

TABLE DES MATIÈRES

Préface	9
Avant-propos	11
Entrée en matière	15
1 Une petite expérience riche de sens	15
2 La « guerre des micelles » et ses conséquences heureuses	16
3 L'essor du matériau polymère	17
4 Les matériaux polymères aujourd'hui	18
5 Les polymères en quelques chiffres	18
6 De la macromolécule au matériau polymère	20
7 La suite de l'histoire	20
 PREMIÈRE PARTIE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES	 23
Chapitre 1 LES VOIES CLASSIQUES DE LA SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE	24
1.1 La polymérisation par étapes	24
1.1.1 Généralités	24
1.1.2 Synthèse de polymères linéaires	26
1.1.3 Synthèse de réseaux tridimensionnels	30
1.2 Caractères généraux de la polymérisation en chaîne	34
1.2.1 Nature des monomères	34
1.2.2 Aspects thermodynamiques de la polymérisabilité	34
1.2.3 Phases d'une polymérisation en chaîne	39
1.2.4 Les différents types de polymérisation en chaîne	40
1.3 Caractéristiques de la polymérisation radicalaire	41
1.3.1 Réactions d'amorçage	41
1.3.2 Réactions de terminaison	42
1.3.3 Réactions de transfert	45
1.3.4 Particularité de la polymérisation radicalaire	47
1.3.5 Techniques de polymérisation radicalaire	47
1.4 Caractéristiques de la polymérisation anionique	51
1.4.1 Réactions d'amorçage	51
1.4.2 Particularités de la polymérisation anionique	51
1.4.3 Notion de polymère « vivant »	52
1.5 Caractéristiques de la polymérisation cationique	55
1.5.1 Réactions d'amorçage	55
1.5.2 Réactions de terminaison et de transfert	55
1.5.3 Particularités de la polymérisation cationique des éthers cycliques	57

1.6	Caractéristiques de la polymérisation par complexe de coordination	58
1.6.1	Tacticité d'un polymère vinylique	58
1.6.2	Utilisation de complexes de métaux de transition	59
1.6.3	Synthèse du polyéthylène par complexe de coordination	61
1.7	Conclusions	61
Chapitre 2 RÉACTIONS DE COPOLYMÉRISATION, DE GREFFAGE ET DE RÉTICULATION		63
2.1	Les différents types de copolymères	63
2.2	Copolymères issus d'une polymérisation par étapes	65
2.2.1	Réactions A-A + B-B	65
2.2.2	Réactions A-A + B-B + B'-B	65
2.2.3	Réactions A-A + B-B + C-C	67
2.3	Copolymères issus de la polymérisation en chaîne	68
2.3.1	Généralités	68
2.3.2	Réactivité des monomères	68
2.3.3	Composition du copolymère	69
2.3.4	Formation de réseaux par copolymérisation en chaîne	73
2.4	Synthèse de copolymères à blocs	73
2.4.1	La polymérisation anionique « vivante » en plusieurs étapes	74
2.4.2	L'emploi de prépolymères à terminaison(s) réactive(s)	76
2.5	Réactions de greffage	77
2.5.1	Réaction entre un polymère (A) _n et un monomère G	77
2.5.2	Réaction entre un polymère (A) _n et un polymère « vivant » (G) _{p-1} G*	78
2.5.3	Réaction entre un macromonomère (G) _n et un monomère A	78
2.6	Réactions de réticulation	78
2.6.1	Généralités	78
2.6.2	Vulcanisation des élastomères	80
2.6.3	Réticulation sous rayonnement	82
2.6.4	Réticulation des polyesters insaturés	82
2.7	Conclusions	83
Chapitre 3 CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES		85
3.1	Caractérisation des masses molaires et de leur distribution	85
3.1.1	Définition des masses molaires moyennes en nombre et en masse, et de l'indice de polymolécularité	86
3.1.2	Principe de la chromatographie par exclusion stérique	87
3.1.3	Influence du mode de polymérisation sur l'indice de polymolécularité	89
3.2	Études structurales par résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution	94
3.2.1	Rappels de quelques principes fondamentaux de la RMN	94
3.2.2	Mise en évidence d'enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue	97
3.2.3	Mise en évidence de ramifications	97
3.2.4	Étude des isoméries géométriques des polymères diéniques	97
3.2.5	Caractérisation de la tacticité	98
3.2.6	Distribution des motifs au sein des copolymères	103

