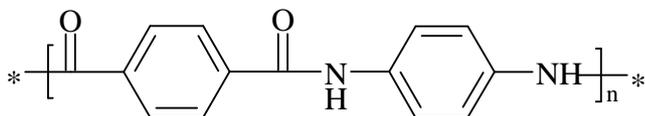


----CO-N----(textiles, cordages, moules...)

Polyamides aliphatiques :

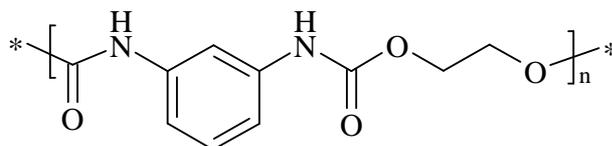
diacide sur diamine (industrie) ou dichlorure d'acide sur diamine (TP) ou acide aminé sur lui-même ou ouverture d'une lactame.

Polyamides aromatiques (aramides) : chlorure de téréphtaloyle et para-phénylène diamine



----O-CO-N----(semelles, chaussures, mousses, sièges..)

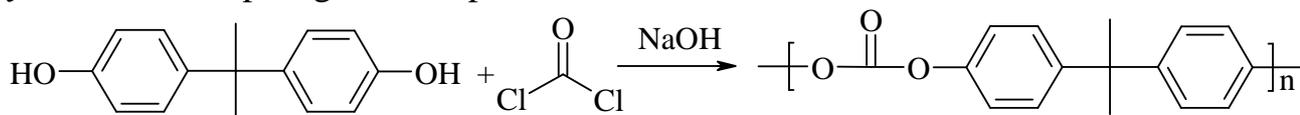
Polyuréthanes : diol et diisocyanate ($R-OH + R'-N=C=O$)



----O-CO-O----

(plastique transparent pour vitres incassables, lunettes légères, biberons...)

Polycarbonates : phosgène + bisphénol A

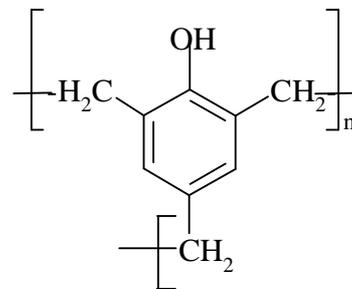
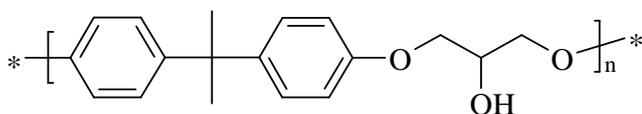


--RESINES--

phénoplastes : phénol + formol (Ph-OH + CH₂=O, bakélite®...)

aminoplastes : urée + formol (H₂N-CO-NH₂ + CH₂=O)

époxy : plastiques durs, colles bicomposants...



ÉTUDE DU DEGRE DE POLYMERISATION

A l'instant initial :

- N_A^0 et N_B^0 le nombre de groupes fonctionnels A et B

- n° nombre de molécules correspond à la moitié des groupes fonctionnels.

- rapport stœchiométrique r , $r = \frac{N_A^0}{N_B^0} < 1$ (A monomère limitant par hypothèse)

- degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est donc : $p = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0}$.

À l'instant t :

- $N_A = N_A^0(1-p)$ et $N_B = N_B^0 - N_A^0 p$ groupes fonctionnels.

- nombre de molécules n présentes = moitié du nombre des extrémités de chaînes $2n$, soit :

$$2n = N_A + N_B = N_A^0(1-p) + N_B^0 - N_A^0 p = N_A^0 \left(1 + \frac{1}{r} - 2p \right).$$

Le degré de polymérisation en nombre est donc : $\bar{x}_n = \frac{\text{nombre d'unités constitutives}}{\text{nombre de chaînes}}$

$$\bar{x}_n = \frac{n^\circ}{n} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

1^{er} cas : $r = 1$ ce qui correspond au mélange stœchiométrique ou au cas de monomères de type AB.

