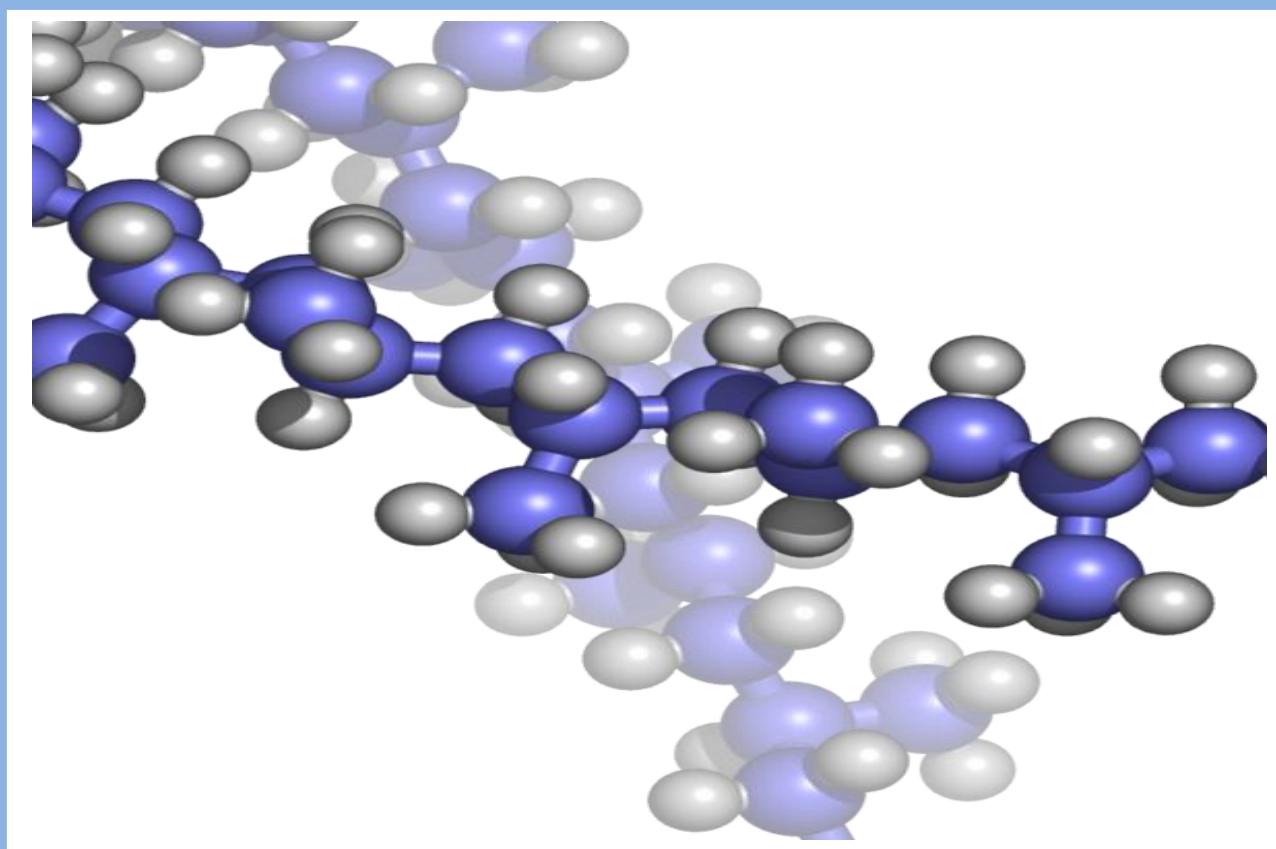


République algérienne démocratique & populaire
Ministère de l'enseignement supérieur & de la recherche scientifique
Université BELHADJ BOUCHAIB
AIN TEMOUCHENT



Travaux Pratiques de chimie des polymères

Dr CHAIBI WAHIBA



*" Tout d'abord tu dois connaitre la raison pour laquelle tu fais une expérience
" Djabir Ibn Hayya , Chimiste.*

Avant-propos

Ce recueil regroupe un certain nombre de manipulations

Ce manuel est destiné à donner un ensemble de connaissances de base sur la chimie des polymères. Il a été conçu pour répondre aux besoins des étudiants de Licence et de Master, dont les travaux font appel aux notions de base de la chimie des polymères. Ainsi, l'étudiant peut y retrouver des expériences simples qui l'éclairent immédiatement et qui lui ouvrent d'autres perspectives. Ceci lui permettra :

- D'être familier avec les polymères cités comme exemple (structure chimique, unité répétitive, monomère utilisé, etc.).
- Comprendre la classification des polymères selon les différents critères.
- Donner les connaissances pratiques relatives à l'élaboration et à la caractérisation des polymères et l'étude de leurs propriétés.
- Effectuer des synthèses des polymères par différentes méthodes polymérisation : La polymérisation en chaîne et la polycondensation.
- Savoir calculer les masses moyennes des polymères (M_n , M_w , M_v).
- Enfin, les identifier par les diverses méthodes spectroscopiques tel que : IR, RMN et UV.....,

A la fin des travaux pratiques l'étudiant sera capable d'appliquer le processus de synthèse des polymères ; sélectionner, appliquer et adapter des méthodes d'analyses. Les TP permettent également d'acquérir les connaissances nécessaires à la préparation de certains concours.

Dr CHAIBI Wahiba

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	05
COMMENT REDIGER UN COMPTE RENDU DE TRAVAUX PRATIQUES ?	07
LA SECURITE EN TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE	12
SYMBOLES UTILISES SUR LES ETIQUETTES DES PRODUITS CHIMIQUES	15
TECHNIQUES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION COURANTES EN CHIMIE	18
GENERALITES SUR LES POLYMERES	24
METHODES DE SYNTHESE DES POLYMERES	33
LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES POLYMERES	39
DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYMERES	42
TP N°1 : POLYMERISATION RADICALAIRE DU STYRENE	45
TP N°2 : POLYMERISATION DU STYRENE PAR POLYMERISATION IONIQUE	49
TP N° 3 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE D'UN POLYMERE PAR MESURE DE LA VISCOSITE	52
TP N° 4 : COPOLYMERISATION RADICALAIRE DU STYRENE AVEC METHYLMETHACRYLATE ET DETERMINATION LA FRACTION MOLAIRE PAR UV-VISIBLE	59
TP N°5 : LA POLYMERISATION EN EMULSION DE METHYL METHACRYLATE	62
TP N° 6 : SYNTHESE DE POLYMERE BIODEGRADABLE : POLY(ACIDE LACTIQUE)	66

TP N° 7 : SYNTHÈSE DE POLY(ACIDE LACTIQUE) « PLA » PAR OUVERTURE DE CYCLE	68
TP N° 8 : MODIFICATION D'UN POLYMER ET DETERMINATION DU TAUX DE MODIFICATION PAR CONDUCTIMETRIE	70
TP N° 9: PREPARATION DU POLY(ALCOOL VINYLIQUE)	73
TP N° 10 : FABRICATION DE FILMS BIODEGRADABLES (TYPE "PLASTIQUE") A PARTIR D'AMIDON DE MAÏS	75
TP N° 11 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRES PAR DOSAGE DE GROUPEMENTS TERMINAUX	77
TP N° 12 : SYNTHÈSE DE LA BAKELITE	79
TP N° 13 : SYNTHÈSE DU NYLON 6-10	81
TP N° 14 : SYNTHÈSE DE GLYPTAL	83
TP N° 15 : PREPARATION DU SLIME	84
TP N° 16 : PREPARATION D'UN HYDROGEL	87
TP N° 17 : EXTRACTION DE LA CHITOSANE	91
TP N° 18 : PREPARATION DE TRIACETATE DE CELLULOSE A PARTIR DU COTON	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	99

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux pratiques (TPs) de chimie sont des expériences réalisées en laboratoire pour illustrer et comprendre des concepts théoriques abordés en cours. Ils permettent d'appliquer les concepts théoriques abordés en cours, de développer des compétences techniques, et d'acquérir des connaissances pratiques par l'expérience directe et l'observation des phénomènes chimiques. Voici quelques concepts clés des travaux pratiques en chimie :

1. Objectifs Pédagogiques

Les TP visent à illustrer des concepts théoriques en réalisant des expériences où les étudiants voient concrètement les phénomènes étudiés en cours et développer leurs compétences expérimentales.

2. Préparation

Avant chaque séance, les étudiants doivent lire les consignes et comprendre le protocole expérimental, les objectifs et les précautions à prendre. En plus ils doivent réviser les concepts théoriques associés à l'expérience et connaître les risques et les mesures de sécurité.

3. Matériel et Méthodes

La section "Matériel et Méthodes" décrit de manière détaillée les équipements, les réactifs chimiques et les procédures utilisés pour réaliser l'expérience.

5. Sécurité en Laboratoire

La sécurité en laboratoire est primordiale pour prévenir les accidents et garantir un environnement de travail sain et sécurisé.

6. Analyse des Résultats

L'analyse des résultats est une étape cruciale des travaux pratiques en chimie. Elle consiste à interpréter les données recueillies pendant l'expérience pour en tirer des conclusions significatives.

7. Rédaction du Rapport

La rédaction d'un rapport de travaux pratiques en chimie est une étape essentielle pour documenter les expériences réalisées, les méthodes utilisées, les résultats obtenus et les conclusions tirées.

Les travaux pratiques sont essentiels pour une formation complète en chimie, car ils allient théorie et pratique, renforçant ainsi la compréhension et l'application des concepts scientifiques.

COMMENT REDIGER UN COMPTE RENDU DE TRAVAUX PRATIQUES ?

Introduction

Rédiger un compte rendu de Travaux Pratiques (TP) est une tâche courante dans les cours de sciences et d'ingénierie. Un compte rendu de TP doit permettre à quelqu'un qui n'a jamais fait le TP de comprendre ce que vous avez fait et pourquoi vous l'avez fait.

Voici un guide étape par étape pour vous aider à rédiger un compte rendu clair et efficace.

Étape 1 : Préparation

Comprendre l'objectif du TP : Avant de commencer à écrire, assurez-vous de bien comprendre l'objectif des travaux pratiques. Que souhaitez-vous accomplir ou démontrer ?

Prenez des notes détaillées : Pendant le TP, prenez des notes sur les procédures, les résultats, et toute observation intéressante. Cela facilitera la rédaction du compte rendu.

Étape 2 : Structure de base

Un compte rendu de TP devrait généralement comprendre les sections suivantes :

1. Titre :

Donnez un titre clair qui reflète le sujet des travaux pratiques. En général ce titre est déjà présent sur le polycopié donné par l'enseignant.

2. Introduction :

- **Contexte** : Expliquez le contexte général des travaux pratiques. Pourquoi ce TP est-il important ?

- **Objectif** : Indiquez l'objectif ou la question de recherche que vous souhaitez aborder.

3. Matériel et Méthodes

- **Matériel utilisé** : Listez tous les équipements, produits chimiques, logiciels, etc., que vous avez utilisés.

- Hypothèse(s) retenue(s) :

Ecrire le plus clairement possible vos idées permettant de répondre à l'objectif du TP. Prévoyez dans cette étape les expériences permettant de vérifier vos idées, vous pourrez ainsi lister le matériel dont vous aurez besoin.

• **Procédure** : Décrivez en détail les étapes que vous avez suivies. Soyez précis et utilisez l'ordre chronologique. Cette section doit être suffisamment claire pour que quelqu'un d'autre puisse reproduire l'expérience.

- ***Expérience***

Faire attentivement les expériences.

- ***Schéma de l'expérience***

Faire le ou les schémas des expériences que vous avez faites afin de vérifier vos hypothèses. Expliquer les étapes s'il y en a (dans ce cas commencer chaque étapes par un verbe à l'infinif).

4. Résultats

- ***Données*** : Présentez vos résultats sous forme de tableaux, graphiques, ou figures. Soyez précis et organisez les informations de manière logique.

- ***Observations*** : Notez tout ce que vous avez observé pendant le TP, même si cela semble anodin.

5. Discussion

- ***Interprétation des résultats*** : Expliquez ce que vos résultats signifient par rapport à l'objectif du TP.

- ***Erreurs potentielles*** : Mentionnez les erreurs possibles ou les sources d'incertitude.

- ***Comparaison*** : Comparez vos résultats avec les attentes, les théories existantes ou les résultats d'autres expériences similaires.

- ***Implications*** : Discutez des implications de vos résultats pour le sujet général.

Remarque : *Vous pouvez rectifier vos hypothèses si besoin. Avoir une hypothèse fausse n'est pas une erreur mais laisser une hypothèse fausse en est une !*

Attention à ne pas confondre observation et interprétation : j'observe que ...(c'est l'observation) donc j'en conclus que ... (c'est l'interprétation).

6. Conclusion

Résumé des principaux résultats : Récapitulez les points clés. Faire une conclusion, elle représente un résumé de ce que l'on a découvert en TP. Elle doit être courte et doit répondre aux objectifs fixés dans le n°1.

Perspectives futures : Indiquez des pistes de recherche supplémentaires ou des améliorations potentielles pour les travaux futurs.

7. Références

Citations : Si vous avez utilisé des sources extérieures, citez-les ici en utilisant un format de citation approprié.

Étape 3 : Rédaction

Utilisez un langage clair et précis : Évitez les phrases ambiguës ou complexes.

Soyez objectif : Le compte rendu doit être factuel et non subjectif.

Vérifiez la grammaire et l'orthographe : Assurez-vous qu'il n'y a pas d'erreurs qui pourraient rendre le compte rendu difficile à comprendre.

Étape 4 : Révision

Relisez le document : Assurez-vous que toutes les sections sont claires et complètes.

Vérifiez la cohérence : Les résultats correspondent-ils à la procédure ? Les conclusions sont-elles logiques par rapport aux résultats ?

Obtenez des commentaires : Si possible, demandez à un collègue ou à un professeur de relire votre compte rendu et de donner des commentaires.

En suivant ces étapes, vous devriez être en mesure de rédiger un compte rendu de TP complet et bien structuré.

LA SECURITE EN TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

Les laboratoires peuvent être des environnements à haut risque en raison de la présence de produits chimiques, de matériel dangereux et de procédures potentiellement dangereuses. Les règles de sécurité en laboratoire sont conçues pour protéger les utilisateurs et prévenir les accidents.

- **Formation et Connaissance des Protocoles** : Assurez-vous d'avoir reçu une formation appropriée sur les procédures de sécurité, l'utilisation de l'équipement et les produits chimiques utilisés dans le laboratoire. Familiarisez-vous avec les fiches de données de sécurité (FDS) des produits chimiques utilisés.

- **Équipements de Protection Individuelle (EPI)** : Portez toujours des équipements de protection appropriés, tels que des blouses de laboratoire, des gants, des lunettes de sécurité ou des écrans faciaux. Utilisez des équipements spécifiques pour les risques particuliers (comme des gants résistants à la chaleur pour les travaux à haute température).

- **Suivez les Consignes** : Respectez strictement les consignes de sécurité et les procédures du laboratoire. Ne travaillez jamais seul en cas d'opérations à haut risque ou en dehors des heures de travail habituelles sans autorisation.

- **Propreté et Organisation** : Maintenez un environnement de travail propre et organisé. Rangez les produits chimiques et l'équipement correctement. Éliminez les déchets de manière appropriée.