3.2.7	Caractérisation de macromonomères et de prépolymères à terminaisons réactives	105
3.2.8	Conclusions sur la RMN	107
3.3	Conclusions	107
	Bibliographie	108
Chapitre 4 APERÇU SUR LES MÉTHODES AVANCÉES DE SYNTHÈSE		
	MACROMOLÉCULAIRE	109
4.1	La polymérisation radicalaire contrôlée	109
4.1.1	Méthode des radicaux nitroxyle	110
4.1.2	Méthode RAFT	112
4.1.3	Méthode ATRP	112
4.1.4	Tests du caractère contrôlé de la polymérisation	114
4.1.5	Avantages et limites actuelles de la polymérisation radicalaire contrôlée	114
4.1.6	Application de la polymérisation radicalaire contrôlée à la synthèse de copolymères	115
4.2	Synthèse d'architectures polymères complexes	116
4.2.1	Macrocycles	117
4.2.2	Polymères en étoile	119
4.2.3	Dendrimères et polymères hyper-ramifiés	124
4.2.4	Hybrides organique-inorganique	126
4.3	Conclusions	131
	Bibliographie	131
DEUXIÈME PARTIE PROPRIÉTÉS STATIQUES		
	ET DYNAMIQUES DES POLYMÈRES	133
Chapitre 5 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES		
	D'UNE MACROMOLÉCULE ISOLÉE	134
5.1	Statistique conformationnelle des chaînes polymères linéaires isolées	135
5.1.1	Chaîne à articulations libres	135
5.1.2	Chaîne à rotations internes libres	136
5.1.3	Chaîne à rotations internes gênées symétriques	137
5.1.4	Chaîne équivalente de Kuhn	138
5.2	Calculs d'énergie conformationnelle et simulations numériques	139
5.2.1	Énergie conformationnelle des molécules modèles	139
5.2.2	Les cartes d'énergie conformationnelle	141
5.2.3	Étude expérimentale des conformations par RMN	144
5.3	Propriétés globales d'une macromolécule isolée	146
5.3.1	Isomères de rotation, poids statistiques, calcul de $\langle R^2 \rangle$	147
5.3.2	Construction d'une chaîne isolée par la méthode de Monte-Carlo	147
5.4	Dynamique locale des chaînes	148
5.4.1	Sauts conformationnels dans les alcanes linéaires et les chaînes aliphatiques	148
5.4.2	Dynamique moléculaire des chaînes isolées	150
5.4.3	La technique de cinématique coopérative	153

5.5	Conclusions	154
	Bibliographie	154
Chapitre 6 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES		
	D'UNE MACROMOLÉCULE DANS UN SOLVANT	157
6.1	Une description thermodynamique	157
6.1.1	Énergie libre de mélange	158
6.1.2	Potentiels chimiques et équilibres de phases	162
6.2	Mesures de pression osmotique	170
6.2.1	Principe des mesures osmotiques	170
6.2.2	Application aux polymères	171
6.3	Apport des techniques d'interaction rayonnement-matière	172
6.3.1	Généralités sur les phénomènes de diffusion Rayleigh	173
6.3.2	Diffusion par une solution de polymère	174
6.3.3	Vérification expérimentale de la condition de Guinier	175
6.3.4	Diagramme de Zimm	176
6.3.5	Relation entre la qualité du solvant et le rayon de giration de la pelote	176
6.3.6	Cas des systèmes polymoléculaires	178
6.4	Propriétés dynamiques d'une macromolécule dans un solvant	178
6.4.1	La modélisation moléculaire des chaînes en solution	179
6.4.2	Étude expérimentale par relaxation du carbone 13 en RMN ..	181
6.4.3	Viscosité et comportement global d'une macromolécule en solution	182
6.4.4	La détection viscosimétrique en chromatographie d'exclusion stérique	187
6.5	Conclusions	189
	Bibliographie	189
Chapitre 7 LA MACROMOLÉCULE DANS LA MASSE DU POLYMÈRE AMORPHE		
7.1	Introduction : les différents états du polymère en masse	191
7.2	Conformations de la chaîne polymère dans la masse du polymère amorphe	192
7.2.1	Observation des dimensions non perturbées par diffusion des neutrons	193
7.2.2	Modélisation moléculaire par la méthode de la cellule amorphe	193
7.3	Dynamique moléculaire des chaînes amorphes à $T > T_g$	195
7.3.1	Modélisation dynamique	196
7.3.2	Étude de la dynamique locale par relaxation magnétique nucléaire	197
7.4	La transition vitreuse	197
7.4.1	Mise en évidence à partir de la variation du volume massique en fonction de la température	197
7.4.2	Mise en évidence par analyse enthalpique différentielle	198
7.5	Expression mécanique de la transition vitreuse	198
7.5.1	Introduction aux essais mécaniques	199
7.5.2	Sensibilité des grandeurs mécaniques à la transition vitreuse	203