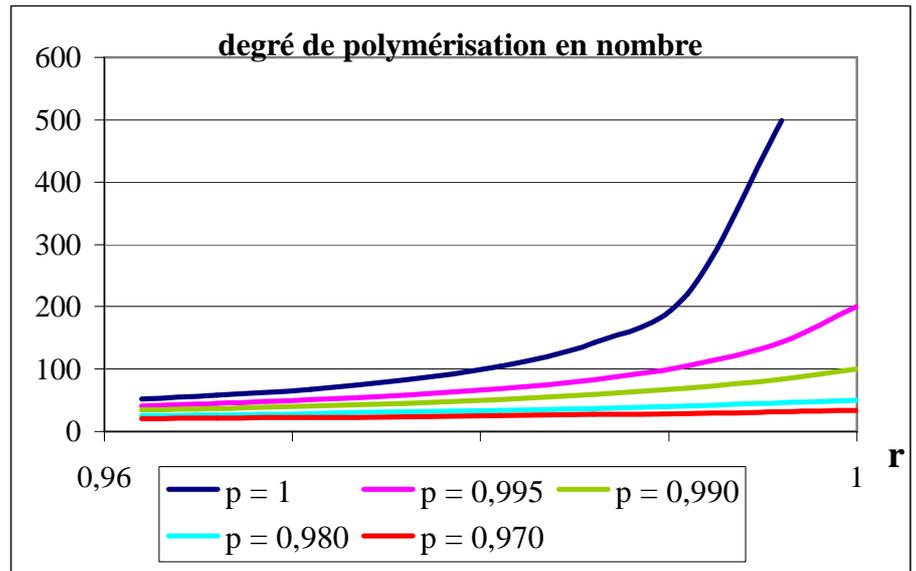
Alors $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$ donc les polycondensats de masse élevée ne sont obtenus que pour des valeurs élevées de p .

2^{ème} cas : $p = 1$ alors

- ❖ si $r = 0,9$ on obtient un degré de 19
- ❖ si $r = 0,99$ on obtient un degré de 200 etc...

De plus si $p = 1$, $2n = N_B^0 - N_A^0$

donc c'est l'excès de B sur A ce qui veut dire que toutes les chaînes se terminent par B.



DISTRIBUTION DES MASSES DANS LES CAS R = 1

$$\bar{x}_n = \sum_1^{\infty} X_x x = \sum_1^{\infty} P_x x = \sum_1^{\infty} x p^{x-1} (1-p) = (1-p) \sum_1^{\infty} x p^{x-1} = \frac{1}{1-p} \text{ car } \sum_1^{\infty} x p^{x-1} = \frac{1}{(1-p)^2}$$

$$\bar{x}_w = \sum_1^{\infty} \omega_x x = \sum_1^{\infty} x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum_1^{\infty} x^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{1-p}$$

L'indice de polymolécularité est donc $I = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + p \approx 2$.

ASPECT THERMODYNAMIQUE EN SYSTEME FERME

Polycondensation modélisée par $\sim\sim\sim A + B \sim\sim\sim \rightleftharpoons \sim\sim\sim A-B \sim\sim\sim + C$ avec C sous-produit.
 Dans les conditions stœchiométriques ($r = 1$) : $K = (p / 1-p)^2$ soit $p = (K - \sqrt{K}) / (K - 1)$.

On en déduit : $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$.

Il est donc difficile d'obtenir des polymères de masse moléculaire élevée par polycondensation équilibrée.

AN : dans les cas courants (estérification par ex) $K \neq 1$ donc $\bar{x}_n \approx 1 - 5$.

ASPECTS CINETIQUES (CAS D'UN POLYESTER)

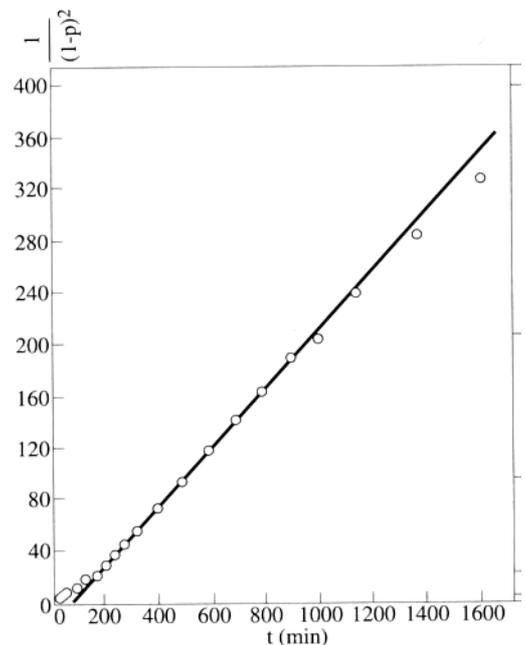
1° POLYESTERS EN ABSENCE DE CATALYSEUR

Il y a autocatalyse par RCOOH selon :