- ***Communication et Collaboration*** : Informez les autres des expériences en cours, des risques potentiels, et partagez les informations de sécurité. Évitez d'utiliser des écouteurs ou des distractions qui pourraient vous empêcher de réagir en cas d'urgence.

- ***Manipulation des Produits Chimiques***

✓ ***Utilisez les Hottes Aspirantes*** : Pour les expériences impliquant des vapeurs, des gaz ou des produits chimiques volatils, utilisez des hottes aspirantes pour réduire l'exposition.

✓ ***Stockage Approprié des Produits Chimiques*** : Stockez les produits chimiques selon les recommandations des fiches de données de sécurité. Séparez les produits incompatibles (comme les acides et les bases) pour éviter les réactions dangereuses.

✓ ***Étiquetage et Identification*** : Assurez-vous que tous les produits chimiques et récipients sont clairement étiquetés avec le nom du produit, la concentration, la date, et le nom de l'utilisateur. N'utilisez jamais de produits chimiques non identifiés.

✓ ***Manipulation Sûre*** : Utilisez des pipettes automatiques ou d'autres équipements adaptés pour manipuler les produits chimiques, au lieu de les pipeter à la bouche. Ne mélangez pas des produits chimiques sans connaître les réactions potentielles.

✓ ***Réactions Exothermiques et Explosions*** : Soyez conscient des risques de réactions exothermiques ou explosives. Utilisez des écrans de sécurité ou des dispositifs de confinement si nécessaire.

- Équipements et Appareils

✓ ***Inspection Régulière*** : Inspectez régulièrement l'équipement de laboratoire pour détecter les dommages ou les dysfonctionnements. Ne pas utiliser d'équipements défectueux.

✓ ***Utilisation Appropriée de l'Équipement*** : Utilisez les équipements conformément aux instructions du fabricant. Ne modifiez pas l'équipement sans autorisation.

✓ ***Arrêt d'Urgence*** : Assurez-vous de connaître l'emplacement des interrupteurs d'arrêt d'urgence pour les appareils électriques et les équipements dangereux.



- Réponses d'Urgence



✓ ***Connaissez les Procédures d'Urgence*** : Familiarisez-vous avec les procédures d'urgence, y compris l'emplacement des extincteurs, des douches de sécurité, des stations de lavage des yeux, et des sorties de secours.




✓ ***Traumatismes et Premiers Secours*** : Connaissez les bases des premiers secours. Gardez une trousse de premiers secours dans le laboratoire et assurez-vous qu'elle est complète et accessible.

✓ ***Rapport d'Incidents*** : Signalez immédiatement tout accident, incident ou situation dangereuse à la personne responsable de la sécurité ou au superviseur.

**SYMBOLES UTILISES SUR LES ETIQUETTES DES PRODUITS
CHIMIQUES**

Signification	Symbole	Description des risques
<p>Toxique T</p> <p>Très Toxique</p> <p>T+</p>		<p>Produits qui provoquent la mort ou des effets aigus ou chroniques en cas d'inhalation, d'ingestion ou de pénétration cutanée en petites quantités.</p> <p><i>Exp</i> : Méthanol, benzène, phénol, naphthalène, Phosphore blanc, sulfure d'hydrogène,</p>
<p>Nocif Xn</p> <p>Irritant Xi</p>		<p>Produits qui provoquent la mort ou des effets aigus ou chroniques en cas d'inhalation, d'ingestion ou de pénétration cutanée en petites quantités. Les produits non corrosifs peuvent causer une irritation de la peau et des voies respiratoires, ainsi qu'une inflammation des yeux en cas de contact ou d'inhalation.</p>

		<p><i>Exp</i> : Dichlorométhane, trichloréthylène, térébenthine, dichromate de potassium, eau de Javel diluée, ammoniacale entre 5 et 10 %.</p>
<p>Facilement inflammable F ;</p> <p>Extrêmement inflammable F+</p>		<p>En présence d'une source d'inflammation à température ambiante (< 21°C), les produits peuvent s'enflammer facilement. La présence d'une source d'inflammation peut facilement provoquer l'inflammation des produits.</p> <p><i>Exp</i> : Acétone, éthanol, eau écarlate, Acétylène, éther diéthylique, insecticides en bombe.</p>
<p>Comburant O</p>		<p>Produits qui peuvent encourager ou stimuler la combustion d'un combustible. Lorsqu'ils entrent en contact avec des matériaux d'emballage tels que le papier, le carton ou le bois, ils peuvent entraîner un incendie.</p> <p><i>Exp</i> : Acide nitrique à 70 % et plus, peroxydes, oxydes de chrome VI, désherbants (chlorate de soude).</p>

<p>Corrosif C</p>	 <p>Corrosif</p>	<p>Produits susceptibles de causer des dommages aux tissus vivants.</p> <p><i>Exp</i> : Acide chlorhydrique à 25 % et plus, acide phosphorique à plus de 25 %.</p>
<p>Explosif E</p>	 <p>EXPLOSIFS</p>	<p>Il s'agit de substances liquides ou solides susceptibles d'éclater sous l'effet d'un choc, d'un frottement, d'une flamme ou de la chaleur.</p> <p><i>Exp</i> : butane, propane dans un certain pourcentage de mélange avec l'air, TNT (trinitrotoluène).</p>
<p>Dangereux pour l'environnement N</p>	 <p>N - Dangereux pour l'environnement</p>	<p>Produits susceptibles de représenter un danger immédiat ou à long terme pour une ou plusieurs parties de l'environnement.</p> <p><i>Exp</i> : Lindane (pesticide), tétrachlorure de carbone.</p>

TECHNIQUES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION

COURANTES EN CHIMIE

Introduction :

La majorité des expériences et manipulations de chimie organique requièrent une certaine habileté à manipuler et une bonne connaissance des techniques de base. Tout d'abord, des techniques de séparation et de purification qui permettent d'extraire du mélange réactionnel le composé que l'on étudie, dans son état pur.

1- DISTILLATION :

Le principe de la distillation est de faire chauffer un mélange de plusieurs composés dont les températures d'ébullition sont différentes. On récupère ainsi le composé le plus volatil, le séparant de celui qui l'est le moins.

a) - Distillation simple

C'est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est condensée pour donner le distillat.

b)- Distillation fractionnée:

Elle permet de séparer un mélange de plusieurs composés liquides miscibles. On utilise un dispositif comprenant une colonne à distiller.

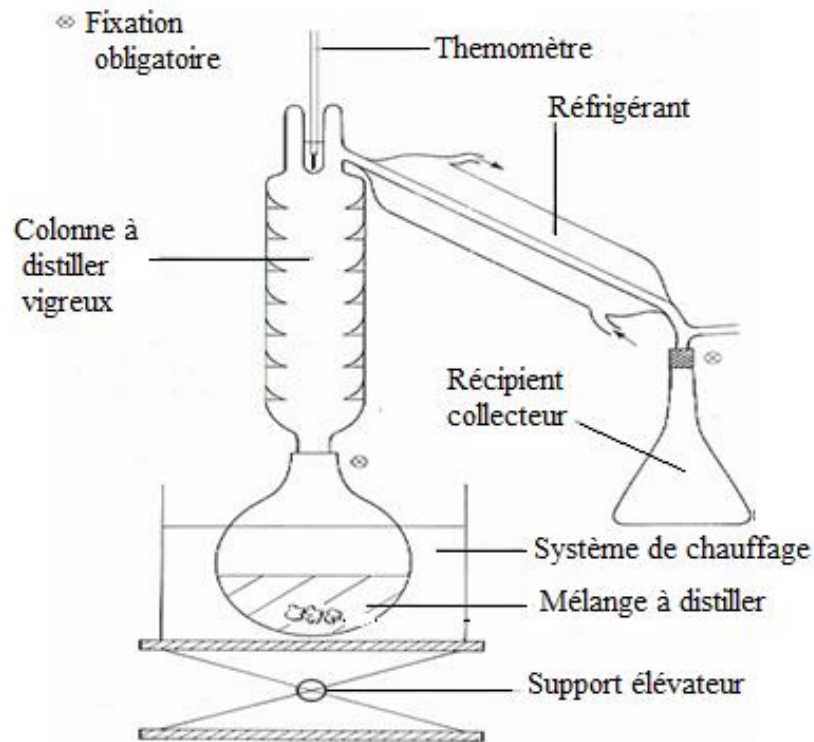


Figure 1 : Montage de distillation

A chaque étage de la colonne, il s'établit un équilibre liquide-vapeur. Plus on monte dans la colonne, plus la vapeur est riche en composé le plus volatil. En haut de la colonne, on recueille le composé le plus volatil dans un état presque pur, après l'avoir condensé par réfrigération. Les paramètres importants pour une bonne distillation sont la hauteur de la colonne, ainsi que la température à laquelle le mélange est soumis.

2- EXTRACTION:

a)- *Extraction liquide-liquide:*

Elle permet d'extraire un composé d'une phase aqueuse vers une phase organique à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau, ou encore de laver une solution organique par une phase aqueuse, afin de se débarrasser des impuretés les plus solubles dans l'eau.

On utilise une ampoule à décanter. La phase la plus dense (phase aqueuse en général) s'accumule en bas de l'ampoule, tel que présenté dans le schéma ci-dessous :

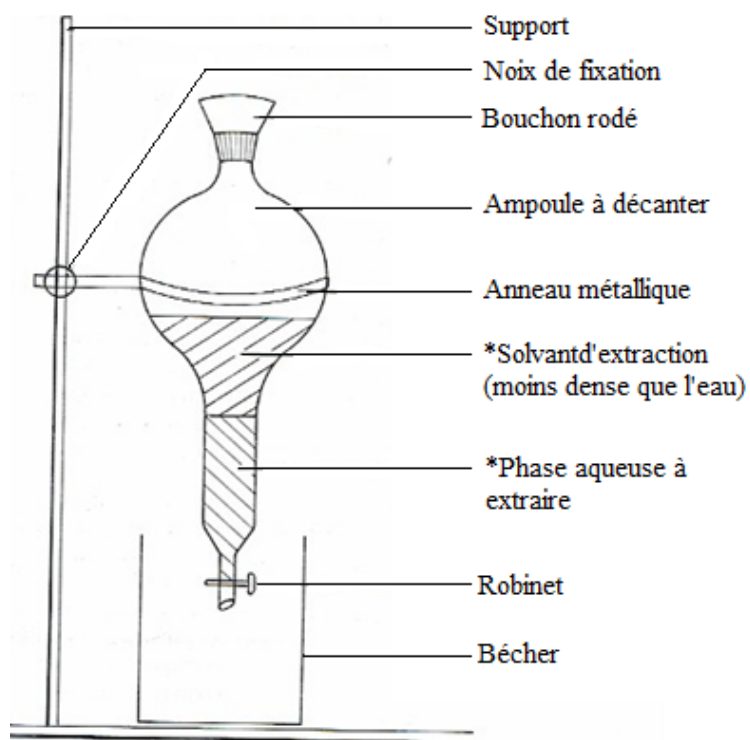


Figure 2: Extraction liquide-liquide (* les positions relatives peuvent être inversées)

Son principe repose sur la différence de solubilité d'un même composé dans deux solvants non miscibles. On exprime sa constante de solubilité K :

$$K = C_s / C_e.$$

Avec C_s : la concentration de la phase organique

C_e : la concentration de la phase aqueuse

L'efficacité d'une extraction dépend donc de la valeur de cette constante de partage : plus elle est grande, plus l'extraction est efficace. On peut augmenter cette constante de partage grâce à une technique très populaire : le relargage.

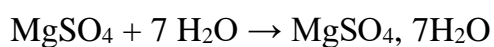
b)- Relargage:

On ajoute massivement des sels dans la phase aqueuse. Ils se dissolvent, et mobilisent ainsi fortement les molécules d'eau qui, par conséquent, dissolvent moins bien les autres composés, notamment celui que l'on cherche à extraire. C_e diminue, K augmente, l'extraction a été améliorée par cette opération.

3- SECHAGE:

a)- Séchage des liquides:

Pour sécher des solutions organiques, on utilise des sels inorganiques anhydres, qui absorbent l'eau. Par exemple, on utilise le sulfate de manganèse $MgSO_4$, qui réagit ainsi :



b)- Séchage des solides:

On peut sécher les solides par aspiration avec un filtre Buchner, à l'étuve, ou sous vide (éventuellement avec agent desséchant).

4- FILTRATION

Le but est de séparer les constituants d'un mélange liquide-solide. On peut procéder par simple gravité, en faisant passer la partie liquide du mélange à travers un filtre, ce dernier retenant le(s) composé(s) solide(s) que l'on récupère.

On peut utiliser également un filtre sous pression réduite, plus communément connu sous le nom de filtre Buchner. Son fonctionnement est décrit ci-dessous :

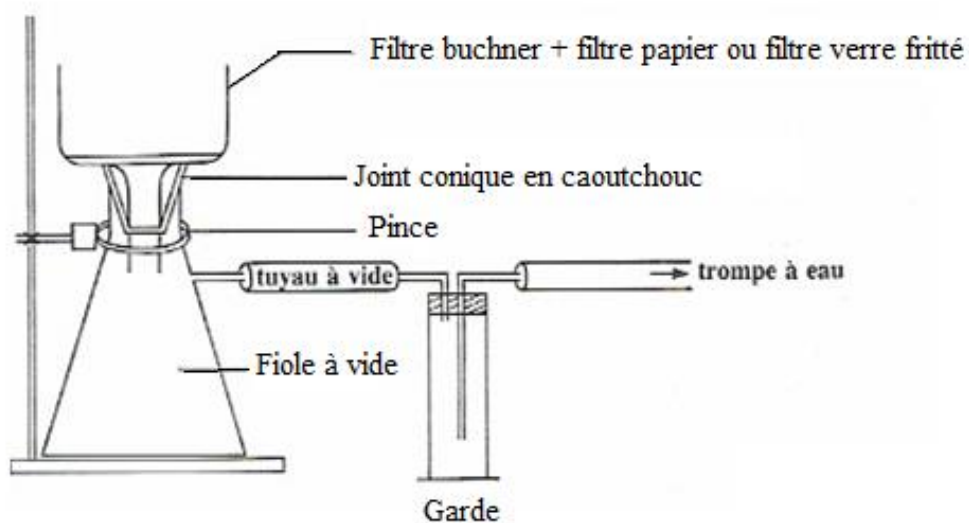


Figure 3: Filtration sous vide

Le système de pompe à vide maintient une pression réduite dans l'erlenmeyer, ce qui accélère et optimise la filtration.

5- RECRISTALLISATION:

Cette technique, très utilisée, permet de purifier les solides, en éliminant le solvant piégé en leur sein.

Pour cela, on solubilise totalement le solide à chaud, puis on refroidit. On lave ensuite au solvant. Cette série d'opérations, nommée recristallisation, aboutit à la libération du solvant piégé, puis à son élimination. Plus on répète l'opération, plus le produit est purifié.

