

CHIMIE ET PHYSICOCHEMIE DES POLYMERES

M2 « Pharmacotechnie et biopharmacie »

Florence Agnely
Université Paris-Saclay
UMR CNRS 8612 Institut Galien Paris-Saclay
Faculté de Pharmacie
17 avenue des Sciences
91400 Orsay
florence.agnely@universite-paris-saclay.fr

université
PARIS-SACLAY

FACULTÉ DE
PHARMACIE

PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Quelques généralités sur la formulation en pharmacie et les polymères

Chapitre 2 : La polymérisation par étape ou polycondensation

Chapitre 3 : Les polymérisations en chaîne

Chapitre 4 : Les polymères en solution : approche thermodynamique

Chapitre 5 : Les polymères en solution diluée

Chapitre 6 : Les polymères en solution semi-diluée

Chapitre 7 : Détermination des masses molaires moyennes

Chapitre 8 : Les gels macromoléculaires

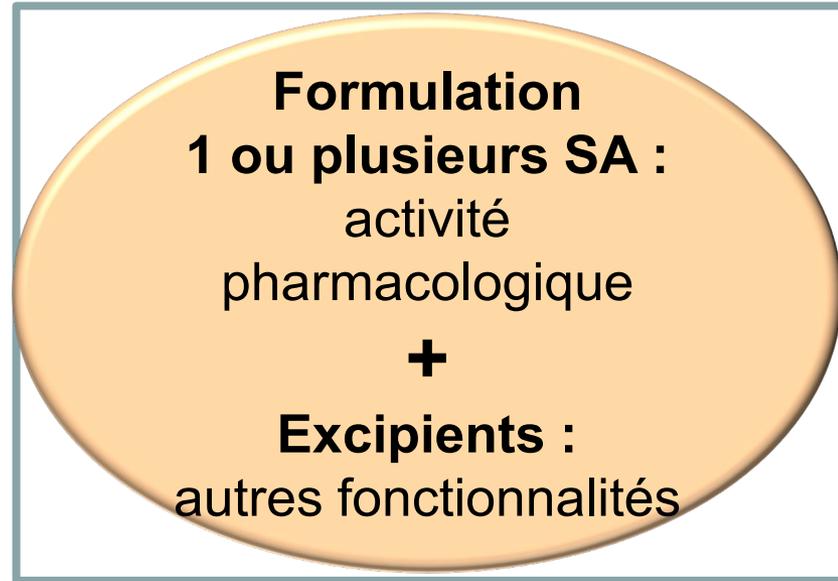
Chapitre 9 : Les propriétés thermiques et mécaniques des polymères

Chapitre 10 : Les polymères associatifs

Chapitre 1
Quelques généralités sur
la formulation en pharmacie
et les polymères

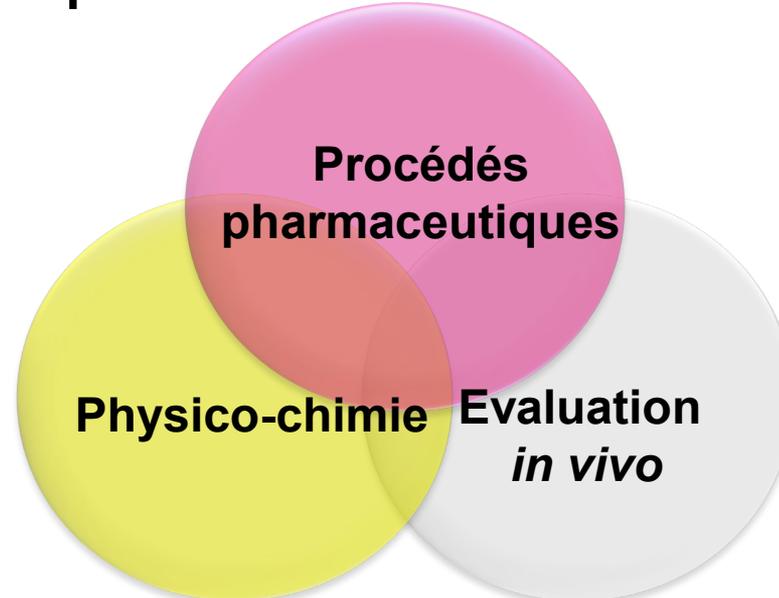
I. La formulation et les polymères dans le domaine pharmaceutique

➤ Médicament :



**Conditionnement
primaire**

➤ Pharmacie galénique : Pharmacotechnie + Biopharmacie



Devenir *in vivo* de la forme pharmaceutique



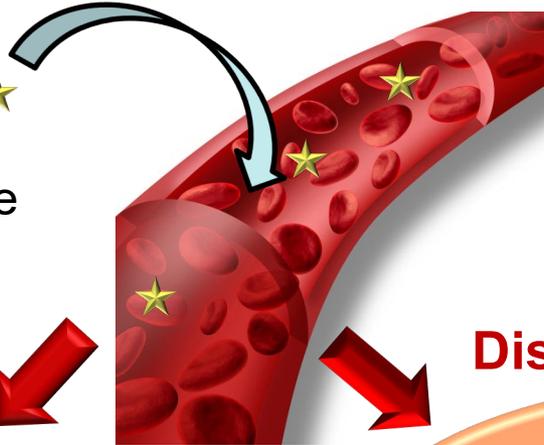
Forme pharmaceutique

Libération, Dissolution

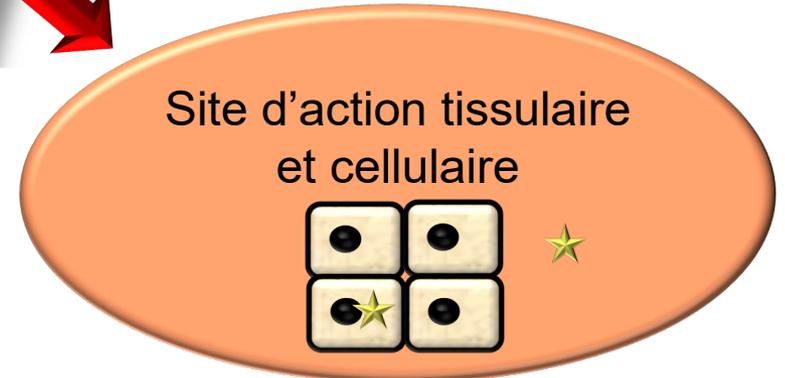


Molécule active

Absorption



Distribution



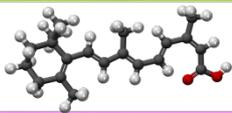
Métabolisme et élimination

Cahier des charges d'une formulation pharmaceutique



Contraintes liées à la voie d'administration

Exemple :
forme injectable en I.V. :
Stérilité
Seringabilité
Taille de particules $< \mu\text{m}$



Contraintes liées à la substance active

Propriétés physicochimiques
(solubilité, partage, stabilité chimique et physique...)
Dose



Fabrication à grande échelle
robuste et économique



Respect de la réglementation



Conservation maximale
(stabilité)



Facilité d'administration

Efficacité thérapeutique

Innocuité ou Rapport
bénéfice/risque +++

Amélioration de la
qualité de vie du
patient

Les polymères dans le domaine pharmaceutique

Polymères : famille d'excipients majeurs pour l'industrie pharmaceutique

Table 1

Common polymers used in pharmaceutical technology (Jones, 2004; Maderuelo, et al., 2011).

Vinyl polymers	Cellulose ethers	Other polysaccharides	Miscellaneous		
Polymethacrylates, poly(acrylic acids), poly(vinyl alcohol), poly(<i>N</i> -vinyl pyrrolidone) (PVP)	Methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), hydroxypropylcellulose (HPC), HPMC acetate-succinate, carboxymethylcellulose	Chitosan, carrageenan, xanthan gum, alginic acid, tragacanth, acacia gum	Poly(lactide), poly(lactide-co-glycolide), poly(ϵ -caprolactone)	PEG	Silicone
Primary applications					
Film coating, binders, viscosity modifiers, solubilizers, controlled release	Film coating, binders, films, controlled release, microencapsulation, solubilizers, stabilizers, thickeners	Immediate and controlled release, thickeners, peptide delivery, microencapsulation, permeation enhancer	Controlled release	Controlled release, thickeners, binders	Immediate and controlled release
Common dosage forms					
Oral solid, parenteral, topical	Oral solids, topical, injectables, ophthalmic, disperse systems, wound dressings	Oral solids, injectables, topical	Injectables, vaccines, implants	Oral solids, liquids, semi-solids	Medical devices, implants

Pas une industrie de l'excipient pharmaceutique :

Les producteurs d'excipients travaillent dans d'autres secteurs (agroalimentaire, cosmétique...)

Aspects réglementaires et conséquences en formulation



Matières Premières à Usage Pharmaceutique

Même réglementation

ICH Q8 R2 (développement pharmaceutique)

PBF production



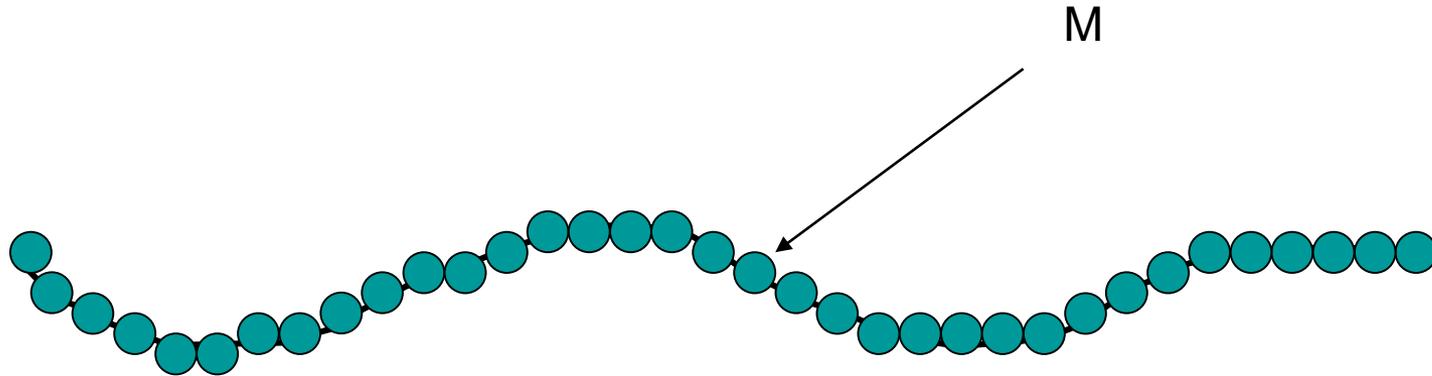
**Si nouvel excipient dans une demande d'AMM :
dossier équivalent à celui versé pour une nouvelle SA**

☞ **Les industriels préfèrent utiliser des polymères déjà décrits dans une Pharmacopée.**

☞ **Nombre assez restreint de polymères différents et de grades pharmaceutiques**



II. Quelques définitions



Macromolécule ou polymère : $-(M)_n-$

M : motif monomère

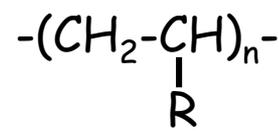
n : degré de polymérisation ou DP

Homopolymère : un seul type de motif monomère

Copolymère : plusieurs types de monomères

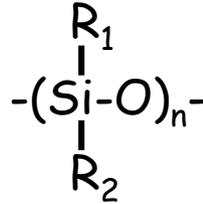
III. Exemples de polymères

Polymères vinyliques



R : H, Cl, OH, COOH, C₆H₅ ...

Silicones



Polymères naturels

Polysaccharides : cellulose, alginates, amidon, guar, xanthane...

Protéines

Polymères naturels modifiés

Carboxyméthylcellulose, hydroxypropylcellulose

PEG ou POE (poly(éthylène glycol) ou poly(oxyéthylène))

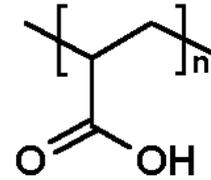
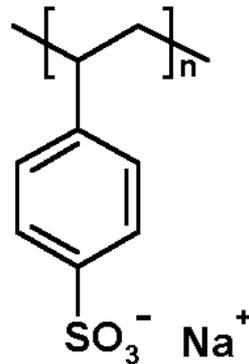


Polymères amphiphiles (associatifs)



Polyélectrolytes

Poly(styrène sulfonate)



Acide poly(acrylique)

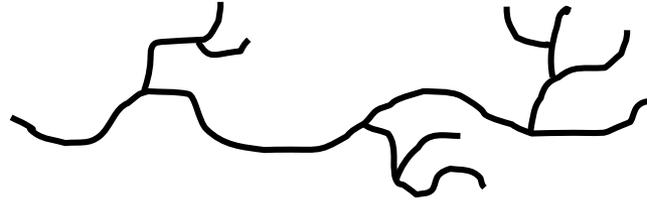
- Polyélectrolyte fort : se dissocie complètement en solution
(ex : polystyrène sulfonate)
- Polyélectrolyte faible : se dissocie partiellement en solution
pK_a ou pK_b dans la gamme 2 ≤ pH ≤ 10
→ modulation de la charge en jouant sur le pH, la force ionique
(ex : acide poly(acrylique), chitosane...)