Or $C/C_0 = 1 - p$ donc $\overline{x_n}^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = 2KtC_0^2 + 1$.

Polyestérification de l'acide adipique avec le diéthylèneglycol à 166° C sans catalyseur ajouté.
Variations de $1/(1-p)^2$ en fonction de t (min).



2° EN PRESENCE DE CATALYSEUR

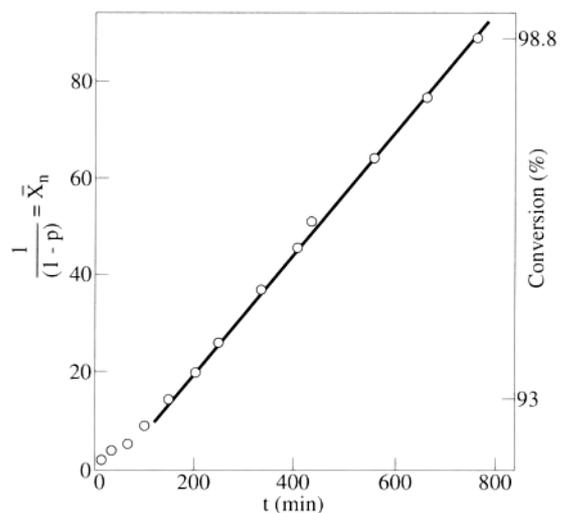
Si la concentration en catalyseur est constante,
 $V = k [\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]$.

On résout dans les conditions stœchiométriques :
- $dC/dt = kC^2$ soit $C^{-1} - C_0^{-1} = kt$.

Or $C/C_0 = 1 - p$ donc $\overline{x_n} = \frac{1}{1-p} = KtC_0 + 1$.

Polyestérification de l'acide adipique avec le diéthylèneglycol à 109° C catalysée par 0,4 mole % d'acide p. toluènesulfonique.

Variations de $\overline{x_n} = 1/(1-p)$ et de la conversion (%) en fonction de t (min).



POINT DE GEL – RELATION DE CAROTHERS POUR R = 1

La formation de réseaux tridimensionnels est caractérisée par l'apparition de deux fractions dans le milieu réactionnel :

- le gel constitué d'un réseau infini gonflé de sol ;
- le sol qui renferme le polymère soluble, les monomères et le solvant.

L'accroissement du gel se fait au détriment du sol et il apparaît pour une conversion dite de point de gel.

Les hypothèses sont :

- formation d'une molécule géante
- équiréactivité des groupes fonctionnels
- absence de réactions intramoléculaires

La fonctionnalité moyenne des monomères est : $\bar{f} = \frac{\sum_i n_i f_i}{\sum_i n_i}$.

Soit n_0 monomères (par exemple ABC) de fonctionnalité \bar{f} ; il y a donc $n_0 \bar{f}$ groupes fonctionnels.

Au temps t , on compte n molécules donc $2(n_0 - n)$ groupes ont réagi soit un taux

$$p = 2(n_0 - n) / n_0 \bar{f}.$$

$$\text{Or } \bar{x}_n = n_0 / n = 2 / 2 - p \bar{f}.$$

Lorsque \bar{x}_n tend vers l'infini, alors $p \bar{f} = 2$ soit $p = p(\text{gel}) = 2 / \bar{f}$.

Ex : mélange stœchiométrique $N_A^0 = N_B^0$ d'anhydride phtalique ($f = 2$) et de glycérol ($f = 3$) alors $\bar{f} = 2,4$ et $p(\text{gel}) = 0,833$. Expérimentalement on trouve $p(\text{gel}) \# 0,765 - 0,796$ ce qui est convenable.