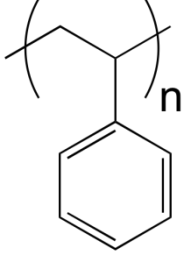
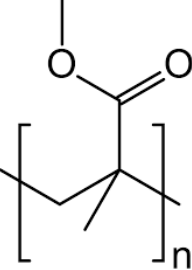
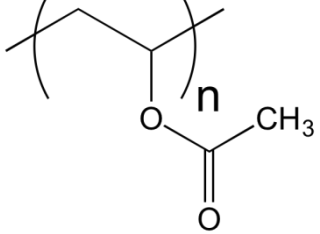
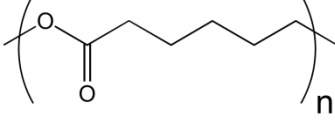
GENERALITES SUR LES POLYMERES

1- Définition :

Les polymères sont principalement utilisés pour l'élaboration de matériaux polymères, c'est-à-dire toute matière utile d'origine naturelle ou synthétique, mise en œuvre par l'homme et transformée en vue d'élaborer un objet offrant des propriétés d'usage.

Contrairement aux « petites » molécules organiques constituées de quelques dizaines d'atomes, et donc de faible masse molaire, les *polymères* ou *macromolécules* sont des molécules géantes constituées par l'enchaînement covalent de motifs identiques appelés *motifs* ou *unités monomères*. La macromolécule peut atteindre des masses molaires très élevées (plus de 10 millions $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Monomère : molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités), qui réagit par des réactions dites de *polymérisation* pour conduire à un polymère. Lorsque la structure chimique du composé macromoléculaire est concernée, la chaîne est figurée par l'unité monomère mise entre parenthèses et affectée de l'indice n, lequel correspond au degré de polymérisation ; cette représentation revient à négliger les extrémités des chaînes, obligatoirement différentes, ainsi que les éventuelles imperfections de la structure moléculaire des enchaînements. Les exemples suivants utilisent les conventions habituelles de la chimie organique :

	<p>Polystyrène</p>
	<p>Polyméthacrylate de méthyle</p>
	<p>Poly(acétate de vinyle)</p>
	<p>Polycaprolactone</p>

2- homo- et copolymères

Malgré leur masse molaire élevée, les macromolécules peuvent être simplement décrites en termes d'unités monomère issues directement des monomères mis en œuvre lors de la synthèse des polymères. Celles-ci constituent donc les éléments de base de la construction des macromolécules et permettent de comprendre un certain nombre de propriétés fondamentales des polymères. On peut utiliser un ou plusieurs monomères pour synthétiser les polymères.

On parlera d'homopolymère lorsqu'un seul monomère sera impliqué dans la synthèse.

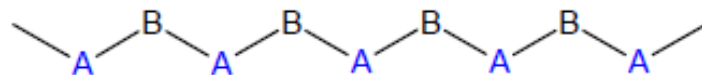


par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle), le poly(acétate de vinyle)...sont des homopolymères.

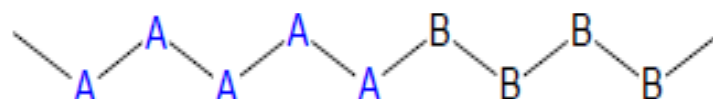
Les homopolymères peuvent présenter une architecture moléculaire linéaire, ramifiée ou réticulée.

L'utilisation de plusieurs monomères conduira à des copolymères. Selon le mode opératoire et la réactivité des monomères, ceux-ci peuvent s'insérer de différentes façons dans les macromolécules et donner lieu à des copolymères alternés $\times\times\times\text{ABABABA}\times\times\times$, statistiques $\times\times\times\text{AABABBBBAABB}\times\times\times$ à blocs $\times\times\times\text{AAAAAABBBBBB}\times\times\times$, voire ramifiés.

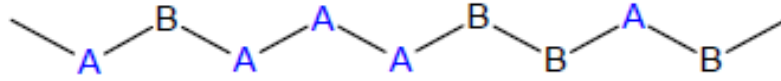
• *Le copolymère alterné* : alternance entre séquences A et B, équivaut à un enchaînement homopolymère $-(\text{AB})_n-$



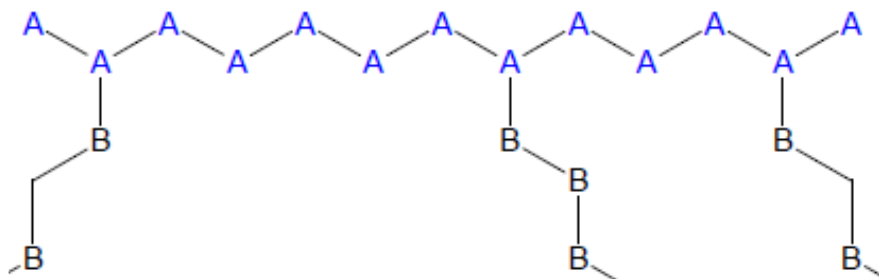
• *Le copolymère à blocs ou séquencé*: comporte des séquences plus ou moins longues de A et de B.



• *Le copolymère statistique (disposition au hasard)* : les séquences A et B sont aléatoires.



• *Le copolymère greffé* : fixation latérale de blocs B sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse.



Classification des polymères organiques :

Selon leur origine, on peut les classer en trois catégories :

- ***Les polymères naturels*** sont issus des règnes végétal ou animal. on peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon ...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, ect.

- ***Les polymères artificiels*** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques (acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;

- ***Les polymères synthétiques***, totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

Selon leur domaine d'application, il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- *Les polymères de grande diffusion*, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable,

- *Les polymères techniques* ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals...font partie de cette famille ;

- *Les polymères spéciaux* (ou polymère de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, etc....

Selon leur structure (dimensionnalité), les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- *Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels)*, pour lesquels chaque chaînes macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères bivalents et une macromoléculaire linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Figure 1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme de polymolécularité ;

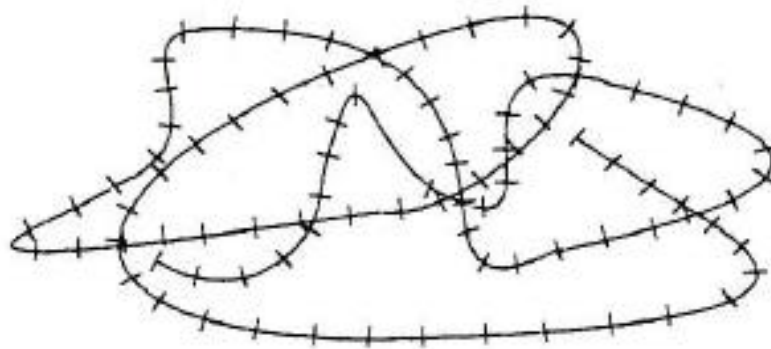


Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

- *Celle des polymères bidimensionnels*, ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure 2)

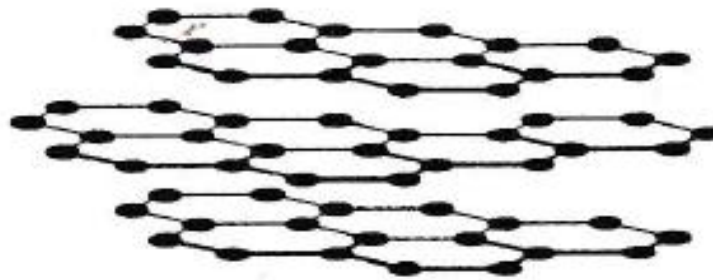


Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphique

- *Celle des polymères tridimensionnels*, qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté comme sur la figure 3.

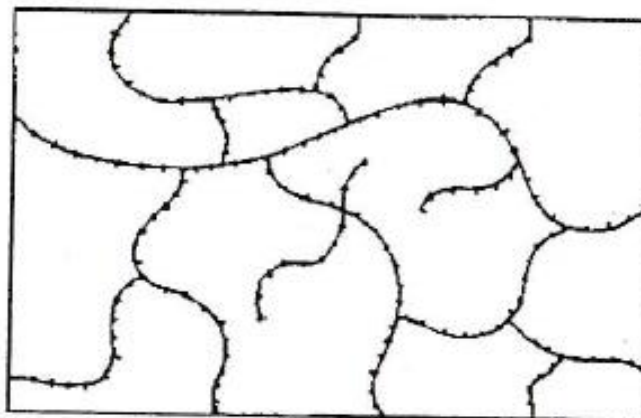


Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

2- Masses molaires moyennes :

Une molécule organique « classique » est parfaitement définie par sa structure moléculaire qui implique une masse molaire bien précise ; par exemple, le styrène de formule brute C_8H_8 a une masse molaire de 104 g.mol^{-1} et une densité de 0.909. Compte-tenu de la nature statistique des réactions de polymérisation, il est impossible de définir aussi précisément la constitution d'un échantillon pesant 104 g de polystyrène car celui-ci est formé de macromolécules individuelles de masses molaires variables, même si leur composition chimique ne varie pas.

Puisque le nombre des unités monomère varie d'une macromolécule à l'autre, il faut considérer, non pas une masse molaire unique bien définie, mais une masse molaire moyenne et donc une distribution de masses molaires. De nombreuses

propriétés vont dépendre non seulement de la masse molaire moyenne, mais aussi de la largeur de cette distribution.

2-1 *Degrés de polymérisation :*

Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé le *degré de polymérisation* (DP) ; il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Soit i ce nombre d'unités. Sa masse molaire M sera donc égale à $i \times m_0$. m_0 étant la masse molaire de l'unité monomère.

L'assemblage, au sein d'une chaîne macromoléculaire, d'un petit nombre d'unités monomères, est appelé *séquence* et les premiers termes de la série des séquences sont désignés par *diade*, *triade*, *tétrade*, *pentade*, etc.

Les chaînes constituées d'un petit nombre d'unités monomères sont appelées *oligomères*, typiquement, les degrés de polymérisation des oligomères varient de 2 à quelques dizaines.

METHODES DE SYNTHESE DES POLYMERES

Les réactions de polymérisation sont classées en deux grandes familles : La polymérisation en chaîne et la polycondensation.

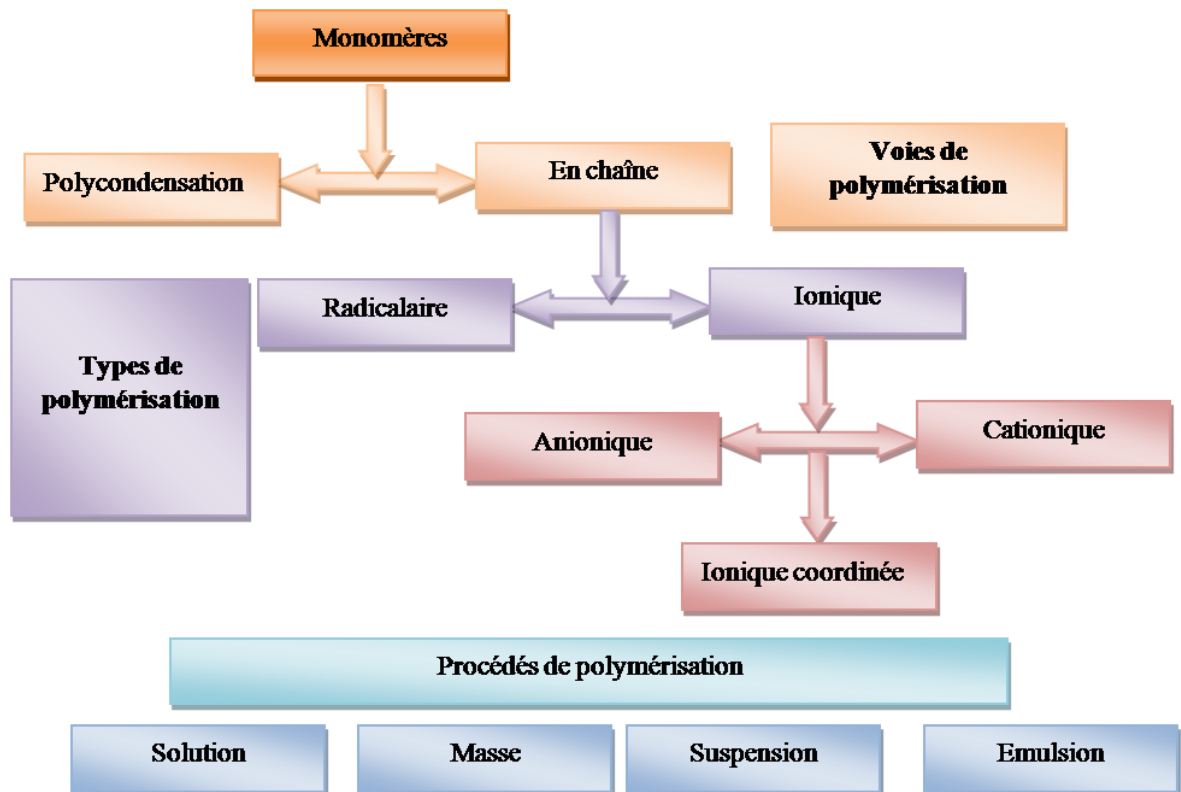
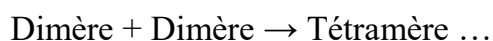
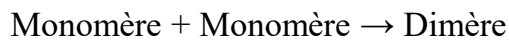


Schéma 1: voies, types et procédés de polymérisation

a) - La polycondensation :

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination

de petites molécules telles que H₂O, fonction des monomères en présence. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Sous l'effet du chauffage ou d'un catalyseur, les extrémités fonctionnelles des monomères réagissent entre elles pour donner des oligomères ayant toujours des groupes fonctionnels aux extrémités et donc capables de réagir à nouveau. De ce fait chaque étape doit être activée et la croissance se fait par réaction de x-mères:



Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

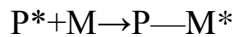
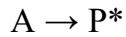
b) - La polymérisation en chaîne :

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs.

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

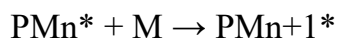
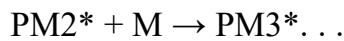
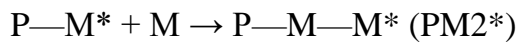
1- L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.

Un centre actif primaire P*, généré par un amorceur A ou bien sous l'action de la chaleur ou de la lumière, active une molécule de monomère M en transférant le centre actif sur l'unité monomère ainsi formée:



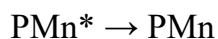
2- La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.

Réactions successives de molécules de monomères sur une extrémité active ou activée conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire,



3- La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne.



- Classification des polymérisations en chaîne:

Le classement des polymérisations en chaîne fait intervenir les différents types de centre actifs responsables de la polymérisation. Quatre types de polymérisation sont communément considérés (**Tableau 1**):

• **Polymérisations radicalaires**, dans lesquelles le centre actif est un radical libre.

Les amorceurs dans les polymérisations radicalaires génèrent des radicaux libres qui initient la polymérisation des monomères. Les principaux types d'amorçage radicalaire sont :

- **Amorceurs Thermiques** : Ces amorceurs se décomposent thermiquement pour générer des radicaux libres. Les peroxydes (comme le peroxyde de benzoyle) et les azo-compounds (comme l'azobisisobutyronitrile, AIBN) sont des exemples courants.

- **Amorceurs par UV/Photoinitiateurs** : Utilisés dans la polymérisation radicalaire par UV, ces initiateurs génèrent des radicaux lorsqu'ils sont exposés à la lumière ultraviolette. Des exemples incluent le 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA) et le benzophénone.

- **Amorceurs par Radiations** : Les rayonnements gamma ou les faisceaux d'électrons peuvent également amorcer des polymérisations radicalaires en générant des radicaux dans le monomère.

• **Polymérisations anioniques** faisant intervenir des espèces réactives nucléophiles.