IV. Structure des polymères

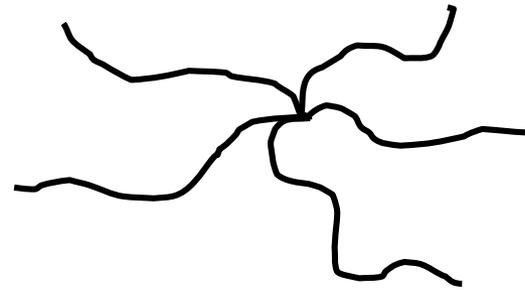
Polymères linéaires



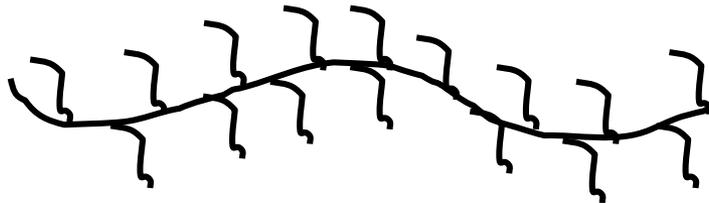
Polymères ramifiés



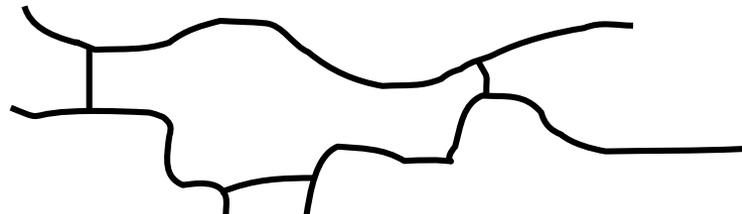
Polymères en étoile



Polymères en peigne



Polymères réticulés



Enchaînement des motifs monomères dans les copolymères

Copolymères statistiques

BAABABBAAABABBBABAA

Copolymères séquencés ou à blocs

AAAAAAAAABBBBB...BBBBAAAAAAAAA

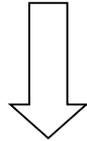
Copolymères greffés

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
B B B
B B B
B B B
B B B
B B B

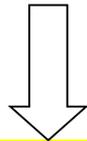
Alternés

ABABABABABABABABABABA

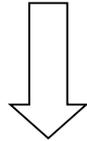
Méthodes et conditions de
synthèse



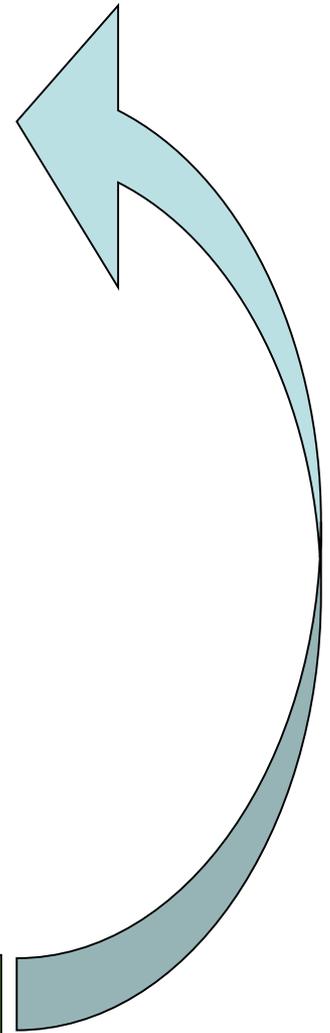
Structure des polymères



Organisation en solution

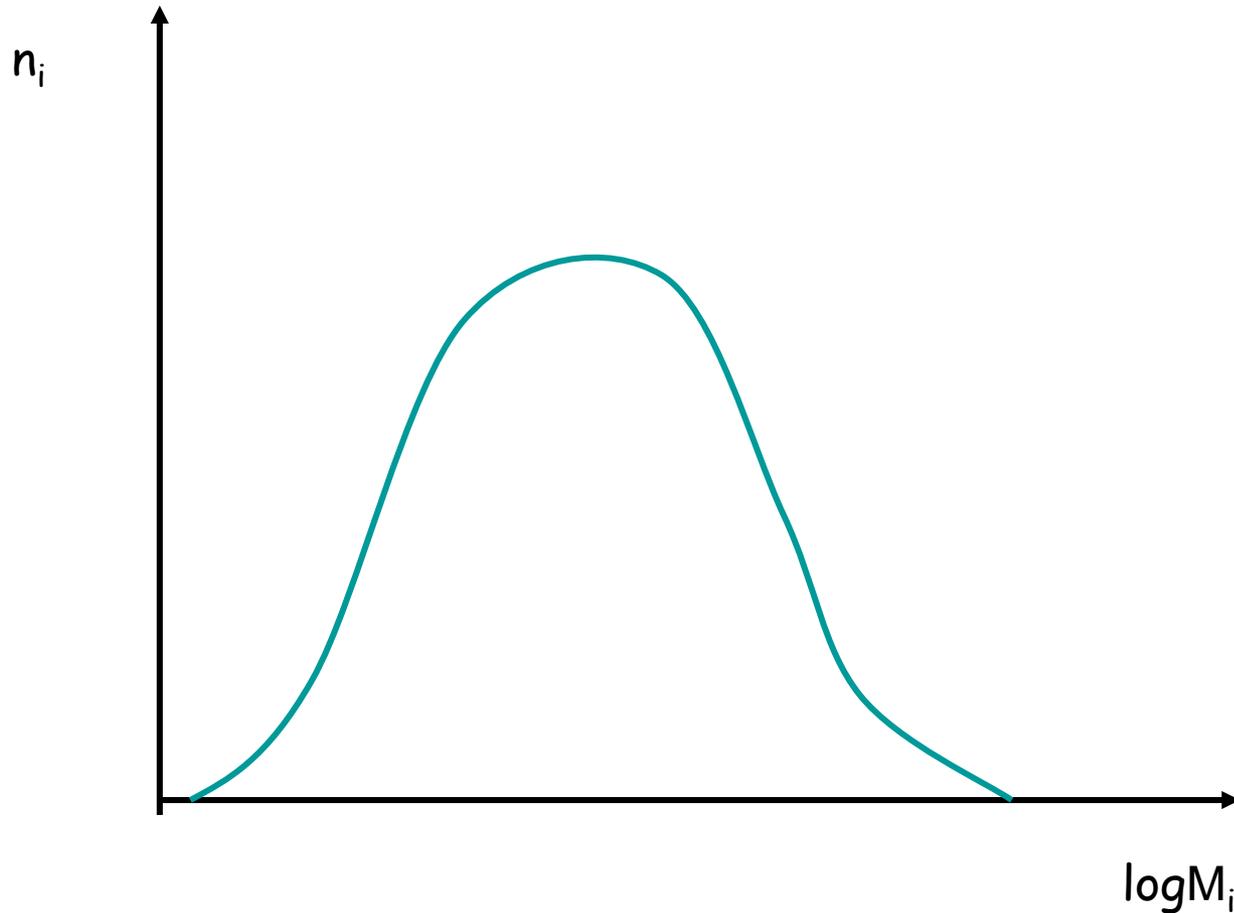


Propriétés d'usage



V. Polymolécularité des polymères-masses molaires moyennes

L'échantillon est constitué de n_i moles de chaînes de masse molaire M_i ($i = 1$ à p)



Pour décrire l'échantillon on utilise des valeurs moyennes :

A) La masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^p n_i M_i}{\sum_{i=1}^p n_i}$$

Unité: g.mol⁻¹

B) La masse molaire moyenne en masse (ou poids)

$$\bar{M}_w = \bar{M}_p = \frac{\sum_{i=1}^p n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i M_i}$$

Unité: g.mol⁻¹

C) Indice de polymolécularité

$$D = I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$I_p = 1$
Échantillon isomoléculaire

$I_p > 1$
Échantillon polymoléculaire

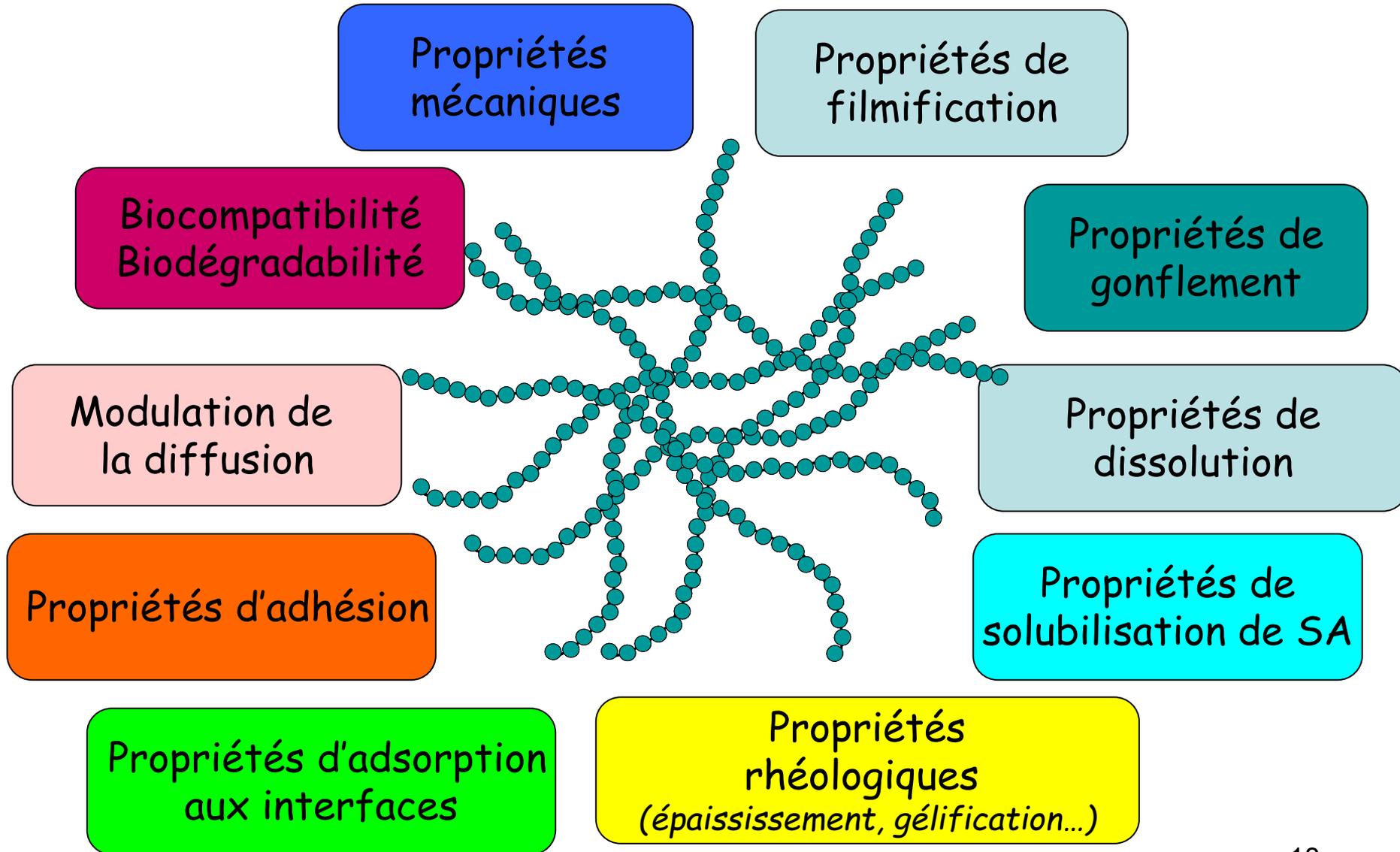
Origines de la polymolécularité :

- Dégradations chimique, enzymatique, mécanique...
- Caractère aléatoire des processus intervenant en cours de polymérisation :

↳ dépend des

- voies de synthèse des polymères
- réactions de transfert

VI. Propriétés des polymères et utilisations dans les domaines pharmaceutique et biomédical



➤ Pour la fabrication des comprimés et les microgranules

-Agent liant, Agent d'enrobage (protection de la SA, masquage de goût, libération modifiée...), Agent désintégrant, Matrice...