7.6	Origine moléculaire de la transition vitreuse	205
7.6.1	Les mouvements coopératifs des liaisons de la chaîne principale	206
7.6.2	Équivalence temps-température	207
7.7	Aperçu des théories de la transition vitreuse	210
7.7.1	Théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio	210
7.7.2	Théorie du volume libre dynamique	212
7.8	Influence de la structure chimique du polymère sur la température de transition vitreuse	217
7.9	Transition vitreuse des mélanges polymère-plastifiant	220
7.9.1	Les mélanges polymère-plastifiant	220
7.9.2	Influence de la teneur en plastifiant sur la valeur de T_g	221
7.10	Transition vitreuse des mélanges de polymères	221
7.10.1	Les mélanges de polymères	222
7.10.2	Influence de la composition sur les valeurs de T_{gAB} des mélanges miscibles	224
7.11	Transition vitreuse des copolymères	226
7.11.1	État morphologique des copolymères	226
7.11.2	Nombre de températures de transition vitreuse	227
7.12	Conclusions	228
	Bibliographie	228
Chapitre 8 LES RELAXATIONS SECONDAIRES DES POLYMÈRES AMORPHES		231
8.1	Mise en évidence des relaxations secondaires	231
8.1.1	L'analyse mécanique dynamique	231
8.1.2	Analyse diélectrique dynamique	234
8.1.3	La carte de relaxation	236
8.2	Identification des mouvements responsables des relaxations secondaires	236
8.2.1	RMN du carbone 13 haute résolution dans les solides	237
8.2.2	RMN du deutérium sur des composés sélectivement deutérés	242
8.2.3	Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques	243
8.3	Coopérativité des mouvements associés aux relaxations secondaires	247
8.3.1	Approche de Starkweather	247
8.3.2	Exemple des résines époxy-amine	248
8.4	Nature de la coopérativité	253
8.4.1	Coopérativité intramoléculaire	253
8.4.2	Coopérativité intermoléculaire	255
8.4.3	Exemple du poly(carbonate de bisphénol-A)	255
8.5	Conclusions	259
	Bibliographie	260
Chapitre 9 LES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS		263
9.1	Mise en évidence expérimentale de la semi-cristallinité	263
9.1.1	Diffraction des rayons X	264
9.1.2	Analyse enthalpique différentielle	266

9.2	Aptitude des polymères à cristalliser	269
9.2.1	Cas des matériaux isotropes	269
9.2.2	Cristallisation par étirage	270
9.3	Structure cristalline des polymères en masse	271
9.3.1	Conformation des chaînes au sein de la maille élémentaire ...	271
9.3.2	La lamelle cristalline	281
9.3.3	Le sphérolite	282
9.4	Température de fusion des domaines cristallins	284
9.4.1	Fusion d'un cristal de taille infinie	284
9.4.2	Fusion d'une lamelle cristalline de taille finie	285
9.4.3	Observation de fusions multiples	287
9.4.4	Influence des extrémités de chaîne et des ramifications sur la température de fusion	289
9.4.5	Influence de la structure chimique du polymère sur la température de fusion	292
9.5	Transition vitreuse des polymères semi-cristallins	293
9.5.1	Aspects macroscopiques	293
9.5.2	Aspects moléculaires : apports de la RMN dans les solides ...	294
9.5.3	Relation entre T_f et T_g	295
9.6	Conclusions	296
	Bibliographie	297
Chapitre 10 ENCHEVÊTREMENTS DANS LES POLYMÈRES		
	EN MASSE NON RÉTICULÉS	299
10.1	Introduction à la notion d'enchevêtrement	299
10.2	Détermination expérimentale de M_e	302
10.2.1	Détermination de M_e à partir du module au plateau caoutchoutique	302
10.2.2	Détermination de M_e à partir de la viscosité dans la zone d'écoulement	304
10.3	Aperçus théoriques sur la dynamique des chaînes macromoléculaires au-dessus de T_g	309
10.3.1	Modèle de Rouse	309
10.3.2	Modèle de reptation	312
10.4	Relations entre les enchevêtrements et la structure chimique	315
10.4.1	Valeurs de la masse molaire entre enchevêtrements	315
10.4.2	Densité d'enchevêtrements	315
10.4.3	Nombre de liaisons entre enchevêtrements	316
10.4.4	Nombre de liaisons équivalentes entre enchevêtrements	317
10.4.5	Cas des copolymères statistiques	317
10.5	Conclusions	319
	Bibliographie	321
Annexe A SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX ACRONYMES UTILISÉS		
Annexe B SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS		
Index		