Dans la polymérisation anionique, des anions initient la réaction. Les amorceurs anioniques typiques comprennent :

- **Organométalliques** : Le butyllithium et d'autres composés de lithiophiles génèrent des anions pour amorcer la polymérisation.

- **Métaux Alcalins** : Le sodium ou le potassium peuvent être utilisés pour générer des anions par réduction.

• **Polymérisations cationiques** dont les espèces qui se propagent sont des électrophiles.

Dans ce type de polymérisation, des cations sont générés pour initier la réaction.

Les types d'amorçage cationique incluent :

- **Amorceurs Acides** : Les acides forts comme l'acide sulfurique ou l'acide trifluoroacétique peuvent amorcer des polymérisations cationiques.

- **Complexes de Métaux** : Des composés tels que le boron trifluoré (BF_3) ou l'aluminium trichlorure (AlCl_3) sont utilisés comme amorceurs.

- **Photoinitiateurs Cationiques** : Certains photoinitiateurs produisent des cations lorsqu'ils sont exposés à la lumière UV. Les complexes d'iodonium et de sulfonium sont des exemples courants.

• **Polymérisations par coordination**, dans lesquelles le centre actif est un complexe de coordination entre le monomère et un atome de métal de transition. Elle se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta à base d'halogénures de métaux de transition.

Tableau 1 : Les différents types de polymérisation

Type de polymérisation	Centre actif	amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivée d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Bronsted)	Chimique

LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES POLYMERES :

Introduction :

L'analyse des polymères implique une série de techniques visant à caractériser les propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques des matériaux polymères. Ces techniques aident à comprendre la structure des polymères, à évaluer leurs performances et à résoudre des problèmes liés à leur fabrication ou à leur utilisation. Voici quelques-unes des techniques les plus couramment utilisées pour l'analyse des polymères :

1- Spectroscopie

- **Spectroscopie Infrarouge (IR)** : Permet d'identifier les groupes fonctionnels dans un polymère grâce à leur absorption caractéristique de la lumière infrarouge. La spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared) permet de déterminer la nature chimique des polymères au sens large, des peintures, des adhésifs, ... Elle permet également l'identification de pollutions et de résidus organiques (dépôts, ...) ou minéraux.

- **Spectroscopie Raman** : Fournit des informations complémentaires à la spectroscopie IR en identifiant des vibrations moléculaires spécifiques, notamment pour des structures symétriques.

- **Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** : Utilisée pour étudier la structure chimique des polymères et détecter les séquences de répétition.

2- Chromatographie

- **Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)** : Aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC), elle sert à déterminer la distribution des poids moléculaires d'un polymère.

- **Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)** : Utile pour analyser les monomères, oligomères et additifs volatils dans les polymères.

- **Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)** : Employée pour analyser des composés non volatils dans les polymères.

3- Analyse Thermique

- **Analyse Thermogravimétrique (TGA)** : Permet de mesurer la perte de masse d'un polymère lors de sa dégradation en température, fournissant des informations sur la stabilité thermique et les composants volatils.

- **Analyse Thermique Différentielle (DTA) et Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)** : Ces techniques mesurent les transitions thermiques telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m), et la cristallinité (T_c).

4- Microscopie

- **Microscopie Électronique à Balayage (MEB)** : Fournit des images détaillées de la surface des polymères, révélant des informations sur leur morphologie.

- **Microscopie Électronique en Transmission (MET)** : Utilisée pour examiner des structures internes à haute résolution.

- **Microscopie à Force Atomique (AFM)** : Permet d'obtenir des images en trois dimensions de la surface des polymères, utile pour analyser des propriétés mécaniques à petite échelle.

5- Techniques Mécaniques

- **Tests de Traction, Compression, Flexion** : Ces tests évaluent les propriétés mécaniques des polymères, comme la résistance à la traction, le module de Young, et l'élongation à la rupture.

- **Analyse Dynamique Mécanique (DMA)** : Mesure les propriétés mécaniques en réponse à des déformations dynamiques, utile pour déterminer le module de stockage, le module de perte, et le comportement viscoélastique.

6- Diffraction des Rayons X (DRX) : Utilisée pour étudier la structure cristalline des polymères.

7- Analyse par Sondes Thermiques (TMA) : Permet de mesurer les propriétés thermiques des polymères, telles que le coefficient de dilatation thermique.

8- Analyse des Gels (Solubilité et Réticulation) : Pour évaluer le degré de réticulation dans des polymères thermodurcissables ou des élastomères.

Chacune de ces techniques offre des perspectives uniques sur les propriétés des polymères, et elles sont souvent utilisées en combinaison pour obtenir une compréhension complète des matériaux polymères et de leurs applications.

DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYMERES :

La masse des polymères est une caractéristique cruciale qui influence de nombreuses propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux polymères. Contrairement aux petites molécules, les polymères ont une distribution de masses moléculaires, reflétant la variété des longueurs de chaînes. Comprendre cette distribution et les valeurs moyennes associées est essentiel pour contrôler et optimiser les performances des polymères dans diverses applications.

Voici quelques concepts clés associés à la masse des polymères :

1- Masse Moléculaire Moyenne en Nombre (M_n) : C'est la moyenne arithmétique des masses moléculaires. Elle est calculée en divisant la masse totale des chaînes par le nombre total de chaînes. M_n donne une idée du poids moléculaire moyen des polymères, en accordant un poids égal à chaque chaîne.

2- Masse Moléculaire Moyenne en Masse (M_w) : C'est la moyenne pondérée par la masse, où les chaînes plus longues contribuent davantage. M_w est généralement plus élevée que M_n car elle met l'accent sur les polymères de plus grande masse.

3- Masse moléculaire viscosimétrique : C'est une estimation de la masse moléculaire d'un polymère obtenue par des mesures de viscosité. Elle donne une indication du poids moléculaire moyen des polymères basés sur la viscosité de leurs solutions. Cette mesure est utile pour caractériser les

polymères, en particulier dans des environnements industriels où des méthodes simples et relativement rapides sont nécessaires.

4- Indice de Polydispersité (PDI) : C'est le rapport entre M_w et M_n ($PDI = M_w/M_n$). Un PDI de 1 indique une distribution monodisperse (toutes les chaînes ont la même masse), tandis qu'un PDI plus élevé montre une distribution plus large de masses moléculaires. Les polymères industriels ont généralement un PDI supérieur à 1.

Techniques pour Mesurer les Masses des Polymères :

Plusieurs méthodes permettent de mesurer les masses moléculaires et la distribution de masse des polymères :

- Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) ou Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) : C'est la méthode la plus courante pour déterminer la distribution des masses moléculaires des polymères. Elle sépare les polymères par taille hydrodynamique, donnant accès à des données pour M_n , M_w , et PDI.

- Diffusion de la Lumière : La diffusion de la lumière statique (SLS) mesure la lumière diffusée par des solutions de polymères pour déterminer M_w et le rayon de giration (R_g). La diffusion de la lumière dynamique (DLS) donne des informations sur la distribution des tailles des particules ou des chaînes polymères en solution.

- **Osmométrie à Pression de Vapeur (VPO)** : Elle mesure l'abaissement de la pression de vapeur dû à la présence de polymères en solution, ce qui permet de déterminer M_n .

- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** : Bien qu'elle ne soit pas directement utilisée pour mesurer la masse moléculaire, elle peut fournir des indices sur la structure des polymères, y compris des informations sur les groupes terminaux, utiles pour estimer M_n .

- **Viscosimètre** : On utilise des viscosimètres, tels que des viscosimètres capillaires (comme le viscosimètre d'Ubbelohde) et les viscosimètres à chute de bille.

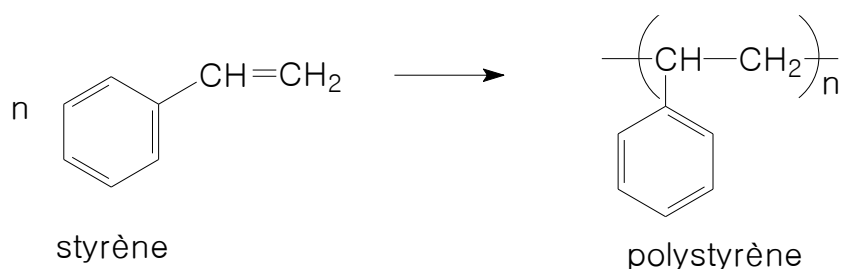
TP N°1 : POLYMERISATION RADICALAIRE DE STYRENE

1- Introduction :

La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle se caractérise par des réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert de chaîne.

Le styrène est un composé réactif qui se polymérise et s'oxyde facilement. La réaction de polymérisation, lente à température ambiante, est accélérée par l'action de la lumière, de la chaleur (en particulier au-dessus de 66 °C), ou d'agents chimiques (peroxydes, acides forts, sels métalliques...).

Nous vous proposons dans ce TP la synthèse du polystyrène à partir du styrène. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



Le degré de polymérisation n varie considérablement avec les conditions opératoires (concentrations, température, initiateur, solvant) et la longueur des macromolécules au sein d'un polymère n'est pas constante ; on obtient une distribution de masse moléculaire.

2- Mode opératoire :

- Produits utilisés :

Styrène, soude (1mole/l), peroxyde de benzoyle, chloroforme , méthanol.

- Purification du styrène :

Le styrène est livré stabilisé par addition d'un inhibiteur de polymérisation (le tert-butylcatéchol) pour éviter sa polymérisation spontanée. En conséquence, cet inhibiteur doit être éliminé du monomère car il ralentit considérablement la vitesse de polymérisation, diminue le poids moléculaire, ainsi que la résistance à la lumière des polymères.

Dans une ampoule à décanter, on introduit 15 mL de styrène et 10mL de soude (1mole/l). On prépare directement dans l'ampoule à décanter une solution de 15 mL de styrène dans 10mL de soude (1mole/l). On agite vigoureusement pendant 1 minute, on dégaze , on décante puis on élimine la phase aqueuse. On lave ensuite deux fois la solution avec 15 cm³ d'eau distillée. On laisse couler 2 à 4 gouttes de styrène dans le dernier lavage. Le styrène est ensuite séché sur carbonate de potassium anhydre et récupéré par filtration.

- Synthèse du polystyrène :

1- En masse :

Cela consiste à polymériser le monomère à l'état liquide, avec un amorceur. Donc, le styrène est polymérisé en présence du peroxyde de benzoyle ou un autre amorceur convenable qui se décompose sous l'action de la chaleur en donnant des radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation. Dans un tube de polymérisation

on introduit 1gr de Styrène et 1% de peroxyde de benzoyle. Cette solution subit un dégazage pour éliminer toute trace d'oxygène pendant 10 mn. Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C durant 3 heures. La masse réactionnelle devient très visqueuse au fur et à mesure de l'avancement et il est difficile de contrôler la température par une agitation efficace. De plus pour le styrène cela provoque un effet indésirable.

Le polymère est récupéré par dissolution dans le chloroforme et précipitation dans le méthanol. Après filtration, le polymère est séché à 50°C durant une nuit.

Ce procédé fournit des polystyrènes très purs mais peu homogènes du point de vue des degrés de polymérisation X_n .

2- En solution :

Pour effectuer une polymérisation en solution, on utilise un solvant organique et ceci pour diminuer la viscosité du milieu réactionnel. Ainsi, ce procédé permet de réaliser une réaction assez régulière du point de vue réglage de la température du système et donc des degrés de polymérisation.

Dans un tube de polymérisation on introduit 1gr de monomère (Styrène) qui est dissous dans 10ml de toluène (solvant de polymérisation) et 1% de peroxyde de benzoyle. Cette solution subit un dégazage pendant 10 mn. Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C durant 3 heures.

Le polymère est obtenu en dissolvant le polymère dans du chloroforme et en le précipitant dans du méthanol. Une fois filtré, le polymère est séché pendant une nuit à une température de 50°C.

Le polystyrène obtenu peut servir à des essais de solubilité dans divers solvants.

Remarque : on peut utiliser d'Azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur

3- Questions :

- 1- Quel est le rendement de la réaction.
- 2- Pourquoi le choix de la température et le solvant de polymérisation.
- 3- Dessiner le schéma réactionnel avec les étapes de la polymérisation radicalaire.
- 4- Donner le spectre IR du polystyrène.
- 5- Donner les solvants qui ont la propriété de dissoudre le polystyrène.

TP N°2 : POLYMERISATION DU STYRENE PAR

POLYMERISATION IONIQUE :

1- Introduction :

Une *polymérisation ionique* est une polymérisation en chaîne dans laquelle les sites actifs sont des ions libres ou des paires d'ions. Habituellement les ions sont situés sur les extrémités des chaînes en croissance mais quelquefois les ions peuvent être situés sur les monomères.

On peut classer la polymérisation ionique en deux grandes classes, selon la nature du site actif :

- Polymérisation anionique : les sites actifs sont des anions (sous forme d'anions libres ou de paires d'ions) ;
- Polymérisation cationique : les sites actifs sont des cations (sous forme de cations libre ou de paires d'ions).

Dans ce TP, on s'intéresse à la **polymérisation cationique**. Elle est aussi constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupes électro-donneurs.

L'amorçage se fait souvent avec un acide. Des acides de Brønsted comme l'acide sulfurique ou triflique peuvent être utilisés, ainsi que des acides de Lewis, éventuellement en présence d'un co-amorceur, tel AlCl_3 ou TiCl_4 .

La polymérisation peut être réalisée en solution :

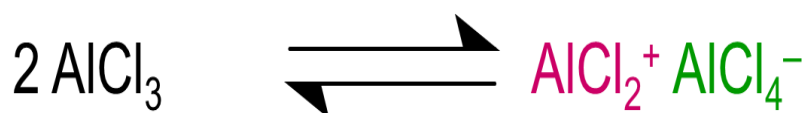
- Solvants halogénés polaires (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$...)
- A très basse température
- Le milieu réactionnel doit être anhydre

- Polymérisation sous atmosphère inerte (azote, argon)

Amorçage par les acides de Lewis : AlCl_3 , SnCl_4

- comportent une lacune électronique sur le métal (accepteur de doublet électronique).

- Equilibre d'auto-ionisation de l'acide de Lewis et amorçage par la forme cationique AlCl_2^+



2- Mode opératoire :

- Produits utilisés

Styrène, AlCl_3 , CH_2Cl_2 , méthanol.

- Synthèse du polystyrène :

Dans un Erlenmeyer, on introduit 3 ml de styrène purifiés, 5 ml de CH_2Cl_2 et une pointe de spatule d' AlCl_3 anhydre, le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante.

Il se produit une coloration rouge brique et la température de mélange augmente considérablement.

Après avoir terminé la réaction, on ajoute 25 ml de méthanol, ce qui provoque la disparition de la couleur tout en précipitant une masse blanche visqueuse de polystyrène. Le liquide surnageant est éliminé.

Remarque : Filtrer ou purifier le polymère si nécessaire pour éliminer les impuretés ou les résidus d'initiateur.

3- Questions :

- 1-** Déterminer le rendement de la réaction.
- 2-** Donner le mécanisme réactionnel détaillé de la polymérisation cationique du styrène.
- 3-** Donner d'autres exemples des acides de Lewis peut être utilisés dans la polymérisation cationique.
- 4-** Comparer le styrène synthétisé avec lequel obtenu dans TP précédent.