➤ Pour les formes liquides et semi-solides

-agent épaississant, agent gélifiant, agent stabilisant

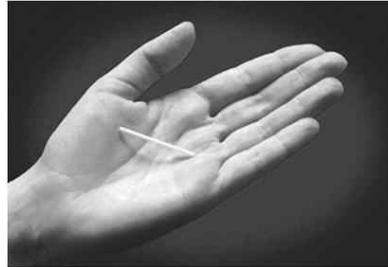


➤ Pour les implants et les systèmes de délivrance prolongée

Microsphères de PLGA



Implants contraceptif



Nexplanon®

Anneau vaginal contraceptif



Nuvaring®

➤ Pour la vectorisation, la libération prolongée

➤ Nanoparticules, nanocapsules...



➤ Pour les pansements



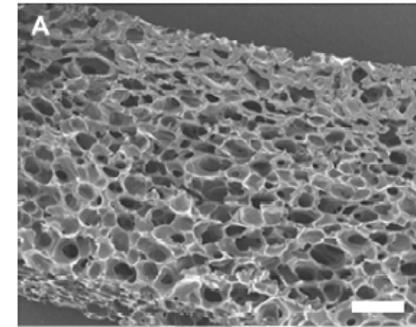
Pansements hydrocolloïdes



Mèches hémostatiques

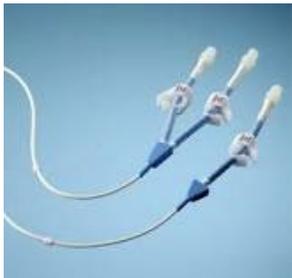
➤ Pour la régénération tissulaire

Scaffold de PLA pour la régénération osseuse



➤ Pour les dispositifs médicaux

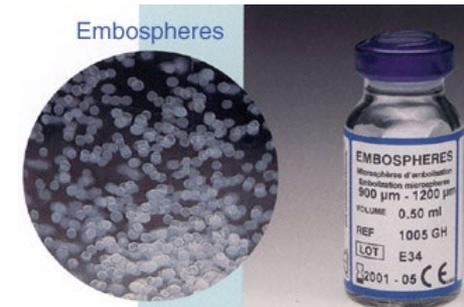
Cathéters, gaines
d'endoscope



Acide hyaluronique pour la
viscosupplémentation



Microsphères de PLA
pour l'embolisation



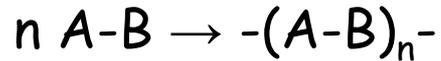
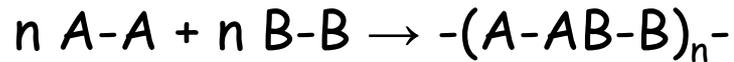
➤ Pour les matériaux de conditionnement



Chapitre 2

La polymérisation par étapes ou polycondensation

I. Généralités



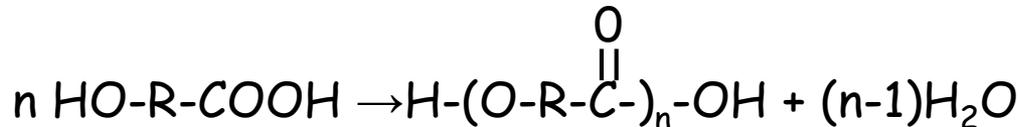
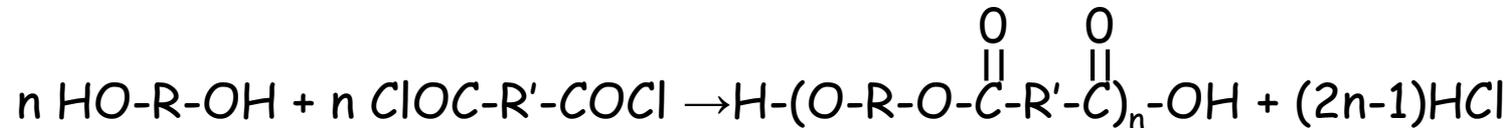
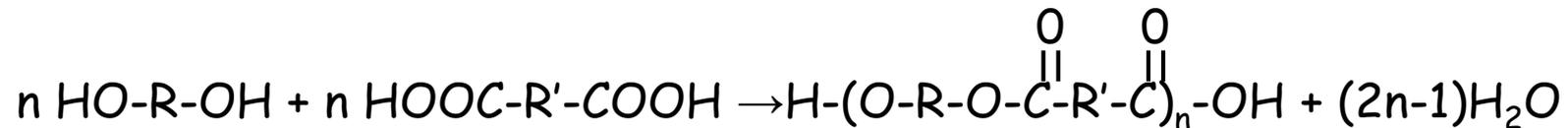
avec en général élimination d'une petite molécule (H_2O , HCl ...)

accroissement relativement lent de la masse molaire :

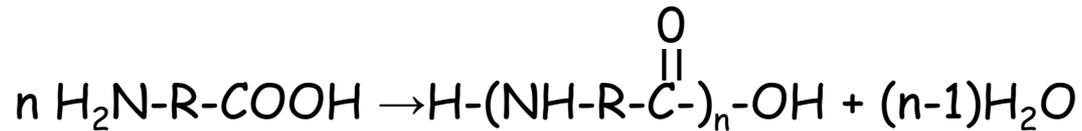
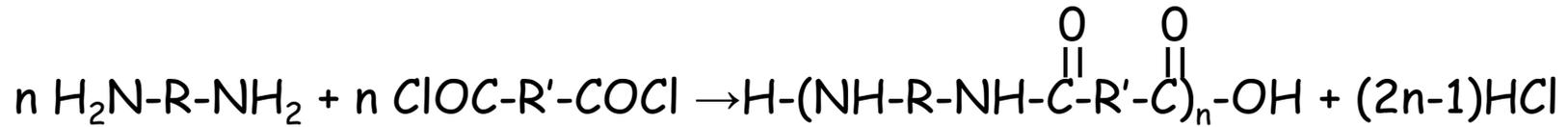
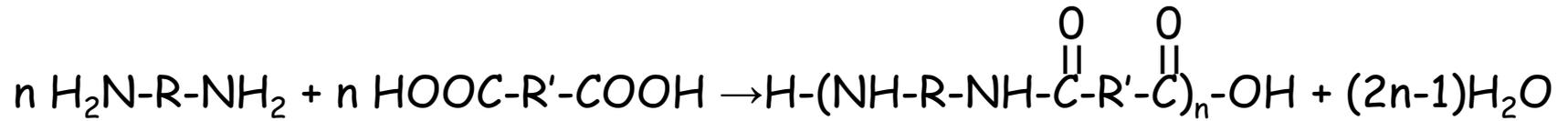


Exemples de polycondensation :

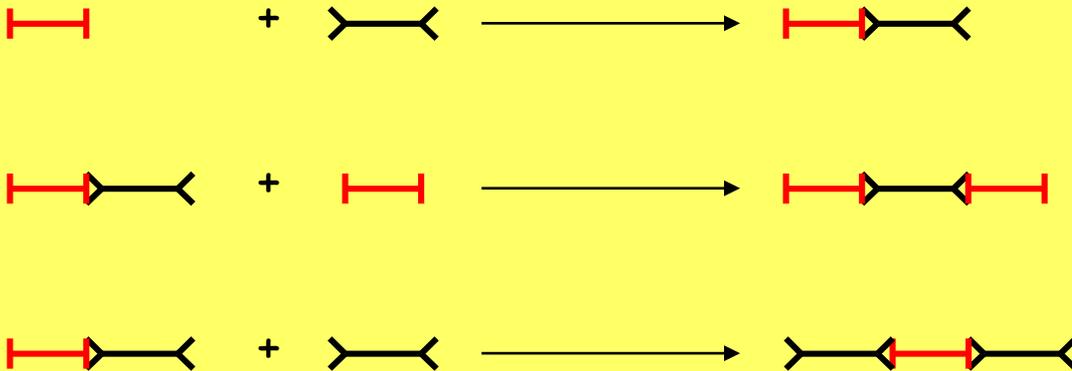
-polyesters



-polyamides

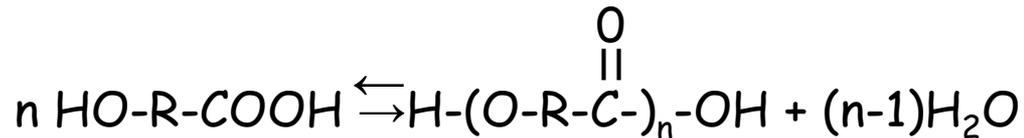


-mais aussi les polycarbonates, les polyuréthanes...



II. Caractéristiques de la polycondensation et distribution des masses molaires

Exemple de l'estérification



- Réaction équilibrée catalysée par les acides
- Déplacement vers la droite par élimination de l'eau
- Hypothèse : la réactivité d'un groupement fonctionnel est la même quelle que soit la taille de la molécule qui le porte

$$C = C_0 - pC_0 = C_0(1 - p)$$

C_0 : concentration initiale en groupes COOH ou OH

C : concentration à un instant t en groupes COOH ou OH

p : degré d'avancement de la réaction ou taux de conversion

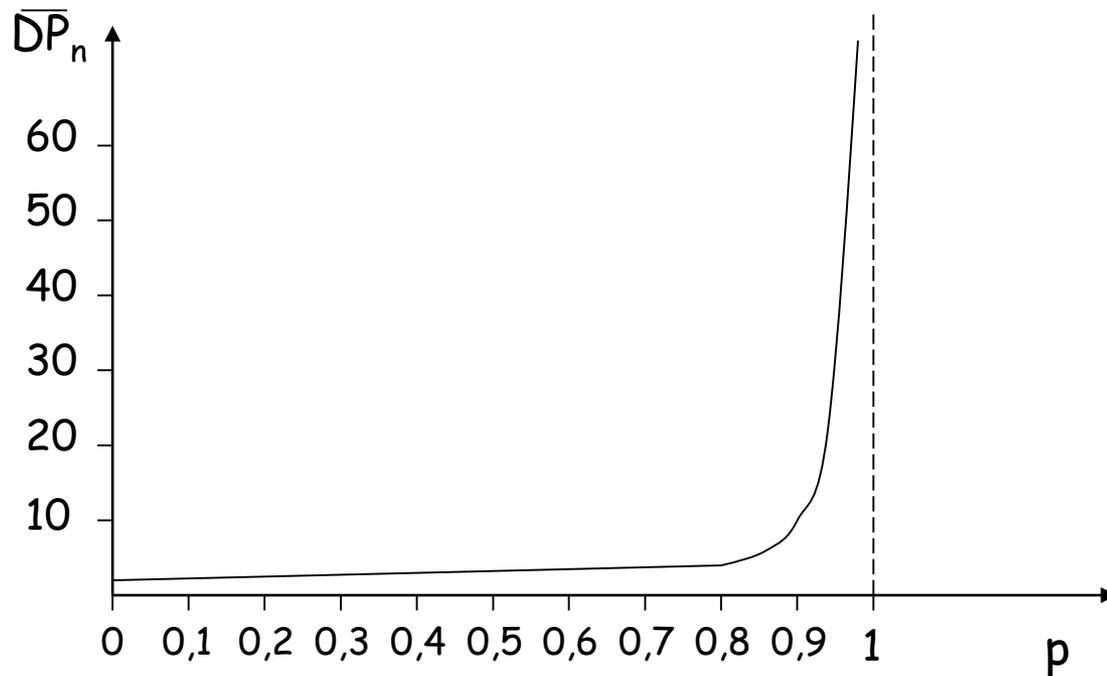
$p = (\text{nb de groupes ester formés à } t) / (\text{nb de groupes ester susceptibles de se former à réaction totale})$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{DP}_p = \frac{1+p}{1-p}$$

