

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Préface</b>	9
<b>Avant-propos</b>	11
<b>Entrée en matière</b>	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
<b>PREMIÈRE PARTIE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES</b>	23
<b>Chapitre 1 LES VOIES CLASSIQUES DE LA SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE</b>	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
<b>Chapitre 2 RÉACTIONS DE COPOLYMÉRISATION, DE GREFFAGE ET DE RÉTICULATION</b>		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) <sub>n</sub> et un monomère G	77
2.5.2	Réaction entre un polymère (A) <sub>n</sub> et un polymère « vivant » (G) <sub>p-1</sub> G*	78
2.5.3	Réaction entre un macromonomère (G) <sub>n</sub> 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
<b>Chapitre 3 CARACTÉRISATION DES MACROMOLÉCULES</b>		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
<b>Chapitre 4 APERÇU SUR LES MÉTHODES AVANCÉES DE SYNTHÈSE</b>		
	<b>MACROMOLÉCULAIRE .....</b>	<b>109</b>
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
<b>DEUXIÈME PARTIE PROPRIÉTÉS STATIQUES</b>		
	<b>ET DYNAMIQUES DES POLYMÈRES</b>	<b>133</b>
<b>Chapitre 5 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES</b>		
	<b>D'UNE MACROMOLÉCULE ISOLÉE .....</b>	<b>134</b>
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
<b>Chapitre 6 PROPRIÉTÉS STATIQUES ET DYNAMIQUES</b>		
	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
<b>Chapitre 7 LA MACROMOLÉCULE DANS LA MASSE DU POLYMÈRE AMORPHE</b>		
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
<b>Chapitre 8 LES RELAXATIONS SECONDAIRES DES POLYMÈRES AMORPHES</b>		<b>231</b>
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
<b>Chapitre 9 LES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS</b>		<b>263</b>
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
<b>Chapitre 10 ENCHEVÊTREMENTS DANS LES POLYMÈRES</b>		
	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
<b>Annexe A SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX ACRONYMES UTILISÉS .....</b>		
<b>Annexe B SIGNIFICATION DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS .....</b>		
<b>Index .....</b>		