TP N° 3 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE D'UN POLYMERE PAR MESURE DE LA VISCOSITE

1. Introduction :

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. L'emploi intensif de cette méthode ainsi que son avantage résident dans la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires.

2. Différentes expressions de la viscosité :

Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}) et viscosité intrinsèque $[\eta]$:

➤ *Viscosité relative* :
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{sans unité})$$

Équation (1)

➤ *Viscosité spécifique* :
$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{sans unité})$$

Équation (2)

➤ *Viscosité réduite* :
$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/gr) ou (ml/gr)}$$

Équation (3)

➤ **Viscosité intrinsèque** : $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$ (dl/gr) ou (ml/gr)

Équation (4)

$[\eta]$: appelée aussi Indice limite de la viscosité

C: concentration du polymère en g/dl ou en g/ml.

η_0 : viscosité du solvant pur.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ correspond au cas idéal où les molécules de soluté sont indépendantes les unes des autres ; cela se produit pour les solutions infiniment diluées ; d'où la méthode graphique de détermination de $[\eta]$ par extrapolation (Figure 1) :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad \text{Équation (5)}$$

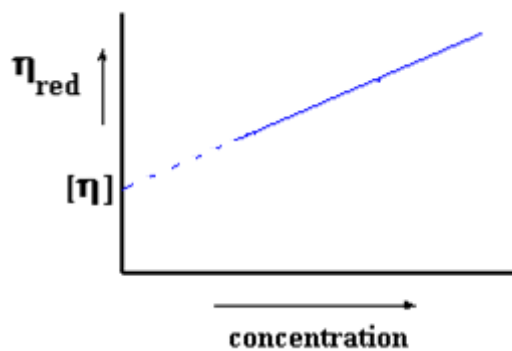


Figure 1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

3. Relation entre la viscosité et la masse molaire :

L'équation de Mark-Houwink met en évidence la relation entre la masse moléculaire moyenne viscosimétrique et la viscosité intrinsèque du polymère.

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a$$

Équation (6)

Où k et a: sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné (Polymère Handbook).

4. Relation entre la viscosité intrinsèque et le temps d'écoulement :

Selon la loi de poiseuille, la viscosité d'un liquide est donnée par :

$$\eta = \rho \cdot k \cdot t \quad (\text{Pois ou g/sec.cm})$$

Équation (7)

Avec : η : viscosité de la solution appelée aussi viscosité absolue ou dynamique.

ρ : la densité de la solution.

K: la constante de proportionnalité qui dépend des caractéristiques du capillaire.

t: le temps d'écoulement de la solution.

Donc :

$$\eta_{rel} = \frac{(\rho \cdot t)}{(\rho_0 \cdot t_0)}$$

Équation (8)

ρ_0 : la densité de solvant pur.

t_0 : le temps d'écoulement de solvant pur.

Pour une solution diluée, on peut supposer que $\rho_0 = \rho$, Donc :

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{et}$$

$$\eta_{sp} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad \text{Équation (9)}$$

La figure (2) représente le schéma d'un tube capillaire pour viscosimètre Ubbelohde.

Ce dernier est constitué de deux parties cylindriques:

Le tube capillaire (1) avec une sphère de mesure (4), les marques annulaires M1 et M2 imprimées sur le tube (1) définissent le débit et la fin du temps d'écoulement de la solution. Le tube avec capillaire (2) est un tube de ventilation et de remplissage qui contient un réservoir (3).

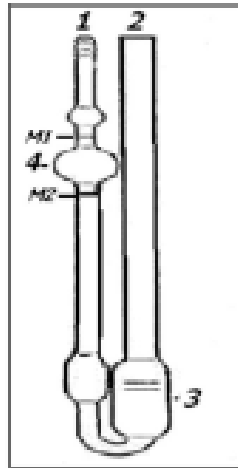


Figure 2 : Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde

5. Application :

a- Détermination de la masse molaire du polystyrène par viscosimétrie :

Les mesures viscosimétriques entreprises en milieu du Tétrahydrofurane (THF) ont pour but de déterminer la viscosité intrinsèque du polystyrène car il a un comportement régulier dans ce solvant. Nous allons alors déterminer expérimentalement les viscosités réduites du polystyrène en fonction de leurs concentrations dans le THF.

La température doit rester constante ; il est recommandé de travailler en milieu régulé (dans un bain thermostatique).

1- Placer 50 ml de toluène dans le réservoir ; avec une poire en caoutchouc placée en (1), pousser le toluène de façon à ce qu'il « monte » à un niveau supérieur à l'index M1.

Mesurer la durée d'écoulement t_0 .

2- Dissoudre une masse connue de polystyrène dans les 50 ml de THF, puis mesurer la durée d'écoulement t .

3- Préparer différentes concentrations de polystyrène dans le THF et mesurer chaque fois les temps d'écoulements.

4- Avant toute mesure, rincer le tube viscosimètre à l'aide de la solution étudiée.

5- Compléter le tableau suivant :

Concentration C (g/ml)	t_0 (S)	t (S)	η_{sep}	η_{red}
0,003				

6. Questions :

- 1- Tracer $\eta_{\text{red}} = fct(C)$.
- 2- Déterminer par extrapolation la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du polystyrène.
- 3- Calculer la masse molaire selon la relation de Mark-Houwink, Avec $K = 0,0017 \text{ ml/g}^{-1}$ et $a = 0,428$ à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4- Déterminer le nombre de motifs n .

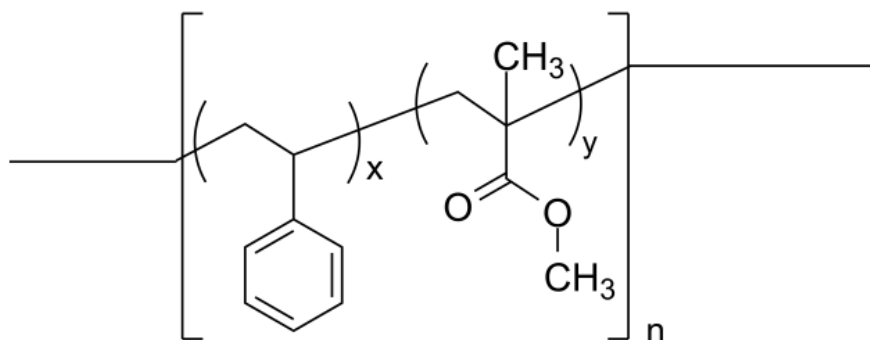
TP N° 4 : COPOLYMERISATION RADICALAIRE DU STYRENE AVEC METHYLMETHACRYLATE ET DETERMINATION LA FRACTION MOLAIRE PAR UV-VISIBLE

1- Introduction :

La copolymérisation radicalaire est utilisée afin de préparer de nouveaux matériaux macromoléculaires qui ont des propriétés mécaniques nouvelles par rapport aux polymères composés d'un seul motif monomère.

L'objectif de ce TP consiste en la synthèse de copolymères statistiques du styrène et de méthacrylate de méthyle par voie radicalaire, et ceci pour des mélanges de monomères de composition différente.

La réaction du styrène et du méthacrylate de méthyle est caractérisée par les constantes de copolymérisation r_1 et r_2 .



2- Mode opératoire :

- Produits utilisés

methacrylate de methyl , styrène, AIBN, chloroforme, l'éther di éthylique

- Préparation du copolymère styrène-méthylméthacrylate.

Dans un tube de polymérisation ; on place 0,1 mol de la somme des deux monomère : M_1 (MMA)= 50 % et M_2 (sty) = 50 %.

On introduit 1% en nombre de mol d'AIBN qui correspondant a 0,164 g et en fait barboter de l'azote gazeux environ 7 mn ; le tube est placé a 70° c durant 7 h ; le copolymère est ensuite dissout dans chloroforme puis précipiter sur l'éther di éthylique.

- Analyse du copolymère par UV :

Ce TP permet de découvrir la copolymérisation en pratique et d'utiliser une des méthodes les plus utilisées en analyse des polymères : UV-visible. Cette méthode nous a permis de déterminer les proportions en monomères dans les copolymères synthétisés.

On veut analyser un copolymère styrène- méthyl methacrylate par UV. On effectue les mesures dans le dichloroéthane à $\lambda = 262$ nm (seules les unités de styrène du copolymère absorbent à cette longueur d'onde).

Préalablement à toute analyse du copolymère, on détermine le coefficient d'extinction molaire du polystyrène. Pour cela, on mesure l'absorbance de solutions de polystyrène à différentes concentrations. On utilise une cellule d'épaisseur 0.1 cm.

3- Questions :

1- Compléter le tableau ci-dessous en déterminant l'absorbance de chaque concentration.

Concentration (g/l)	1.93	2.73	4.2	5.35	6.02	8.29
Absorbance						

2- A partir des résultats trouvés, déterminer le coefficient d'extinction molaire du polystyrène.

3- Donner la relation entre l'absorbance et la fraction en poids de styrène dans un copolymère en solution à la concentration (en g/l).

4- On considère maintenant une solution de copolymère à 10 g/l. On mesure une absorbance égale à 1. Calculer la fraction molaire en styrène du copolymère (styrène - méthacrylate de méthyle) par spectroscopie UV.

TP N°5 : LA POLYMERISATION EN EMULSION DE METHYL METHACRYLATE

1- Introduction :

La polymérisation en émulsion constitue un procédé industriel très important : la production annuelle mondiale de polymères par ce procédé atteint plusieurs millions de tonnes. Un grand nombre de monomères sont actuellement polymérisés en émulsion sous forme d'homopolymères ou copolymères : styrène; butadiène; esters acryliques; acétate de vinyle....

Ce processus est largement utilisé dans la production de polymères tels que les latex synthétiques, les peintures, les adhésifs et les revêtements. Il offre plusieurs avantages, notamment une bonne dispersion des monomères, une meilleure gestion de la viscosité et la possibilité de produire des polymères avec des propriétés spécifiques, comme des polymères à particules fines ou des polymères amphiphiles. De plus, la polymérisation en émulsion est souvent réalisée à des températures et des pressions relativement douces, ce qui peut réduire les coûts et améliorer la sécurité.

2- Caractéristiques générales de polymérisation en émulsion :

La polymérisation en émulsion est un processus dans lequel la réaction de polymérisation se déroule dans une phase aqueuse contenant des émulsifiants pour stabiliser les gouttelettes de monomère dans l'eau.

Le mélange réactionnel type d'une polymérisation en émulsion comprend les éléments suivants : monomères ; eau ; amorceur soluble dans l'eau (persulfate de

sodium ou l'eau oxygénée) ; agent tensioactif. Le milieu initial est constitué de micelles d'agent émulsifiant et de gouttelettes de monomère.

Les amorceurs : Ils sont souvent des substances inorganiques solubles dans la phase aqueuse (comme l'eau oxygénée ou le persulfate de sodium) qui se décomposent en radicaux sous l'action de la chaleur.

3- Principe :

Les monomères sont dispersés dans l'eau sous forme de fines gouttelettes, et la réaction de polymérisation a lieu à la surface de ces gouttelettes. Les émulsifiants empêchent les gouttelettes de se coalescer et permettent ainsi à la réaction de se poursuivre efficacement (Figure 1):

- Le monomère est dispersé dans des micelles et surtout des gouttelettes stabilisées par des molécules de savon.

- Les micelles sont en beaucoup plus grand nombre que les gouttelettes, leur surface de contact totale avec la phase aqueuse sera la plus grande. Il s'en suit que les radicaux libres produits dans l'eau après décomposition de l'amorceur seront capturés par les micelles à l'intérieur desquelles et isolément se passera la polymérisation.

- Dès que le monomère occlus dans les micelles est épuisé la polymérisation se poursuit par diffusion du monomère des gouttelettes vers les micelles.

- C'est ce paramètre vitesse de diffusion du monomère qui va à gouverner la cinétique globale de polymérisation.

- La terminaison de la polymérisation dans une micelle à lieu dès la capture par celle-ci d'un nouveau radical ; ceci se produit environ toutes les dix secondes ce qui est largement suffisant pour obtenir des polymères de masses élevées.

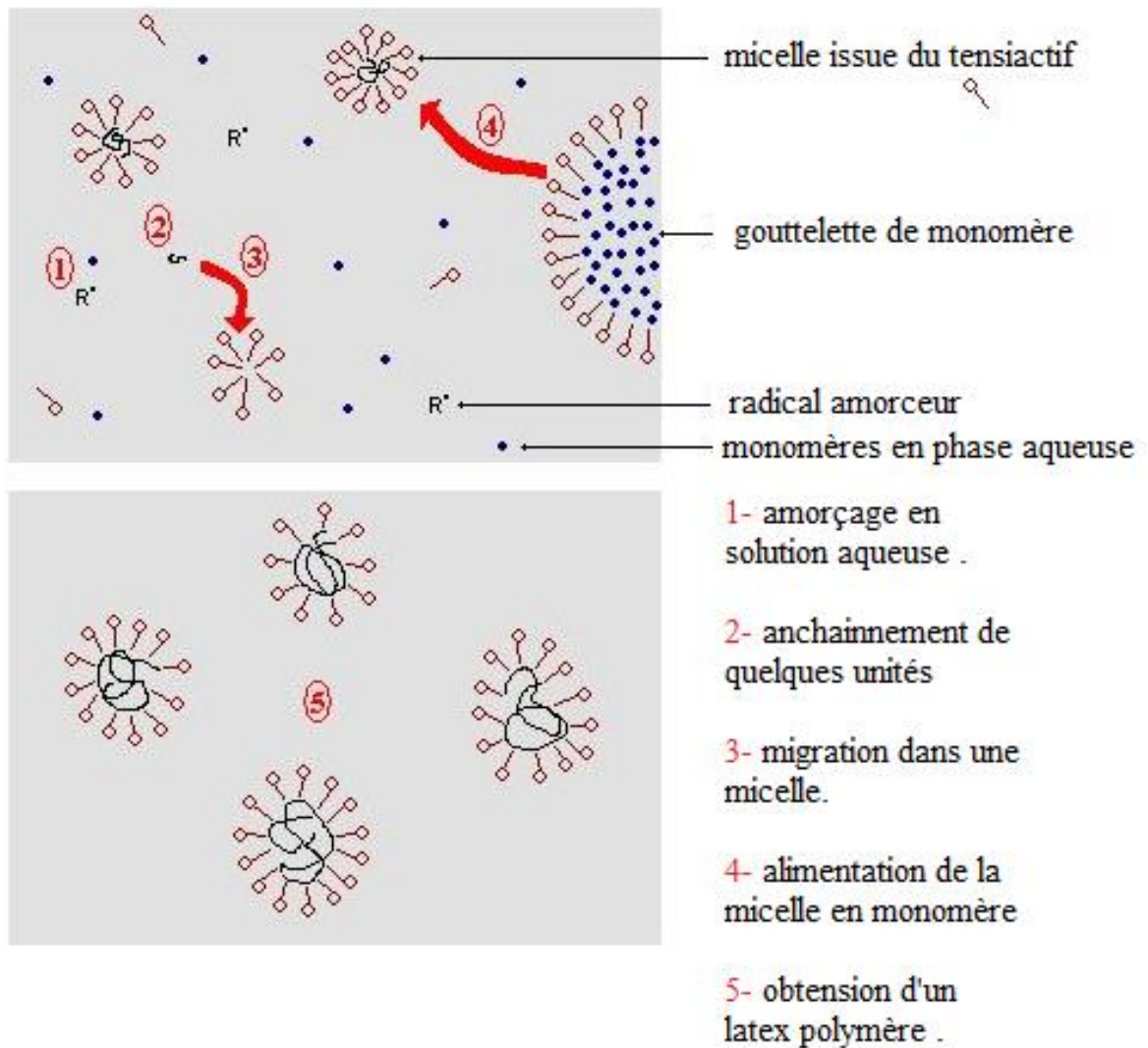


Figure 1 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion

4- Mode opératoire :

Produits utilisés : méthyle méthacrylate, Sulfate de sodium n-dodécyl ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), H_2O_2 .