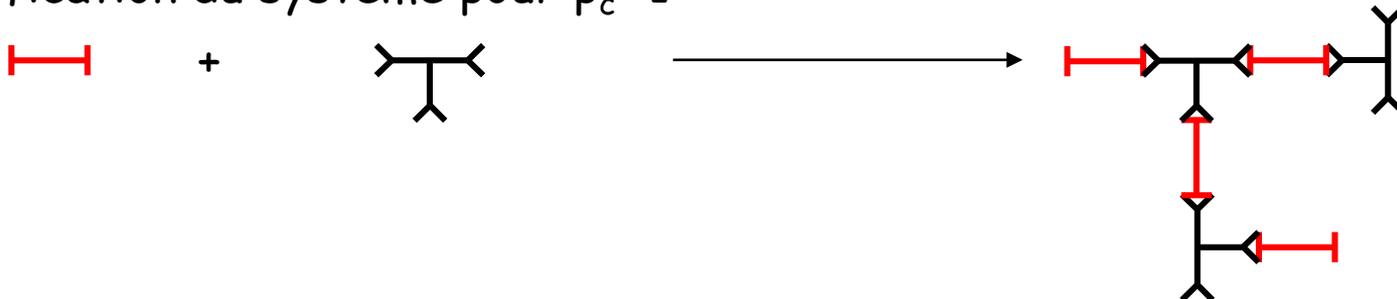
$$I_p = 1+p$$

$I_p \rightarrow 2$ quand $p \rightarrow 1$



III. Conditions des polymérisations par étapes

- Pour obtenir des polycondensats de masse molaire élevée :
 - ✓ concentrations élevées (\searrow la cyclisation et \nearrow la vitesse de réaction)
 - ✓ réactifs de très grande pureté en quantités stoechiométriques ou proches de la stoechiométrie
 - ✓ nécessité de déplacer l'équilibre en retirant le sous-produit de la réaction (distillation, T et P réduites ou balayage par un courant de gaz inerte)
- contrôle de la masse molaire par la présence de réactifs monofonctionnels ou par un excès d'un des réactifs bifonctionnels
- méthode la plus simple : polycondensation en masse
la viscosité reste faible car les grandes chaînes ne se font qu'en toute fin de réaction
- Si la fonctionnalité moyenne de l'un des groupements est supérieure à 2
gélification du système pour $p_c < 1$



Chapitre 3

Les polymérisations en chaîne

I. Généralités

Espèce active M_i^* qui fixe successivement un nombre élevé de motifs monomères M

Formation immédiate de chaînes de polymère de masse molaire élevée qui coexistent avec du monomère et des chaînes en croissance

3 étapes :



-terminaison : désactivation de la chaîne en croissance avec perte d'un centre actif

Et aussi réactions de transfert : $M_i^* + Z \rightarrow M_i + Z^*$

Avec Z : monomère, solvant, amorceur, agent de transfert, polymère

Les différents types de polymérisation en chaîne

➤ Polymérisations radicalaires

centre actif : radical M^{\bullet}

➤ Polymérisations anioniques

centre actif : carbanion M^{-}

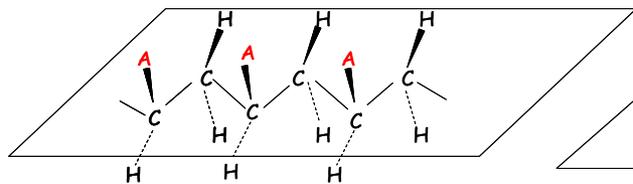
➤ Polymérisations cationiques

centre actif : carbocation M^{+}

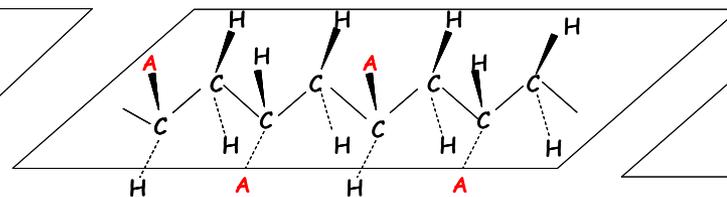
➤ Polymérisations par coordination

formation d'un complexe avec un métal de transition

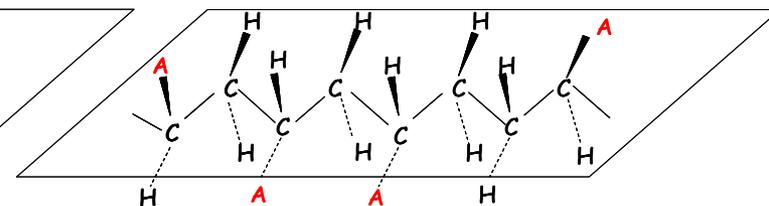
permet de contrôler la stéréospécificité de la polymérisation :



isotactique



syndiotactique



atactique

II. Polymérisation radicalaire conventionnelle

II.1 Généralités

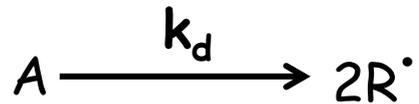
Espèce active (radical libre) qui fixe successivement un nombre élevé de motifs monomère

Formation immédiate de chaînes de polymère de masse molaire élevée qui coexistent avec du monomère et des chaînes en croissance

Utilisé pour la synthèse des polymères vinyliques

II.2 Amorçage

A) Générateurs de radicaux (décomposition thermique)



La dissociation de l'amorceur est l'étape limitante.

v_a : vitesse d'amorçage

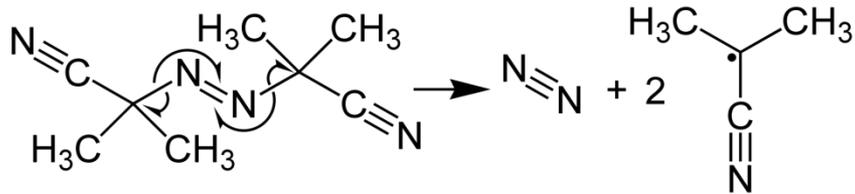
$$v_a \gg v_d$$

$$v_a = 2fk_d[A]$$

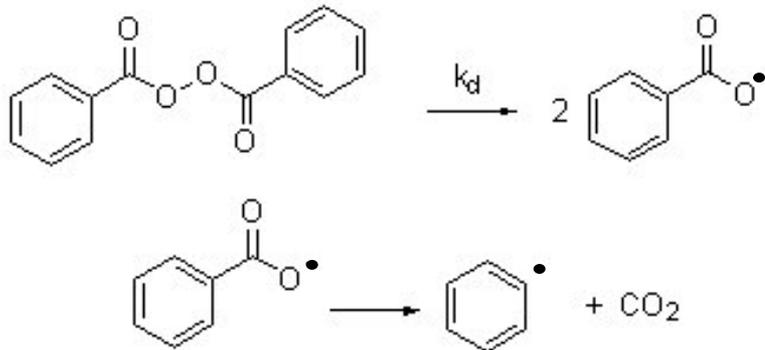
f est le facteur d'efficacité ($f < 1$) qui prend en compte que seule une fraction des radicaux R^\bullet amorce effectivement la polymérisation

Exemples

➤ 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)

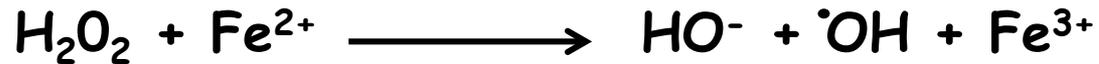


➤ Peroxyde de benzoyle



B) Amorçage rédox (transfert électronique)

Exemple



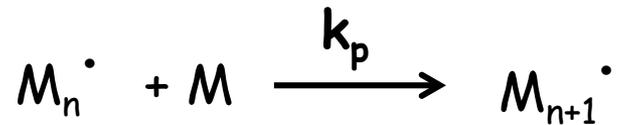
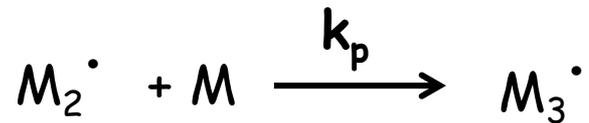
C) Amorçage photochimique ($h\nu$)

Exemple

AIBN

D) Amorçage par des radiations ionisantes (α , β , γ , X)

II.3 Propagation



La constante de vitesse k_p ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) est supposée indépendante de la longueur de la chaîne active.

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][P^\cdot]$$

$[P^\cdot]$: concentration totale en centres actifs

II.4 Terminaison

Un site actif est détruit

➤ Terminaison par combinaison



➤ Terminaison par dismutation



$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

$$V_t = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = 2k_t[P\cdot]^2$$

Hypothèse : Etat quasi-stationnaire

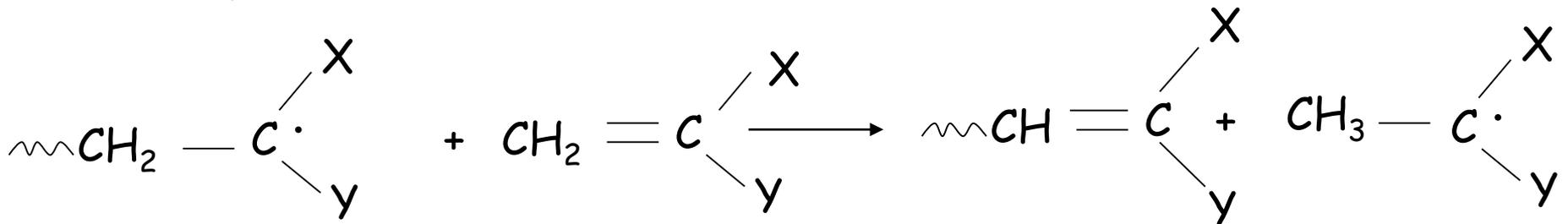
la concentration en radicaux reste constante : $V_a = V_t$

II.5 Réactions de transfert

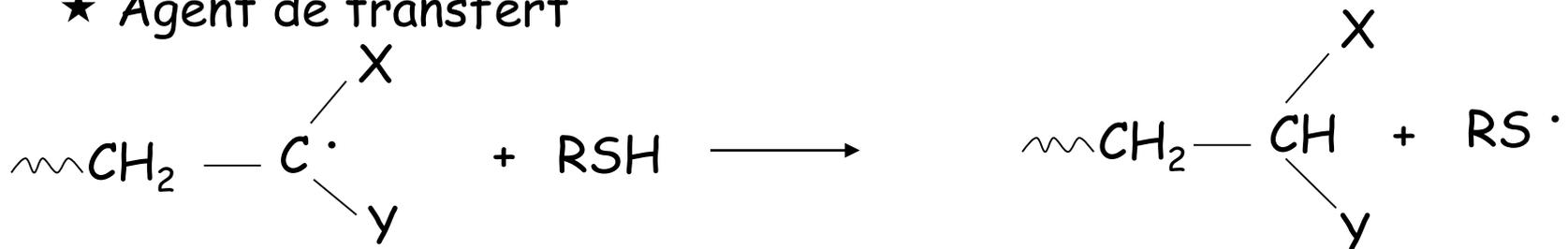
Transfert d'un atome ou d'un groupe d'atomes provenant d'un composé présent dans le système qui stoppe la croissance des chaînes mais ne fait pas disparaître le radical.