Synthèse du polyméthyle méthacrylate.

- Verser dans un tube de polymérisation 9 ml d'eau déminéralisée, ajouter 5 g du méthyle méthacrylate.

- L'agitation a commencé, vous pouvez lancer maintenant le chauffage de façon à ce que la température à l'intérieur du liquide sera aux alentours de $85^{\circ}C$.

- Une fois la température est fixée, ajouter 2.5 g ($8.66 \cdot 10^{-3}$ moles) de l'agent émulsifiant ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) et 0,045g d'amorceur (H_2O_2).

- Après 20 minutes de synthèse, arrêter le chauffage et l'agitation puis transvaser le contenu du tube dans un bécher, laisser refroidir puis ajouter 10ml de méthanol pour précipiter le polymère. Filtrer le polymère.

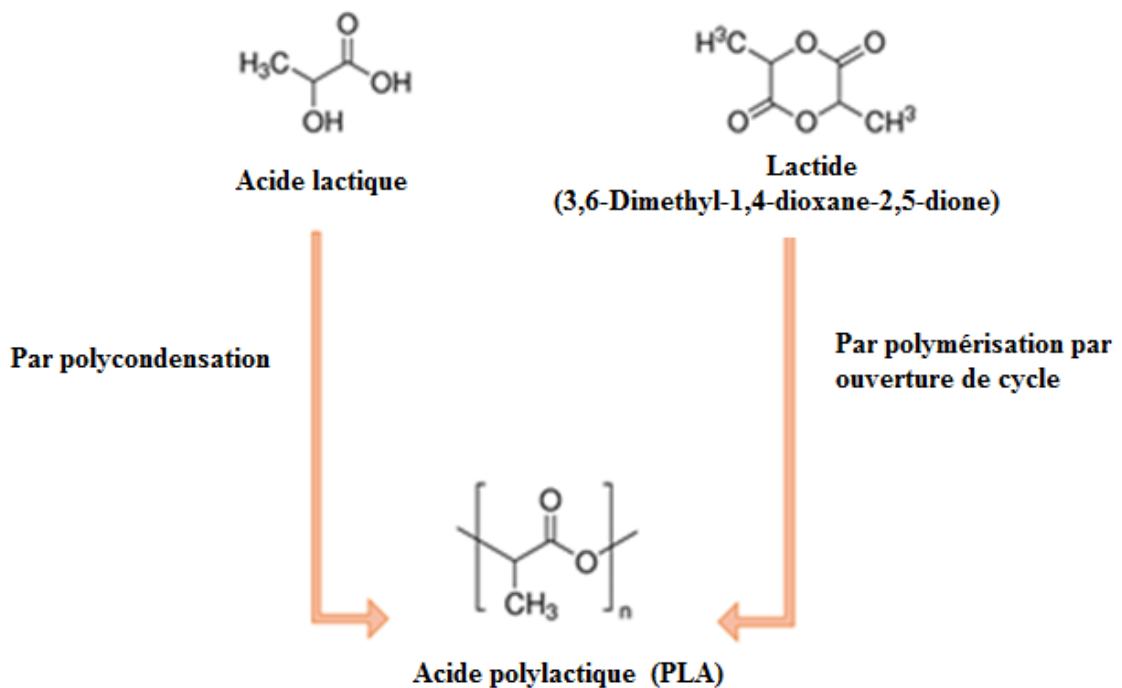
5-Questions :

- 1- Déterminer le rendement de la réaction
- 2- Décrire les étapes de la polymérisation en émulsion
- 3- Quel est l'aspect du mélange lors de l'addition des produits et après quelques minutes de chauffage ?
- 4- Quel est le rôle de l'émulsifiant ? justifier sa quantité utilisée.
- 5- Quels sont les avantages et les inconvénients de la polymérisation en émulsion ?

TP N° 6 : SYNTHÈSE DE POLYMERE BIODEGRADABLE :
POLY(ACIDE LACTIQUE)

1- Introduction :

Le polylactide ou poly(acide lactique) est un polyester aliphatique biodégradables qui peut-être synthétisé selon deux méthodes différentes. La première consiste en une polycondensation de l'acide lactique (plusieurs estérifications directes successives) et la seconde en une polymérisation par ouverture de cycle du lactide grâce à un catalyseur adapté (sel d'étain). Ces deux voies de synthèse sont résumées sur la figure 1.



Dans ce TP, on s'intéresse à la synthèse du PLA à partir de l'acide lactique. Ici, l'acide lactique est polymérisé directement par une réaction de condensation, formant des chaînes de PLA avec libération d'eau.

2- Mode opératoire :

- **Produits utilisés** : acide lactique, acide sulfurique

Pour réaliser cette synthèse, il est nécessaire de travailler à une température élevée qui ne dépasse pas 110 °C, pour éviter la dégradation du polymère et en présence d'un acide fort .

- Dans un erlenmeyer, introduire 5 ml d'acide lactique.

- Ajouter délicatement quelques d'acide sulfurique .

- Placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante et porter progressivement la température qui varie entre 100-110 °C pendant 30mn.

- Placer le mélange dans un bécher et laisser refroidir à l'air libre.

- On remarque que le mélange se solidifie ; ce qui signifie la polymérisation de l'acide lactique et la formation du PLA

3- Questions :

1- Donner la formule de l'acide lactique

2- Quel est le rôle de l'acide sulfurique

3- Donner la réaction de formation de PLA à partir de l'acide lactique

TP N° 7 : SYNTHÈSE DE POLY(ACIDE LACTIQUE) « PLA » PAR OUVERTURE DE CYCLE:

1- Introduction:

La polycondensation est un processus de polymérisation dans lequel deux types de monomères réagissent ensemble pour former un polymère en libérant une petite molécule, souvent de l'eau ou un autre composé simple.

Ce processus est couramment utilisé pour produire des polymères tels que les polyesters, les polyamides et les polyuréthanes. Par exemple, dans la polycondensation pour former des polyesters, des monomères contenant des groupes fonctionnels réactifs, comme des acides carboxyliques et des alcools, réagissent ensemble pour former des liaisons ester et libérer des molécules d'eau.

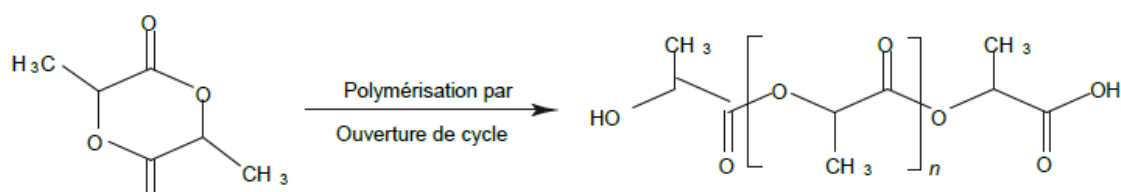


Figure 1 : Synthèse du poly (acide lactique) par ouverture de cycle

2- Mode opératoire :

Dans ce TP, Le PLA peut-être synthétisé selon la méthode de la polymérisation par ouverture de cycle du Lactide grâce à un catalyseur adapté (sel d'étain).

Les réactifs utilisés pour cette synthèse sont :

- D,L-lactide, M = 144.92 g/Mole

- Octanoate d'étain , $M = 405.11 \text{ g/Mole}$, $d = 1.251$

La polymérisation du D,L-acide lactique (3,6-Dimethyl-[1,4]dioxane-2,5-dione) par ouverture de cycle a été faite en présence de 0.1% en mole d'octanoate d'étain à 110°C sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte d'azote . Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 5 heures.

Le polymère obtenu est solubilisé dans le chloroforme puis purifié par précipitation dans le méthanol à plusieurs reprises.

3- Question:

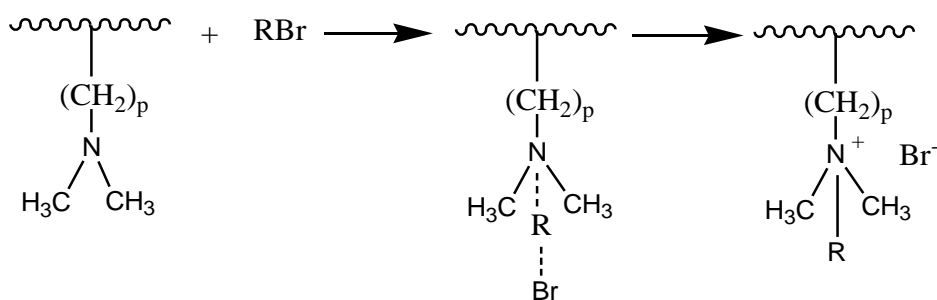
- 1- Donner le rendement de la réaction
- 2- Proposer un mécanisme de polymérisation du lactide amorcé par Sn(Oct)_2
- 3- Donner d'autres méthodes de synthèse du PLA.

TP N° 8 : MODIFICATION D'UN POLYMER ET DETERMINATION DU TAUX DE MODIFICATION PAR CONDUCTIMETRIE

1- Introduction :

La réactivité d'un groupe fonctionnel pendant lié à la chaîne polymérique est affectée par de nombreux facteurs tels que les effets stériques et électrostatiques ou les effets de polarité ou de solvation ou les interactions.

La quaternisation d'une polyamine suit approximativement le même mécanisme d'une amine simple, elle suit une substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) selon les schémas suivants:



2- Synthèse de polymère Poly (N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) [1]:

Dans un tube de polymérisation on introduit (1gr) de monomère (Poly (N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) qui est dissous dans le solvant de polymérisation (toluène) et 1% d'AIBN. Cette solution subit un dégazage pour éliminer toute trace d'oxygène. Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C durant 24

heures. Lorsque la réaction est terminée, le solvant de polymérisation est évaporée sous vide, le polymère Poly (N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) est récupéré par dissolution dans le chloroforme et précipitation dans l'heptane. Après filtration, le polymère est séché à 50°C durant une nuit.

3- Quaternisation de Poly (N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) :

Le prépolymère Poly (N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) (0.02 mole) est dissous dans la quantité de solvant 20 ml d'eau distillée, puis on ajoute 0.02 mole du 1-Bromohexane. le milieu réactionnel est chauffé à 75°C sous agitation magnétique durant 72 heures. Les solvants de la réaction sont ensuite évaporés sous vide. Le produit récupéré est dissous dans une petite quantité de chloroforme puis précipité dans l'heptane. Le polymère quaternaire est filtré puis séché à 50°C durant une nuit. Ces polymères étant sensibles à l'humidité atmosphérique, on les conserve dans des flacons bien fermés.

4- Détermination du taux de quaternisation par conductimétrie:

Il est possible de doser les polymères et les copolymères cationiques partiellement quaternisés par une solution titrée de nitrate d'argent et de réaliser un suivi par conductimétrie. En effet les ions Ag^+ en solution précipitent le brome se trouvant au niveau des ions ammonium $-N^+Br^-$ en $AgBr$, le minimum de conductivité χ correspond à la fraction molaire des motifs polymères quaternisés.

Le taux de quaternisation des différents échantillons de polymères préparés à été estimé par conductimétrie. Le taux effectif des groupes azotes libres a été estimé en supposant que:

•Mode opératoire :

Une suspension de polymère partiellement quaternisé de masse 0.05 g est dispersé dans 20 ml d'eau distillée. On dose les ions bromures par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ($5 \cdot 10^{-3}$ mole). L'étude conductimétrique à été réalisée à ($25^\circ\text{C} \pm 1$).

5- Question :

- 1- Donner le rendement de la réaction.
- 2- Déterminer la masse viscosimétrique du polymère K, a . Avec $K = 1.08 \cdot 10^{-5}$ et $a = 0.79$ à $T = 30^\circ\text{C}$, solvant : Chloroforme .
- 3- Tracer la courbe de la conductivité en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté : $\chi = f(V_{\text{AgNO}_3})$.
- 4- Déterminer le taux de quatenisation

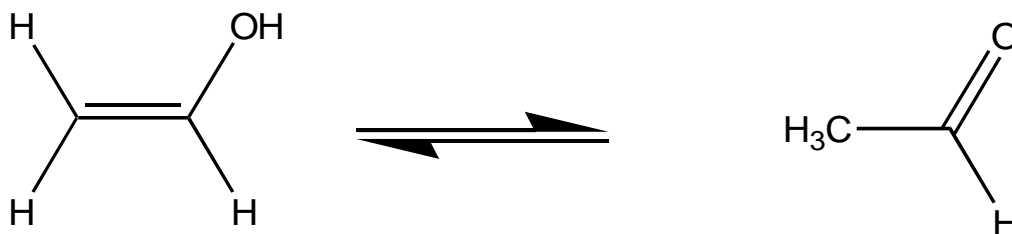
TP N° 9: PREPARATION DU POLY(ALCOOL VINYLIQUE)

1- Introduction:

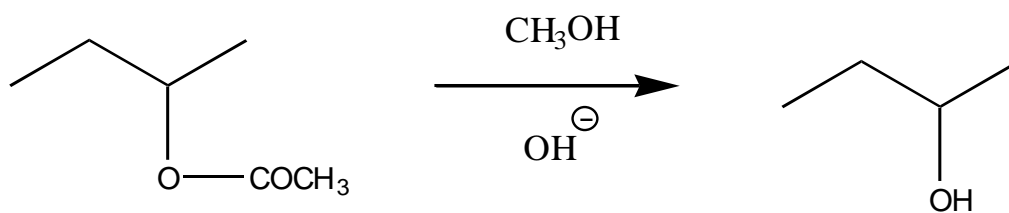
La modification chimique des polymères est une technique utilisée pour ajuster les propriétés des polymères afin de les rendre plus adaptés à des applications spécifiques. Elle consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

2- Principe:

La présence du monomère de l'alcool polyvinylique à l'état naturel est impossible en raison de l'équilibre céto-énolique qui a été modifié en faveur de l'aldéhyde :



Donc la synthèse du poly(alcool vinylique) se fera par alcoolyse basique du poly(acétate de vinyle). Le poly(acétate de vinyle) en solution dans le méthanol et en présence de potasse donne la réaction suivante :



3- Mode opératoire:

Produits utilisés : poly(acétate de vinyl), méthanol anhydre, KOH, méthanol.

- Dans un ballon comportant un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 10 g de poly(acétate de vinyl) et 250 ml de méthanol anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux à une température de 65°C. Lorsque le polymère est totalement dissout, on introduit 4 à 5 pastilles de potasse. On maintient le reflux 90 min. L'alcool polyvinylique est finalement récupéré, qui se précipite au fur et à mesure de sa formation.

- Le mélange réactionnel est refroidi et filtré. Le polymère obtenu est lavé avec du méthanol. On le redissout le polymère à chaud dans 37 ml d'eau. On le fait précipiter dans 700 à 800 ml d'acétone (non-solvant). Celui-ci est filtré et lavé à l'acétone et enfin séché à l'étuve.

4- Question :

- Donner le Mécanisme réactionnel
- La réaction de modification est elle totale ? justifier.
- Donner le spectre IR du poly(alcool vinylique) synthétisé et du poly(acétate de vinyle). Comparer les deux spectres .
- Donner quelques utilisations du PVA .

TP N°10 : FABRICATION DE FILMS BIODEGRADABLES (TYPE "PLASTIQUE") A PARTIR D'AMIDON DE MAÏS

1- Introduction :

L'utilisation d'un film biodégradable permettrait le remplacement définitif des sacs d'emballage plastique qui, rappelons le, ne sont pas recyclés et sont donc une source non négligeable de pollution. Nous proposons la synthèse d'un film biodégradable à base d'amidon et de glycérol.

L'amidon de maïs est une matière première extraite du maïs qui représente une solution alternative pour remplacer la matière plastique.

La glycérine est une molécule possédant trois groupements OH. La glycérine joue le rôle de plastifiant (lubrifiant).

2- Mode Opérateur

Produits utilisés : Amidon de maïs (2,5 g), Eau distillée (25 mL), Glycérol (2 mL), Acide chlorhydrique, 3 gouttes de colorant (rouge cochenille, bleu patenté ou de méthylène, rhodamine B ou colorant alimentaire), solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mole/L (3 mL)

✓ Introduire dans un bécher de 250 mL contenant un barreau magnétique : 2,5 g d'amidon de maïs, 2 mL de glycérol à 50 % en volume, 2 à 3 gouttes de colorant, 3 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/L et 25 mL d'eau distillée.

✓ Chauffer la solution sur plaque chauffante (réglée à 150 °C) pendant 15 minutes, de façon à ce que la solution ne soit pas à ébullition. Si l'agitation se fait mal, utiliser une baguette en verre. A la moitié du temps, ajouter 1 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mole/L.

✓ Neutraliser avec 2mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mole/L restant pour diminuer la viscosité du mélange.

✓ La solution visqueuse et colorée obtenue est alors verser sur du papier sulfurisé. Celle-ci doit être étalée, mais pas trop...

✓ Laisser sécher 5 minutes à l'air libre.

✓ Placer à l'étuve, à 90°C pendant environ 1 heure (50min).

✓ Laisser sécher à température ambiante environ une semaine, puis décoller le film délicatement afin de le retourner pour le sécher complètement.

3- Questions :

1- Que signifie le mot « biodégradable » ?

2- La glycérine est une molécule possédant trois groupements OH. Sa formule brute est $C_3H_8O_3$. Ecrivez sa formule développée et nommez là selon la nomenclature officielle.

3- Quel est le rôle de la glycérine ?

4- Quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ?

5- Quel est l'aspect du film biodégradable : avant et après séchage ?

TP N° 11 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE PAR DOSAGE DE GROUPEMENTS TERMINAUX :

1- Introduction :

Le dosage des groupements terminaux consiste en la détermination de la concentration des fonctions terminales acides à partir desquelles il est possible de calculer la masse molaire moyenne en nombre M_n du polymère. Cette méthode est applicable lorsque le polymère possède un (ou deux motifs) terminaux chimiques différents de celui des chaînes). Le dosage chimique permet de les isoler. Dans ce TP, le dosage des groupements terminaux est effectué par chlorométrie.

2- Mode opératoire :

Le dosage des groupements terminaux d'un polyester est réalisé avec une solution de potasse alcoolique à 0.39 g/l en présence de la phénolphthaleine comme indicateur coloré. On dissout 0.3 gr de l'échantillon du polymère (polyester) dans 40 ml d'acétone.

3- Question :

- 1- Calculer à chaque instant M_n en sachant que

$$M_n = \frac{n m R}{x}$$

Avec $R = 56.1 \text{ gr/mole}$ (masse molaire KOH)

$n = 2$ nombre de fonction

$m =$ masse de l'échantillon

$X =$ masse requise du KOH

2- Quelle sont les conditions limites pour appliquer cette méthode de calcul de masse ?

3- Donner d'autres méthodes de détermination de Mn.

TP N° 12 : SYNTHÈSE DE LA BAKELITE

1- Introduction:

En 1907 le chimiste américain d'origine belge Léo BEAKELAND (1863-1944) met au point la bakélite obtenue par condensation du phénol avec le formol, découverte qui va révolutionner l'industrie. Il peut être utilisé seul pour réaliser des pièces moulées (interrupteurs, boutons, prises de courant....) ou en imprégnation de supports (carton ou tissus bakélisés pour isolant, arbolite pour carrosseries de postes...). Le processus de polymérisation phénol- formol peut se dérouler en présence des catalyseurs acidiqes (HCl, H₂SO₄,...) ou alcalins (NH₃ , NaOH)

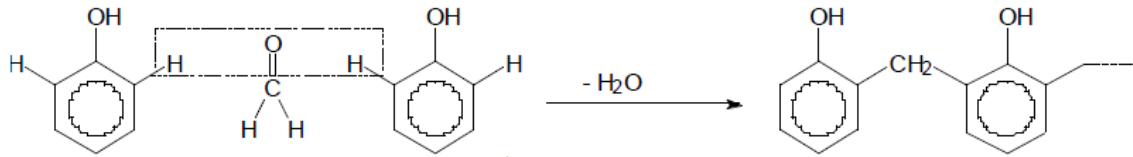
2- Mode opératoire :

Produits utilisés : Solution de formaldéhyde(Formol), HCl (ou H₂SO₄),
Phenol

- Dissoudre ~3 g de phenol dans ~10 ml de solution de formaldéhyde.
- Chauffer légèrement pour faciliter la dissolution.
- Dans un 2eme tube à essais déposer 20 gouttes de HCl (ou H₂SO₄) concentré.
- Ajouter l'acide au tube contenant le mélange réactionnel.
- Mélanger rapidement à l'aide de la baguette de verre sans percer le fond du tube.
- Enlever la baguette avant le commencement de la réaction
- La réaction se fait très rapidement avec un grand dégagement de chaleur.

- Si elle s'emballe, refroidir sous l'eau courante.

Équation:



3- Question:

- 1 - Quel est le rôle de l'acide chloridrique (ou acide sulfurique)?
- 2 - Donnez le mécanisme de la réaction
- 3 - Quel est le type de polymérisation.
- 4 - Donnez d'autres exemples de polymères synthétisés par cette méthode.

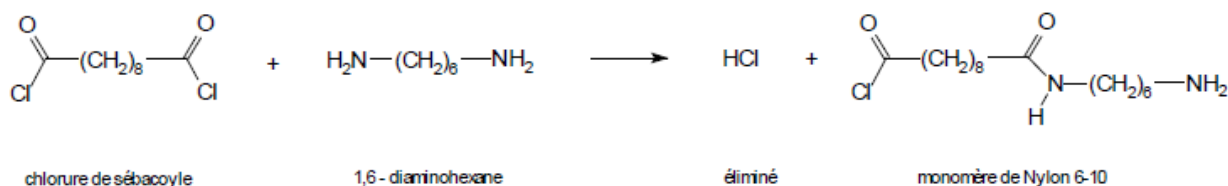
TP N° 13 : SYNTHÈSE DU NYLON 6-10.

1- Introduction :

Le Nylon 6-10 est un thermoplastique (ramolli à chaud/durci à froid) à usage multiple (ex.: textiles, récipients, etc.). Le nylon est un polyamide tout comme la soie naturelle.

2- Méthode utilisée :

La synthèse du Nylon 6-10 se fait par une réaction de *polycondensation* entre le 1,6 -diaminohexane (6 carbones) et le chlorure de sébacoyl (10 carbones).



3- Mode opératoire :

- **Produits utilisés:** chlorure de sébacoyl, 1,6 - diaminohexane., hydroxyde de sodium 5 %, trichloréthylène.

Sous chapelle avec lunettes et gants:

- Dans un bécher de 100 ml marqué A, verser :
 - 2,5 ml de chlorure de sébacoyl (cylindre gradué 5 ml).
 - 7,5 ml trichloréthylène (cylindre gradué 10 ml).
- Dans un bécher de 100 ml marqué B, peser :

- 1,12 g de 1,6-diaminohexane.(passer le flacon sous l'eau chaude et prélever avec une pipette plastique).

- Ajouter : 7,5 ml d'hydroxyde de sodium (cylindre gradué 10 ml).

- Verser très doucement (pour éviter le mélange) la solution B dans la solution A.

- Les deux liquides ne sont pas miscibles. Le Nylon se forme à l'interface des deux couches.

Tirer un fil avec des bruxelles, puis l'enrouler autour d'une baguette de verre.

- Laver le fil avec un mélange acétone/eau 1:1 (bêcher 50 ml).

Sécher entre deux feuilles de papier filtre.

4- Questions :

1 - Quel est l'aspect du produit obtenu.

1- Peser le polyamide et calculer le rendement

2- Décrire en détail le mécanisme réactionnel de l'expérience et

donner le rendement en polymère.

TP N° 14 : SYNTHÈSE DE GLYPTAL.

1- Introduction :

Le glyptal est une résine synthétique résultant de la réaction entre l'anhydride phtalique et le glycérol. Les résines glyptal sont utilisées dans diverses applications industrielles : Revêtements de surface , Composites , Adhésifs en raison de leur capacité à former des liaisons fortes ...

2- Mode opératoire :

Produits utilisés : Anhydride phtalique , Glycérol , Acétate de sodium anhydre

3- Préparation de Glyptal

- Dans un petit récipient, mettre 2 g d'anhydride phtalique en poudre.
- Ajouter 0.1 g d'acétate de sodium anhydre (catalyseur) dans le récipient.
- Ajouter 2 g de glycérol ($d=1.23$)
- Mélanger et chauffer doucement sur une plaque électrique;
- Chauffer jusqu'à ce que le liquide s'épaississe et bouillonne, en formant de grosses bulles (la réaction est rapide : quelques minutes).
- Laisser refroidir la résine formée.

4- Questions

- 1- Nommer la réaction entre le glycérol et l'anhydride phtalique
- 2- Quelle est le type de polymérisation ?
- 3- Ecrire la réaction de polymérisation
- 4- Quelle est le rôle d'acétate de sodium dans la polymérisation ?
- 5- Donner d'autres applications du glyptal

TP N° 15 : PREPARATION DU SLIME

1- Introduction :

Le Slime, une pâte gluante composée de polymères et de borax. Le comportement mécanique du Slime est particulièrement intéressant. Ce n'est pas un solide car il s'adapte à la forme du récipient dans lequel on le place. C'est donc un liquide très visqueux. Cependant, lorsqu'on tire dessus d'un coup sec il se coupe net car les liaisons hydrogène ne sont pas très fortes. Cependant, une fois cassé, on peut le reformer en un seul morceau car la cassure des liaisons hydrogènes est réversible. Le Slime est sûrement le genre de matière qui plaît le plus aux enfants (et les plus grands aussi !)

2- Mode opératoire :

- **Produits utilisés:** Solution de PVA (polyvinyle alcool), Solution de tétraborate de Sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

- Synthèse du Slime :

1. Préparation des solutions

Solution aqueuse d'alcool polyvinyle :

- Chauffer 100 mL d'eau à 80°C (ne pas porter l'eau à ébullition) dans un Erlenmeyer de 250 mL.

- Ajouter très lentement 4 g d'alcool polyvinylique (PVA) ($M > 100\,000$ g/mol) à l'eau chaude tout en agitant vigoureusement la solution. La solution doit être homogène (Cela dure environ 30 minutes).

- Une fois homogène, faites refroidir la solution à température ambiante (en s'aidant éventuellement d'un bain d'eau froide).

2- Solution de Tétraborate de sodium (appelé également borax) :

- Préparer environ 10 mL d'une solution aqueuse contenant 400 mg de borax par dissolution. La solution obtenue est une solution dite saturée, c'est-à-dire que l'on ne peut pas solubiliser davantage de ce solide dans l'eau. Elle est conservée dans ce bécher.

- Ajouter éventuellement un colorant alimentaire à la solution aqueuse de borax. Cela donnera de la couleur à votre Slime !

3- Préparation du Slime :

- Ajouter lentement la solution de borax à la solution aqueuse de PVA tout en agitant à l'aide d'une baguette en verre ou d'une spatule. Cela prend en masse : c'est le Slime® !

- Continuer à homogénéiser en tournant et en écrasant le gel contre les parois du bécher et mélanger vigoureusement jusqu'à obtention d'une pâte gluante mais non-collante.

- Sortir le Slime du bécher et le pétrir sur une table lisse et propre jusqu'à homogénéisation parfaite.

Remarques :

- Les proportions PVA/Borax sont très variables dans la littérature : de 4:1 jusque 30:1
- Il est important d'avoir un PVA avec une masse molaire supérieure à 80000 g/mol pour avoir un bon Slime®.

3- Question :

- 1- Donner l'équation de dissociation de tétraborate de sodium dans l'eau.
- 2- Expliquer le phénomène de réticulation.
- 3- Donner un schéma explicatif simple du phénomène de réticulation.

TP N° 16 : PREPARATION D'UN HYDROGEL

1- Introduction :

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels (3D) composé de chaînes de polymères hydrophiles, interconnectées entre elles par des nœuds de réticulation de nature chimique ou physique (Figure 1). Ils ne se dissolvent pas et capable de retenir de grandes quantités d'eau dans leur structure.

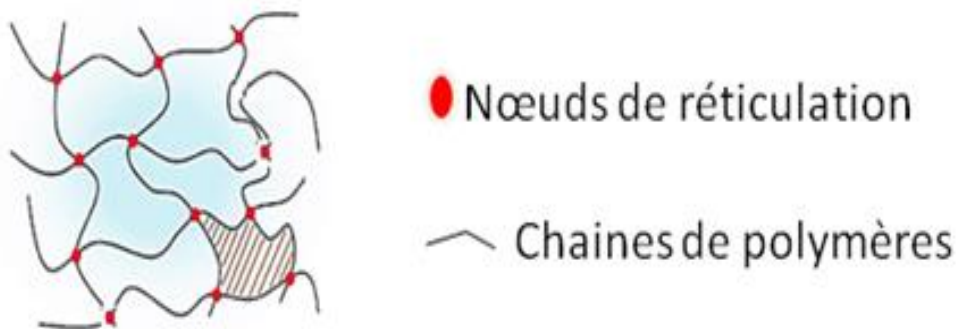


Figure1 : Représentative de l'hydrogel

Les applications courantes des hydrogels comprennent les pansements pour les plaies, les lentilles de contact, les systèmes de libération de médicaments, les implants biomédicaux, les matériaux pour l'encapsulation de cellules, les couches absorbantes et bien d'autres. Ils sont également utilisés dans des domaines tels que l'agriculture, l'industrie alimentaire et l'ingénierie des tissus.

2- Caractéristiques importantes des hydrogels :

- **Capacité de rétention d'eau** : L'eau doit constituer au moins 10% du poids total (ou du volume) pour qu'un matériau soit un hydrogel; lorsque la

teneur en eau dépasse 95 % du poids (ou volume) total, l'hydrogel est dit superabsorbant .

- **Structure poreuse** : Ils possèdent une structure poreuse qui permet le passage des molécules d'eau et d'autres substances dissoutes.