Transfert au monomère, à l'amorceur, au solvant, au polymère (ramifications), agent de transfert (application industrielle pour limiter le degré de polymérisation)

★ Transfert au monomère



★ Agent de transfert



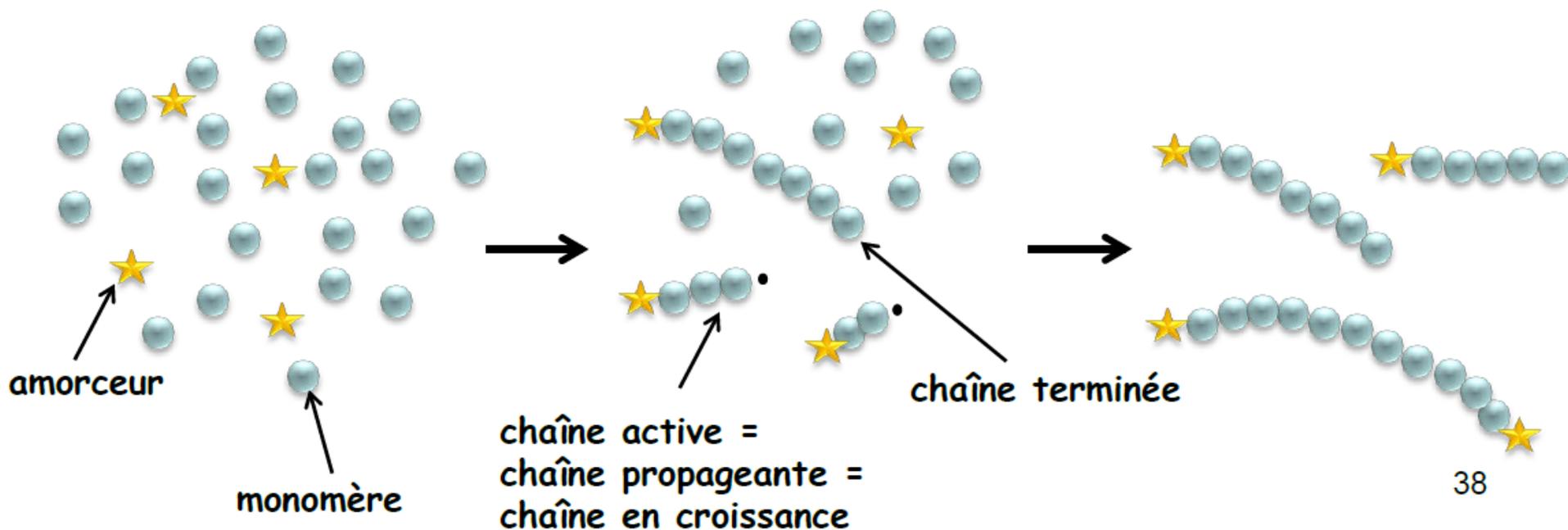
II.6 Caractéristiques de la polymérisation radicalaire conventionnelle

Applicable à une grande variété de monomères

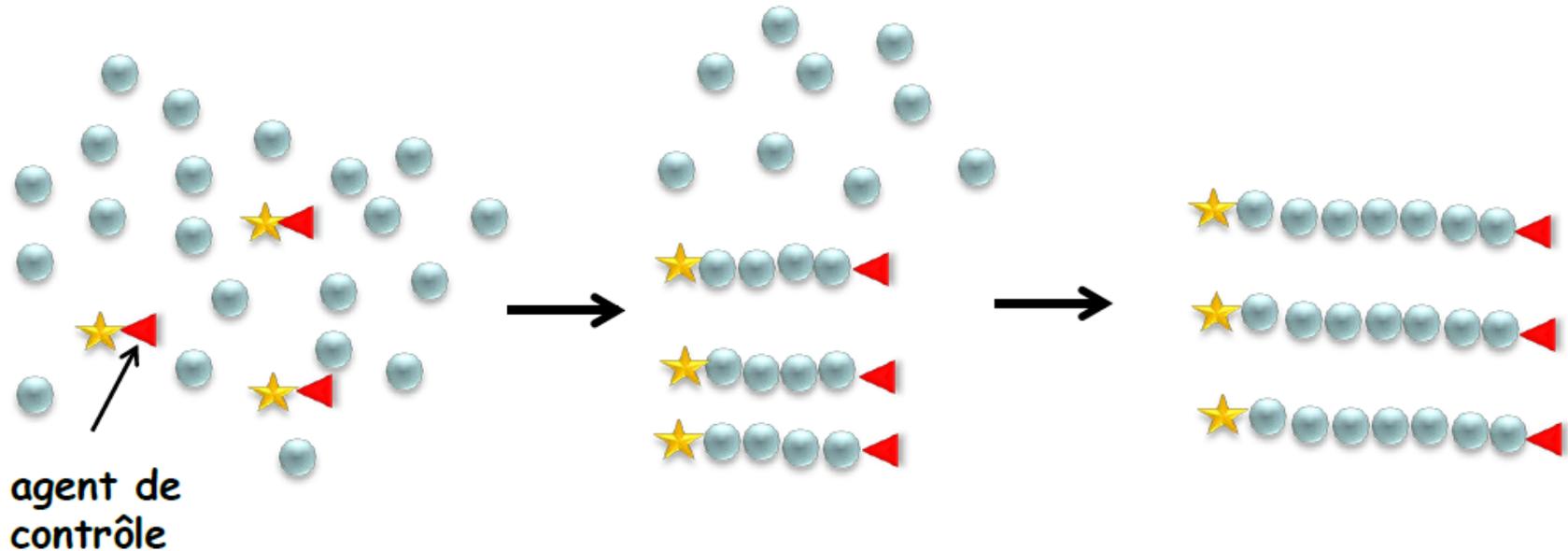
Présence de chaînes de polymère terminées de DP élevé quasiment dès le début (\neq polycondensation)

Masses molaires pouvant être très élevées (modification avec agent de transfert)

Distribution large des masses molaires



III. La polymérisation radicalaire contrôlée



Polymérisation vivante :

Pas de réaction de terminaison ni de transfert

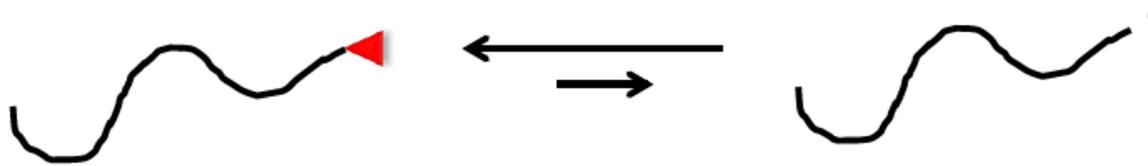
Toutes les chaînes sont simultanément actives

Si l'amorçage est rapide la distribution des masses molaires est étroite

Possibilité d'obtenir des copolymères à blocs d'architecture contrôlée

Problème : il n'existe pas de polymérisation vivante idéale
La terminaison bimoléculaire entre radicaux est inévitable
Les chaînes ne peuvent donc pas être simultanément actives

Concept de la polymérisation radicalaire contrôlée :

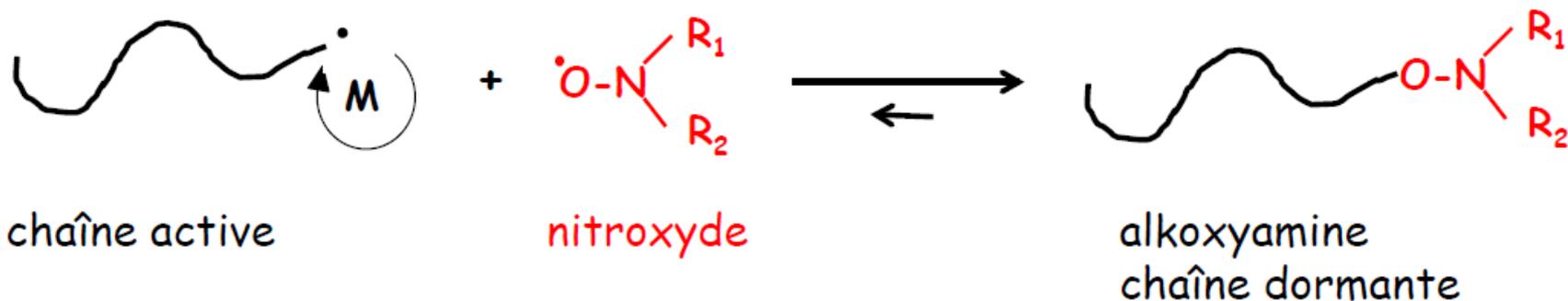


Espèce dormante :
propagation impossible

Espèce active : propagation
possible \Rightarrow peut réagir sur M

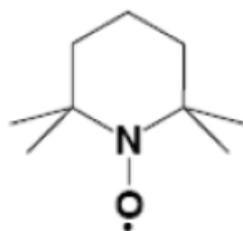
Équilibre déplacé vers les espèces dormantes

III.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP Nitroxide Mediated Polymerization)

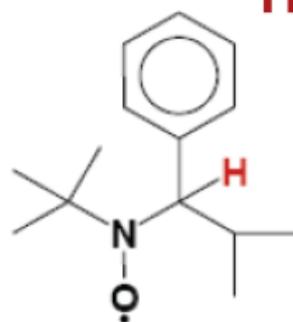


Exemple de nitroxydes

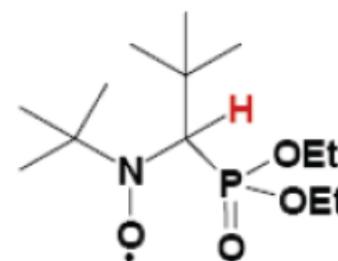
TEMPO



TIPNO



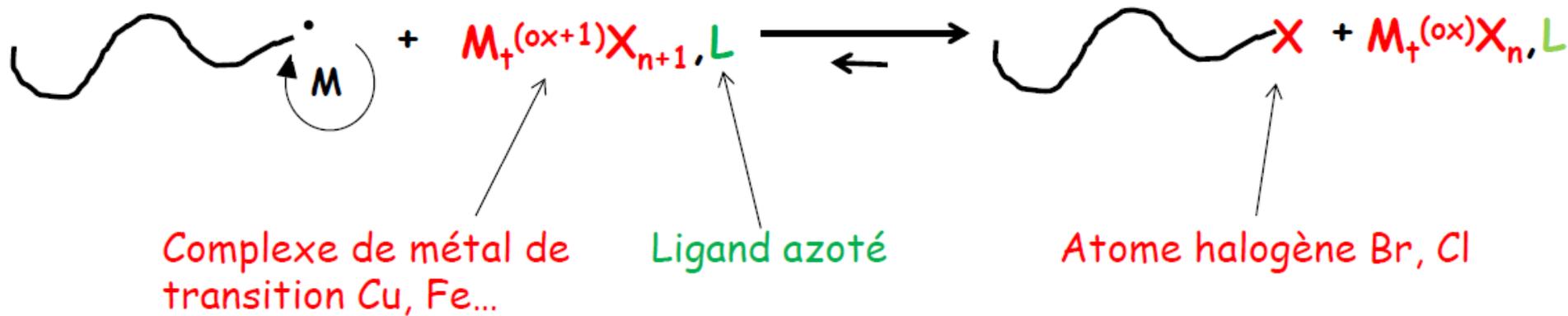
SG1



Nitroxydes de 2^{ème} génération

Monomères styréniques, (méth)acrylates, acrylamides

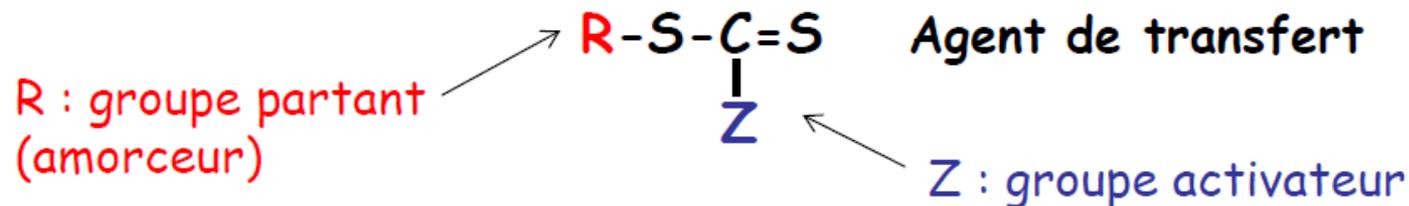
III.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP Atome Transfer Radical Polymerization)



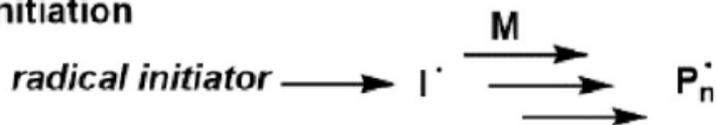
Réaction d'oxydoréduction réversible
Contrôlée par un complexe organométallique

Monomères styréniques, (méth)acrylates, (méth)acrylamides,
méthacrylate de sodium

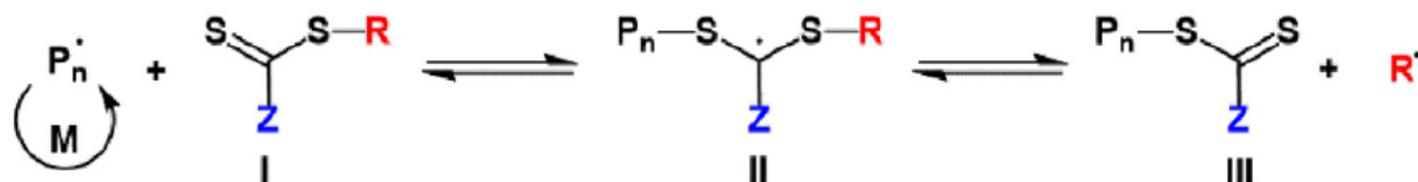
III.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)



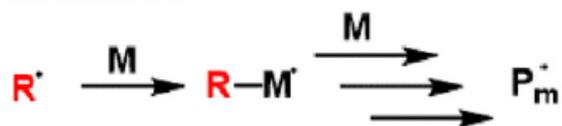
Initiation



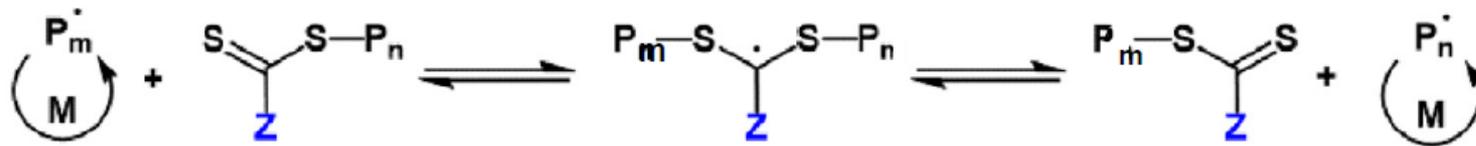
Reversible Chain Transfer / Propagation



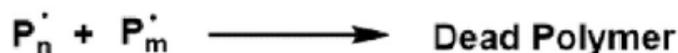
Reinitiation



Reversible Chain Transfer / Propagation



Termination



III.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée



- Activation uniquement thermique
- Pas de catalyseur métallique
- Grande stabilité chimique des nitroxydes et alcoxydes
- Pas de produit secondaire toxique

NMP

$T > 70^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$



- Large gamme de monomères
- Nombreux systèmes catalytiques
- Nombreux amorceurs (halogénures d'alkyles)
- Large gamme de températures (25-130°C)

ATRP

- Catalyseur métallique
- Toxicité
- Couleur

- Large gamme de monomères
- Synthèse d'agents RAFT
- Large gamme de températures (25-130°C)

RAFT

- Toxicité (produits soufrés)
- Odeur
- Couleur

IV. Les procédés de polymérisation

IV.1 Polymérisation en masse

Procédé le plus simple et le moins contaminant pour le polymère

Mais difficile à contrôler car

- exothermie

- viscosité élevée

- ↳ contrôle de T difficile

Transfert au polymère \Rightarrow ramifications

Peu utilisé industriellement

IV.2 Polymérisation en solution

Le solvant agit comme un diluant et contribue au transfert de chaleur

Viscosité \searrow \Rightarrow agitation facilitée

Mais :

- transfert au solvant

- problème de l'élimination du solvant

IV.3 Polymérisation hétérogène

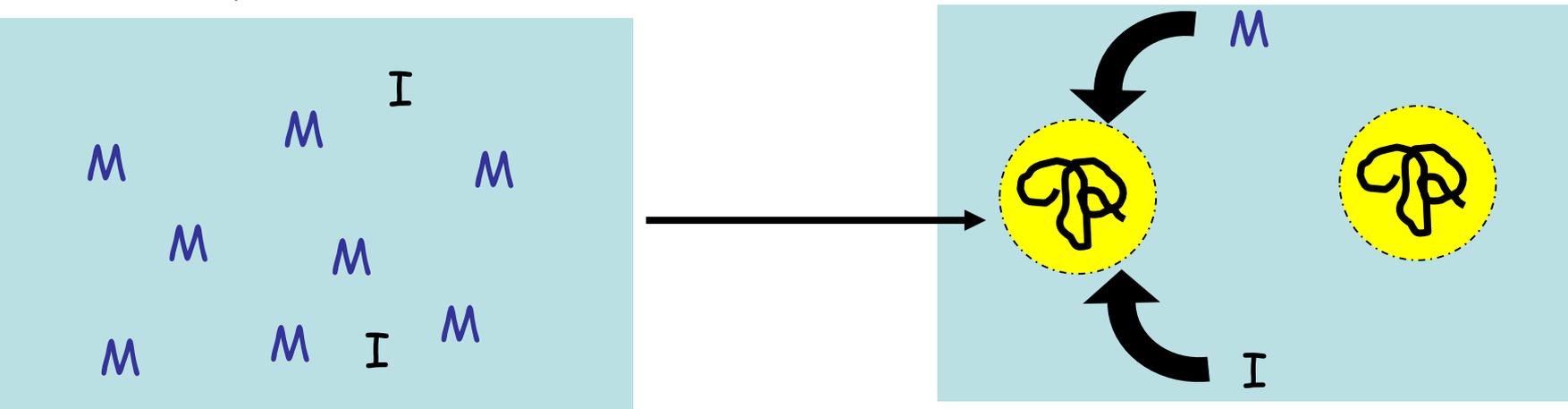
Très répandue car permet d'éviter les problèmes de viscosité et d'exothermie

A) Précipitation

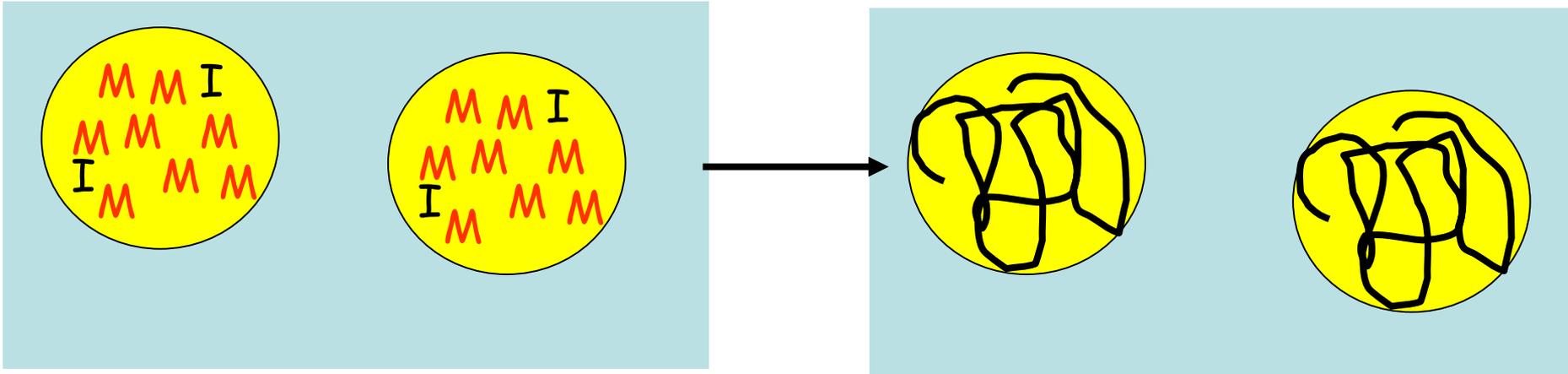
Début de la polymérisation en phase homogène mais le polymère formé est insoluble dans le milieu réactionnel

↳ précipitation

La polymérisation se poursuit dans les particules de polymère par absorption du monomère et de l'amorceur



B) Suspension



Dispersion en milieu aqueux du monomère sous forme de gouttelettes ($d \sim 50-500 \mu\text{m}$)

Amorceur soluble dans la phase organique

Agitation et ajout de dispersants

Mais : - masses molaires assez faibles

-traces d'agents émulsifiants difficiles à éliminer

-réaction assez lente

IV.4 Polymérisation en émulsion

Procédé le plus souvent utilisé pour la production de :

- acétate de vinyle
- chloroprène
- chlorure de vinyle
- méthacrylates
- copolymérisation butadiène styrène

Avantages :

- meilleur contrôle du processus
- produit obtenu = latex pouvant souvent être utilisé tel quel
- possibilité de moduler la masse molaire sans avoir à modifier la vitesse de polymérisation et le degré de conversion

A) Les constituants et leur distribution dans les différentes phases

- Monomère insoluble ou très peu soluble dans l'eau
- Milieu dispersant : eau
- Émulsifiant 0,1 à 3 % en masse par rapport à la phase aqueuse

↳ $C_{TA} > CMC \Rightarrow$ micelles - 10^{17} à 10^{18} micelles/ml
- taille 2 à 10 nm

Mais possibilité de travailler avec $C_{TA} < CMC$

- Amorceur soluble dans l'eau
- Éventuellement agent de transfert (mercaptan) pour contrôler la masse molaire du polymère
- Le rapport eau/monomère est en général entre 70/30 et 40/60 en masse

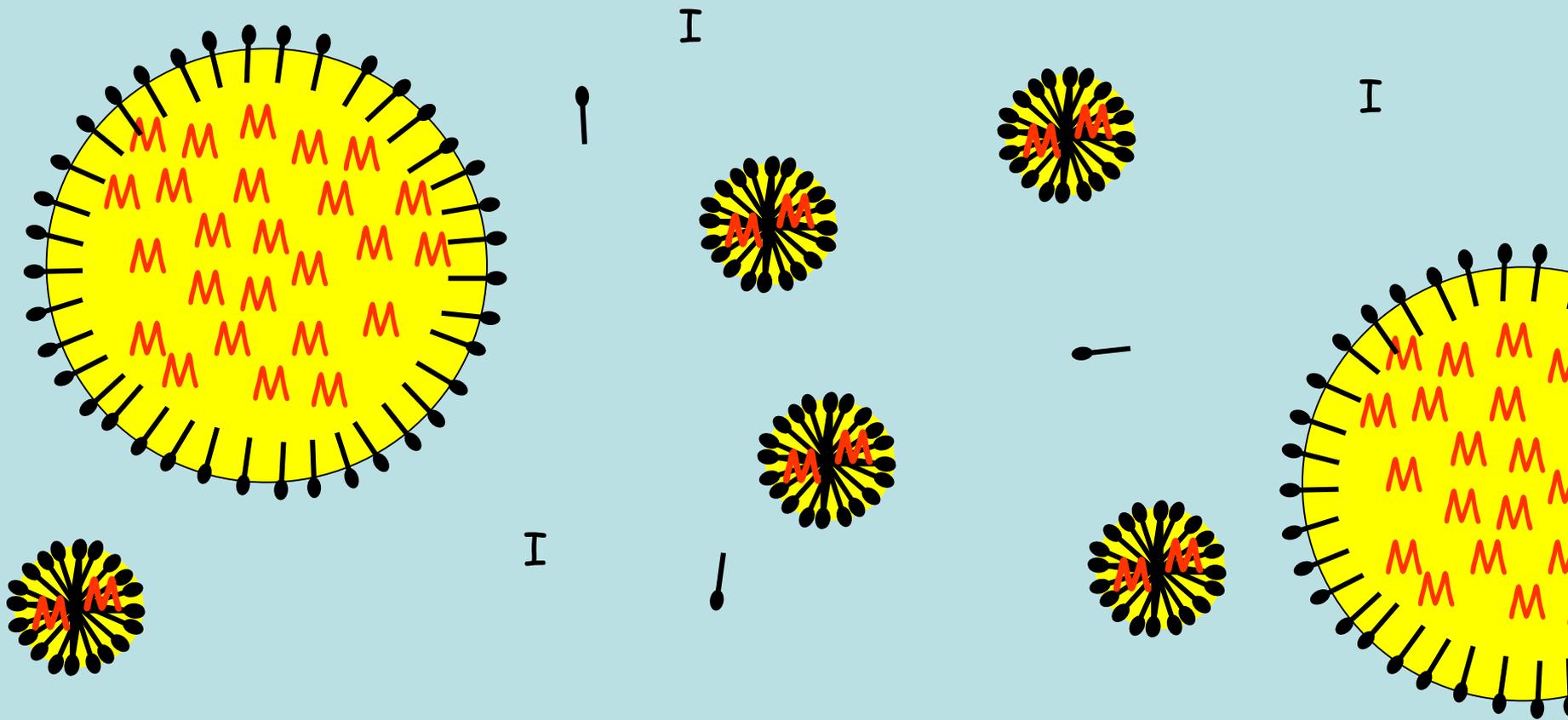
-Une petite partie du monomère est dissous dans les micelles