- **Biocompatibilité** : De nombreux hydrogels sont compatibles avec les tissus biologiques et peuvent être utilisés en contact avec le corps humain sans causer de réactions indésirables.

- **Réversibilité** : Certains hydrogels peuvent subir des changements réversibles de volume en réponse à des stimuli externes tels que la température, le pH ou la concentration ionique.

3- Le taux de gonflement des hydrogels

Le taux de gonflement des hydrogels est une mesure de la capacité d'absorption d'eau d'un hydrogel. Il est défini comme la quantité d'eau absorbée par l'hydrogel, exprimée en pourcentage de son poids initial, après immersion dans un solvant approprié.

Le taux de gonflement des hydrogels, à l'instant t , est défini par l'équation suivante :

$$Q (\%) = [(m_t - m_0)/m_0] \times 100 \quad , \quad \text{équation (1)}$$

Q : taux de gonflement des hydrogels

m_0 et m_t représentent respectivement les masses de l'hydrogel sec à $t=0$, et à l'instant t .

4- Préparation d'hydrogels à base d'acide acrylique:

La préparation d'hydrogels peut varier en fonction des matériaux utilisés et des propriétés désirées de l'hydrogel final.

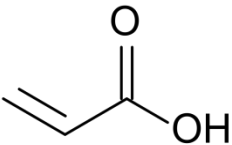
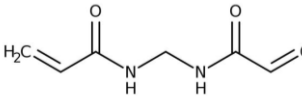
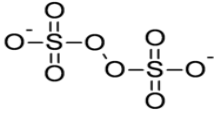
- Réactifs :

Acide acrylique, bisacrylamide, persulfate de potassium, H₂O

- Mode opératoire :

Dans ce TP, nous allons préparer un hydrogel à base d'acide acrylique. Dans un tube de polymérisation on introduit 1 gr d'acide acrylique et 10ml H₂O et 1% de persulfate de potassium comme amorceur et N,N-méthylène-bis-acrylamide comme agent réticulant. La réaction de polymérisation radicalaire est effectuée sous atmosphère inerte, à une température de 70° à 75°C durant 6 heures. L'hydrogel est récupéré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer toute trace d'amorceur. On met l'hydrogel sur un verre de montre et on le sèche à 40 °C dans une étuve jusqu'à la masse constante.

Remarque : Par le même procédé on peut obtenir des copolymères hydrogels à différentes compositions en co-monomère.

Acide acrylique	N,N-méthylène-bis-acrylamide	Persulfate de potassium
		$2 K^+$ 

5- Questions :

- 1- Donner les différents types des hydrogels.
- 2- Quel est le rendement de la réaction.
- 3- Vérifier l'état de gonflement de l'hydrogel synthétisé.
- 4- Déterminer le taux de gonflement au cours du temps
- 5- Tracer le graphe le taux de gonflement en fonction du temps
- 6- Déduire la quantité absorbée maximale par l'hydrogel.

TP N° 17 : EXTRACTION DE LA CHITOSANE

1- Introduction :

L'extraction de la chitosane est un processus chimique qui commence généralement avec de la chitine, un polysaccharide naturel que l'on trouve dans les exosquelettes des crustacés, les insectes et les parois cellulaires des champignons. La chitine est un matériau dur et résistant, alors que la chitosane, qui en est dérivée, est un biopolymère plus doux et polyvalent utilisé dans de nombreux domaines comme la biomédecine, l'agriculture, et les industries alimentaires. La chitosane a de nombreuses applications : Industrie alimentaire (Comme agent de conservation ou additif) , Biomédecine (Pour les pansements, les agents hémostatiques, ou les systèmes de livraison de médicaments), Agriculture (Pour le traitement des semences ou comme stimulateur de croissance)....

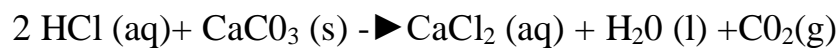
2- Mode opératoire :

Nous avons choisi les carapaces de crevettes comme matière première, pour obtenir le chitosane nécessaire à notre bioplastique. Les carapaces de crevettes sont une matière première renouvelable issue de la mer. L'extraction du chitosane utilise donc la chimie bleue. Le chitosane est obtenu à partir de la chitine.

La chitine est considérée comme le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est surtout extraite des carapaces des crustacés car elle représente 20-30% de leur poids sec. Le chitosane, contrairement à la chitine, n'est pas abondant dans la nature. Il faut 10 à 25 kg de carapaces pour fabriquer 1 kg de chitosane. Il est obtenu selon le procédé de déacétylation de la chitine.

Pour notre expérience, nous avons extrait le chitosane à partir d'exosquelettes de crevettes. Nous nous sommes procuré 350 g de crevettes cuites calibre 80/120. Après lavage, séchage et broyage des exosquelettes, nous avons récupéré 38g de poudre contenant de la chitine, du carbonate de calcium, des protéines et de pigments. Pour obtenir le chitosane à partir de la chitine, plusieurs étapes sont nécessaires:

Déminéralisation (24h) : cette étape consiste à éliminer le carbonate de calcium (CaCO₃).



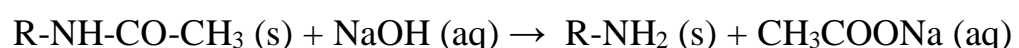
Lors de cette étape, une grande quantité de mousse est produite durant la déminéralisation résultant du dégagement du gaz carbonique.

- Neutralisation : cette étape est importante, car l'acide résiduel dans la matrice sèche sera concentré et pourrait endommager la chitine.

- Déprotéinisation (36h) : cette étape consiste à solubiliser les protéines présentes dans la matrice sèche dans une solution aqueuse, puis à rincer.

- Décoloration (2h) : pour éliminer les pigments présents.

- Déacétylation (2h) : consiste à éliminer une partie des groupements acétyle de la chitine avec l'hydroxyde de sodium NaOH



Chitine

Chitosane + acétate de sodium

- Neutralisation : une fois que le degré de déacétylation de la chitine atteint approximativement 60 à 70%, on parle alors de chitosane.

Nous avons obtenu 3g de chitosane à partir des 38 g de masse sèche, soit un rendement de 8%

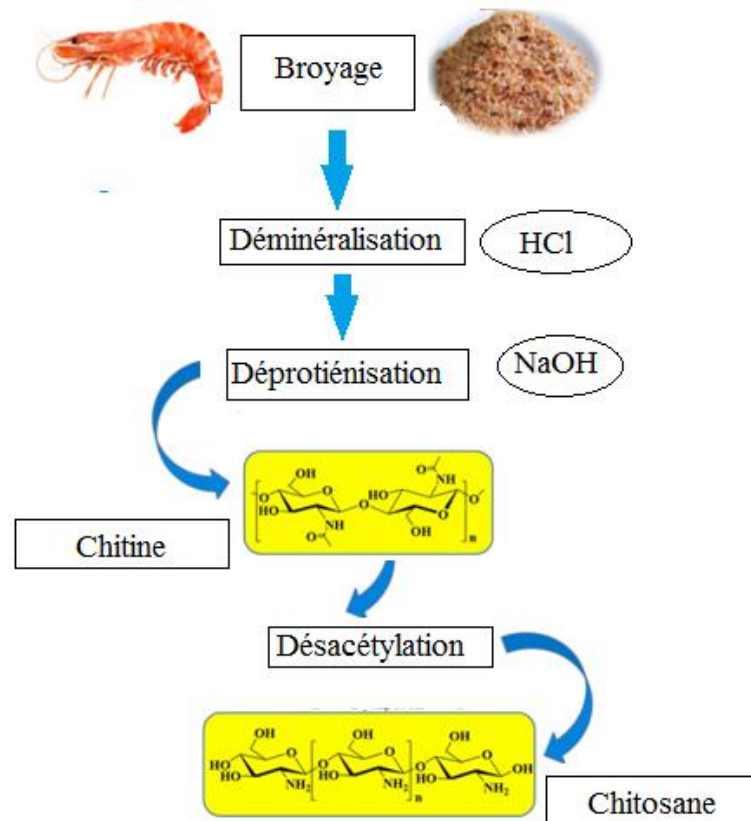


Figure 1 : Les étapes de l'extraction de chitine et chitosane

TP N° 18 : PREPARATION DE TRIACETATE DE CELLULOSE A PARTIR DU COTON

1- Introduction :

La cellulose est un polymère organique naturel , le principal constituant des parois cellulaires des plantes. Elle est composée de chaînes linéaires de molécules de glucose reliées par des liaisons glycosidiques. Cette structure unique confère à la cellulose ses propriétés distinctives, notamment sa résistance mécanique et sa rigidité, qui en font un matériau de construction essentiel dans le règne végétal.

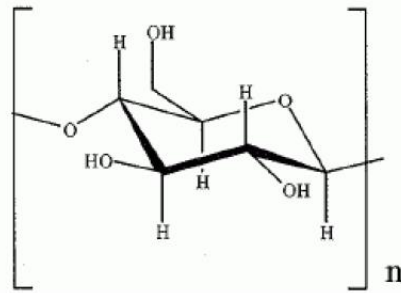
La cellulose peut être modifiée chimiquement pour créer une variété de produits. L'acétylation peut la transformer en acétate de cellulose, utilisé dans des applications telles que les filtres à cigarettes, les films plastiques, et les fibres textiles.

2- Principe général :

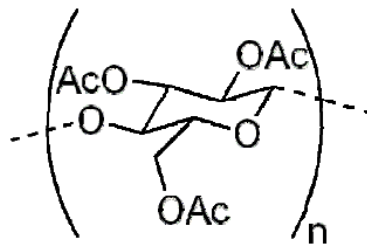
Le triacétate de cellulose est un polymère dérivé de la cellulose, où la majorité des groupes hydroxyles (OH) de la cellulose ont été transformés en groupes acétyle (COCH₃). La cellulose, trouvée en grande quantité dans des matériaux comme le coton, est une source principale pour la préparation du triacétate de cellulose.

Voici les deux formules principales :

La cellulose est un polymère, sa formule consiste donc en un motif se répétant n fois :



Le triacétate de cellulose , même principe :



3- Mode opératoire :

- **Préparation de la cellulose:** Nettoyez le coton pour enlever les impuretés et séchez-le complètement. Cela peut impliquer un nettoyage avec de l'alcool ou de l'eau distillée, suivi d'un séchage à l'air ou au four.

- Acétylation de la cellulose:

- ✓ Dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'un thermomètre, introduire 2,5 g de coton (cellulose) mis en petites boules. Ajouter 12 ml d'acide éthanoïque pur et deux gouttes d'acide sulfurique concentré.

✓ Adapter un montage à reflux autour du ballon chauffé doucement en veillant à ce que la température du milieu se situe entre 60°C et 70 °C pendant 30 min.

✓ Refroidir avec de l'eau froide.

✓ Préparer 12 ml d'anhydride éthanoïque. Introduire par le haut du réfrigérant l'anhydride éthanoïque par petite quantité.

✓ Chauffer de nouveau le milieu réactionnel entre 60 et 70 °C jusqu'à ce que tout le coton ait disparu (environ 10 min).

✓ Dégager le bain marie et ajouter par le haut du réfrigérant 5 ml d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 20 % en volume (solution prête à l'emploi). Chauffer à nouveau le milieu entre 60 et 70 °C pendant 10 min.

✓ Laisser refroidir et verser le contenu du ballon dans un bécher de 400 ml .

✓ Ajouter lentement, en agitant constamment 50 ml d'eau chaude.

Le triacétate de cellulose précipite.

- Purification du produit:

✓ Après refroidissement complet ; filtrez le précipité pour obtenir le triacétate de cellulose.

✓ Laver plusieurs fois avec de l'eau ou de l'alcool pour enlever les impuretés restantes et les traces d'acide.

✓ Laver le solide avec 100 ml d'eau très froide. Relever le pH en début et fin de lavage et consigner vos observations dans la fiche questionnaire.

✓ Déterminer la masse du produit obtenu .

- Séchage:

- ✓ Séchez le triacétate de cellulose filtré dans un four à 60 °C jusqu'à ce qu'il soit complètement sec.
- ✓ Peser le produit sec.

4- Questions :

- 1- Nommer la réaction chimique permettant d'obtenir l'acétate de cellulose ?
- 2- Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans la synthèse de l'acétate de cellulose
- 3- Après ajout de 50 ml d'eau le triacétate de cellulose précipite. Expliquer pourquoi.
- 4- Calculer le rendement de la préparation. Commenter la valeur du rendement.
- 5- Donner le spectre IR de la cellulose et de l'acétate de cellulose. Comparer les deux spectres.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce polycopié de travaux pratiques en chimie des polymères constitue un support pédagogique complet visant à initier et à approfondir les connaissances des étudiants dans le domaine des macromolécules, en combinant les aspects théoriques fondamentaux et les approches expérimentales.

Les travaux pratiques proposés couvrent un large spectre de techniques en chimie des polymères, allant des polymérisations radicalaires, ioniques et en émulsion, jusqu'à la synthèse de polymères biodégradables et de matériaux fonctionnels tels que les hydrogels. Par ailleurs, l'accent est mis sur les méthodes de caractérisation, notamment la détermination de la masse molaire, l'analyse spectroscopique et les mesures physico-chimiques, permettant ainsi de relier la structure des polymères à leurs propriétés.

Ce polycopié met également en évidence l'importance croissante des polymères dans des domaines variés tels que l'environnement, la biomédecine et les matériaux avancés, en particulier à travers des exemples concrets comme les bioplastiques, le poly(acide lactique) et les hydrogels.

Enfin, l'ensemble des manipulations proposées vise à développer chez l'étudiant des compétences pratiques, analytiques et méthodologiques, indispensables pour une formation solide en chimie des matériaux. Ce travail constitue ainsi une base essentielle pour aborder des recherches plus avancées dans le domaine des polymères et de leurs applications innovantes.

Références bibliographiques :

- Matériaux Polymères- Architecture macromoléculaire. Thierry HAMAIDE , 2016.
- Polymères, synthèse macromoléculaire « Tome 1 », Mohamed MEDKOUR, office des publications universitaires,1982 .
- Approche de la chimie macromoléculaire par des lycéens de 1ere scientifique. *L'actualité chimique* , LARQUE AM, MAIRE C, BELISSENT H, GALIN M, GALIN JC (1988) ; 187-193.
- Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire : Thierry HAMAIDE , Michel BARTHOLIN,1999.
- Chimie et physico-chimie des polymères, Michel FONTANILLE, Yves GNANOU, 2002.
- Synthesis and Characterization of Cationic Poly(N-[3-Hexyldimethyl-Aminopropyl] Methacrylamide Bromide) Water-Soluble Polymer. *Materials Science and Applied Chemistry*. Wahiba CHAIBI , Asma ZIANE, Zouaoui BENZEHAIM, Lamia BENNABI, Kaddour GUEMRA, 33, 1, 40–44, June 2016.
- Etude de l'auto-organisation de copolymères amphiphiles. Synthèse contrôlée et caractérisation en solution, Thèse de doctorat, Wahiba CHAIBI . Faculté des sciences, Université Djillali LAIBES, SIDI BEL ABBES ,2017.
- Magiter LEBIG Mohammed Oussama. Faculté des sciences, Université Djillali LAIBES, SIDI BEL ABBES, 2010.

- Chimie macromoléculaire, travaux pratiques, PRISSIAYNYI V., institut national des hydrocarbures et de la chimie, Boumerdes, 1977