↳ Gonflement des micelles

-Le monomère en excès forme des gouttelettes stabilisées par le tensioactif

-taille 1 à 10 μm

- 10^{10} à 10^{11} gouttelettes/ml



B) Site de polymérisation

Amorceur soluble dans la phase aqueuse \Rightarrow formation des radicaux

$\frac{S}{V}$ beaucoup plus grand pour les micelles

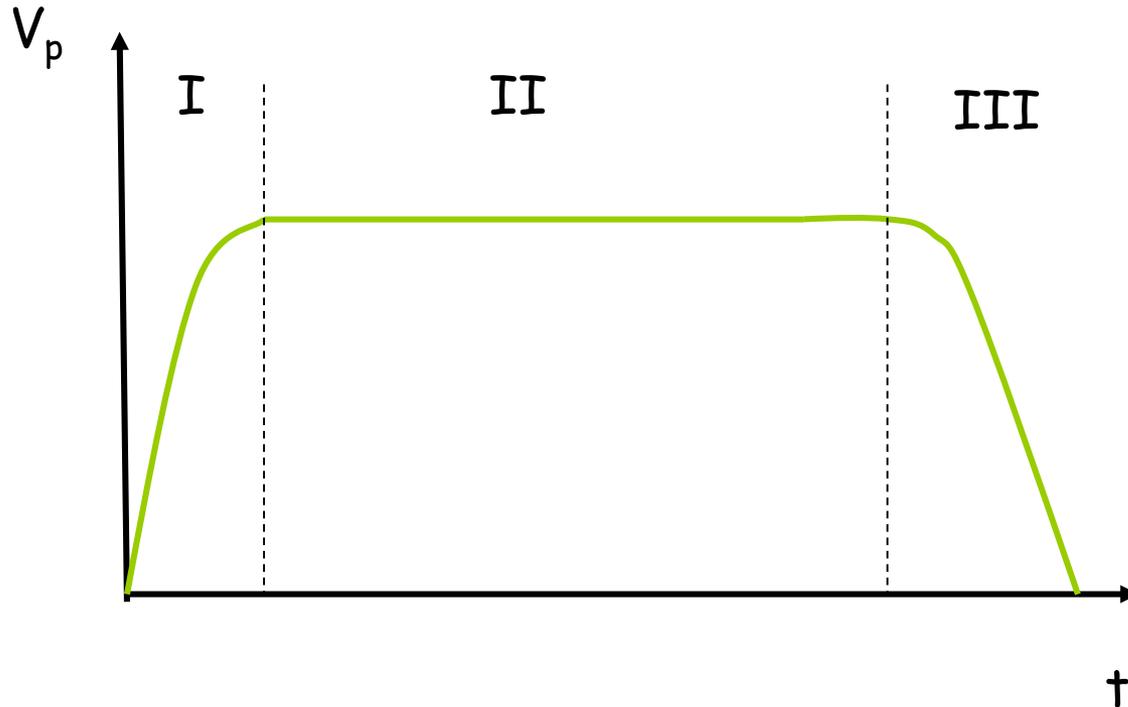
Les sites de polymérisation sont les micelles gonflées de monomère ou les particules formées par la précipitation d'oligoradicaux

Lorsque la polymérisation a été initiée dans une micelle elle devient une particule

N : nombre de particules

C) Les étapes de la polymérisation en émulsion

Procédé en « batch » (réacteur fermé)



I : nucléation

II : croissance des
particules

III : fin de réaction

Présence de gouttelettes : phase I et II

Absence de gouttelettes : phase III

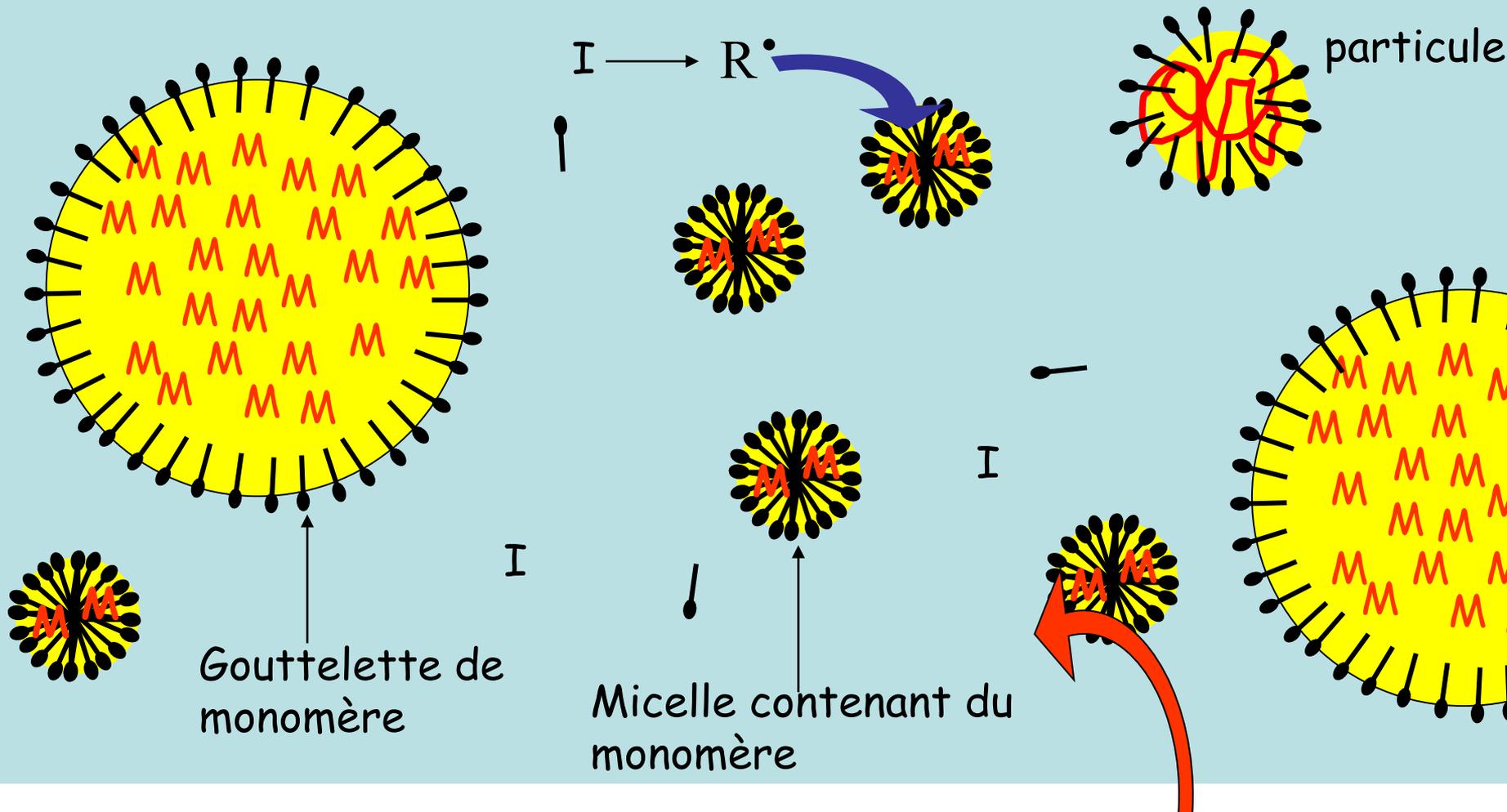
Phase I : N (nombre de particules) augmente au cours du
temps

Phase II et III : $N = \text{cste}$

➤ Phase I : Nucléation

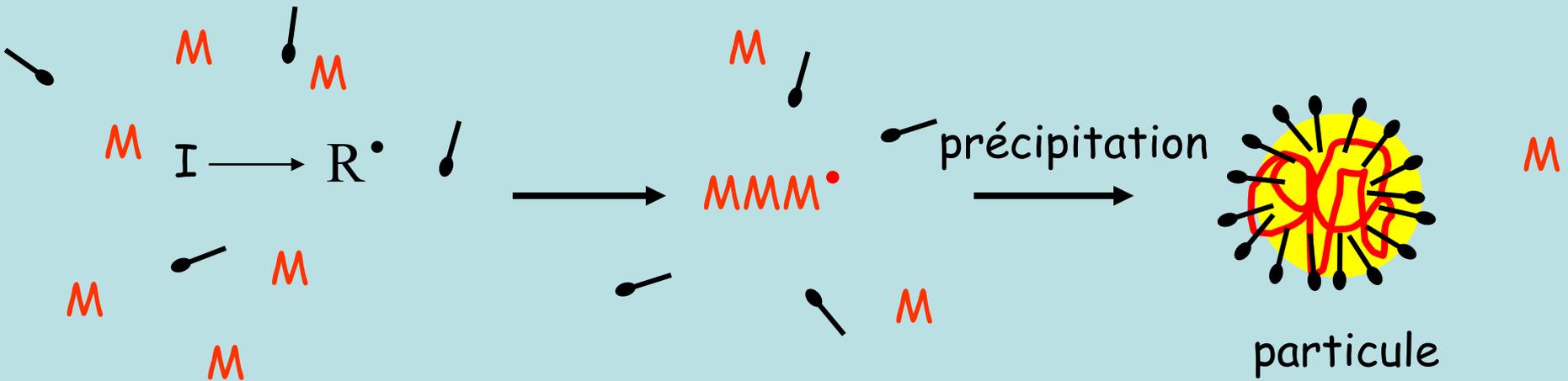
Le mécanisme de nucléation fait intervenir deux processus :

★ Nucléation micellaire



Mécanisme le plus important pour un monomère peu soluble si $C_{TA} > CMC$

★ Nucléation homogène



Nucléation homogène favorisée par une forte solubilité du monomère dans l'eau et par une faible concentration en tensioactif (possibilité d'avoir $C_{TA} < CMC$)

Pendant la phase de nucléation $V_p \nearrow$ car $N \nearrow$

La nucléation micellaire et/ou homogène peut être suivie de la nucléation coagulative

Coagulation de plusieurs particules pour donner une plus grosse particule plus stable

➤ Phase II : Croissance des particules

Quand leur taille augmente les particules adsorbent des quantités croissantes de tensioactif pour maintenir leur stabilité

$$\hookrightarrow C_{TA} < CMC$$

N se stabilise (10^{13} à 10^{15} particules/ml)

La polymérisation se déroule dans les particules où $[M]_p$ est maintenue à saturation par diffusion de M depuis les gouttelettes

$$V_p = \text{cste}$$

➤ Phase III : Fin de réaction

Disparition des gouttelettes de M

$$N = \text{cste}$$

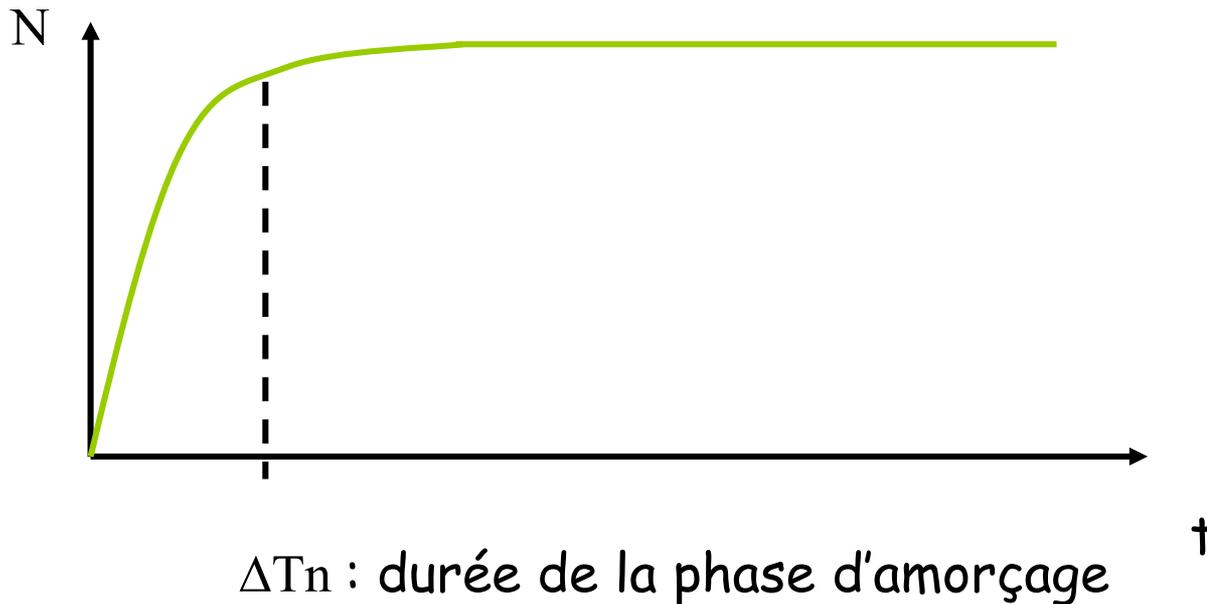
$$[M]_p \searrow \Leftrightarrow V_p \searrow$$

En fin de réaction on obtient des taux de conversion proches de 100%

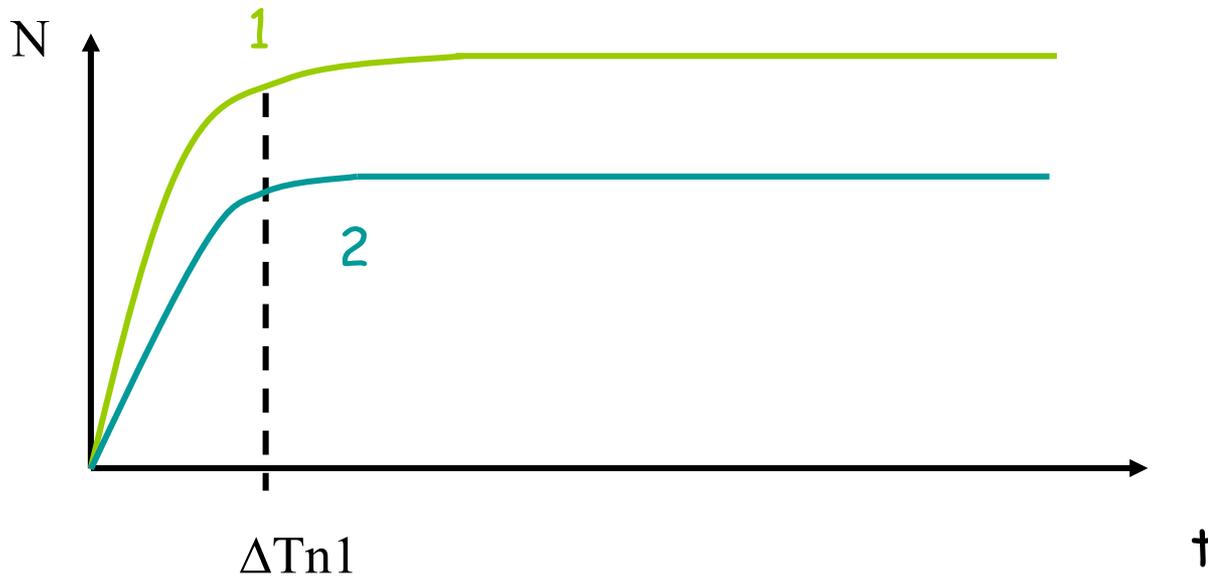
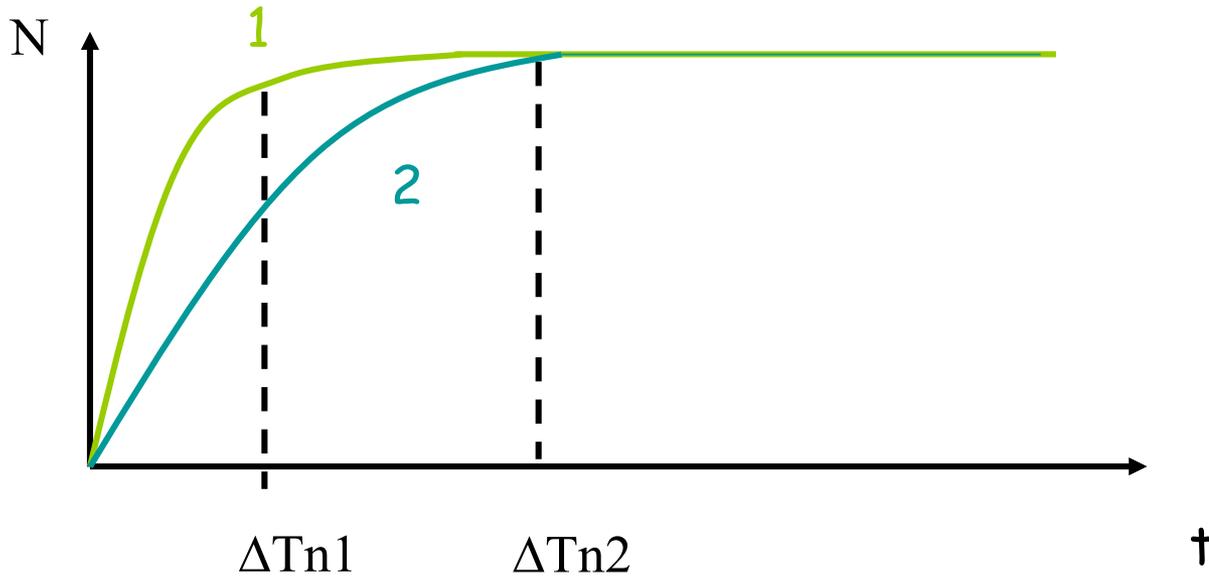
Particules sphériques de diamètre entre 50 et 200 nm en général (parfois 2 à 3 μm)

D) Caractéristiques des particules de latex

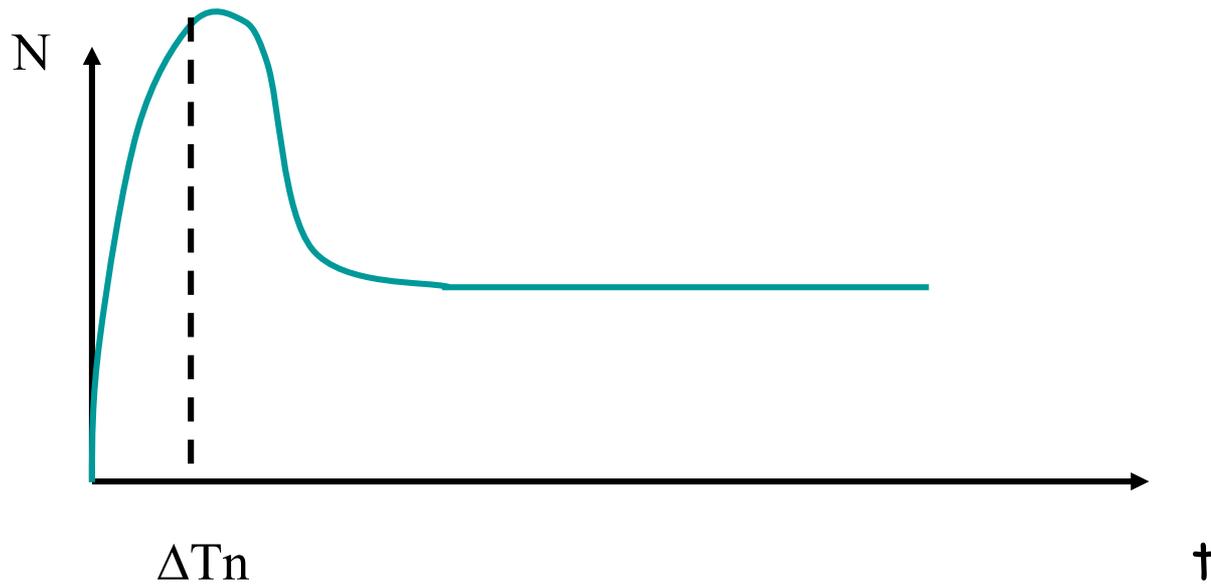
En contrôlant la vitesse d'amorçage et la quantité de tensioactif on peut jouer sur N , D (diamètre moyen des particules) et la distribution des tailles des particules



Quelles différences de caractéristiques entre les latex 1 et 2 ?



Comment interpréter la courbe suivante ?



V. Polymérisation anionique

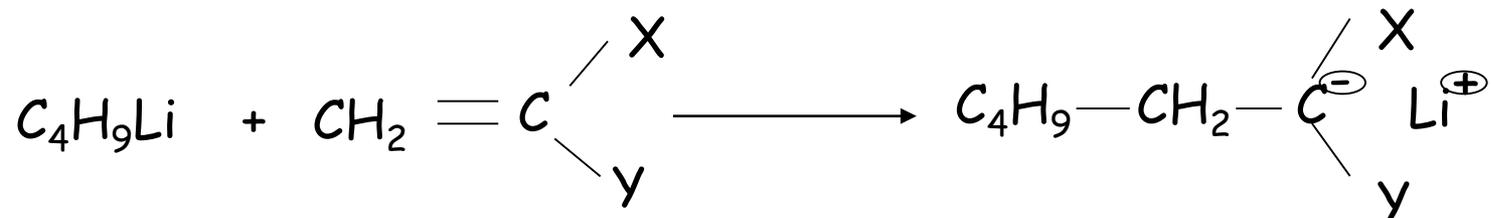
Polymérisation anionique avec des monomères possédant des groupements électroattracteurs (nitrile, carboxyle, phényle, vinyle...)

Solvants : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, éthers

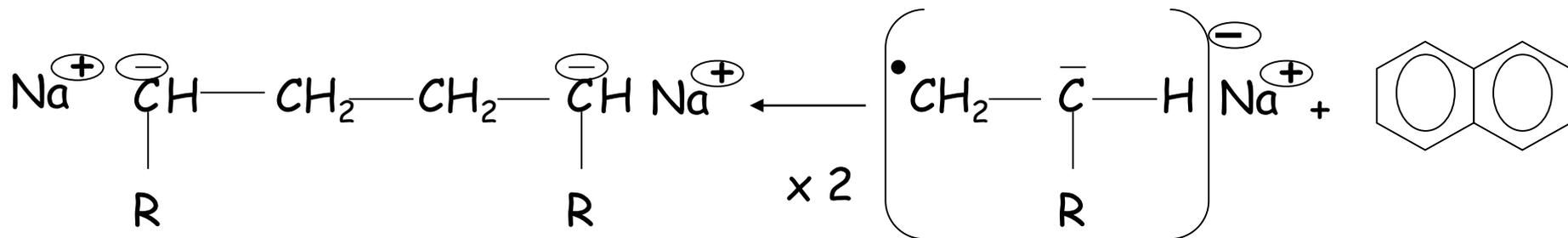
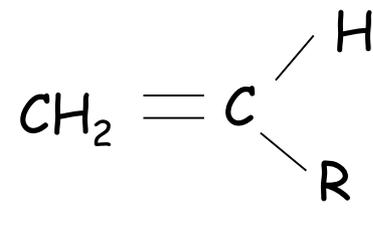
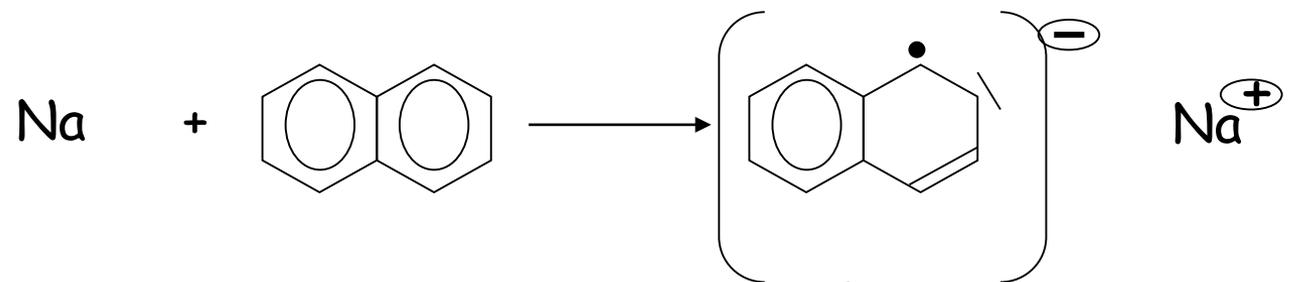
V.1 Amorçage

Utilisation d'anions fortement nucléophiles capables de réagir avec le monomère M pour donner M_1^-

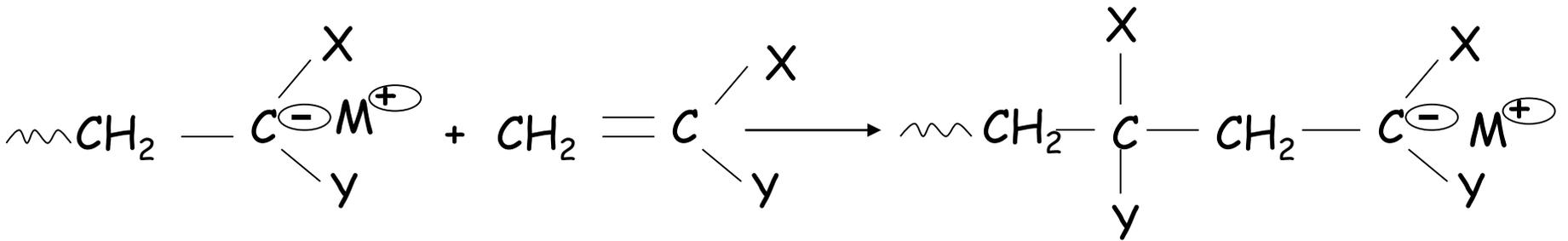
★ Amorceurs basiques nucléophiles : KOH, alcoolates, nC_4H_9Li



★ Amorçage par transfert électronique



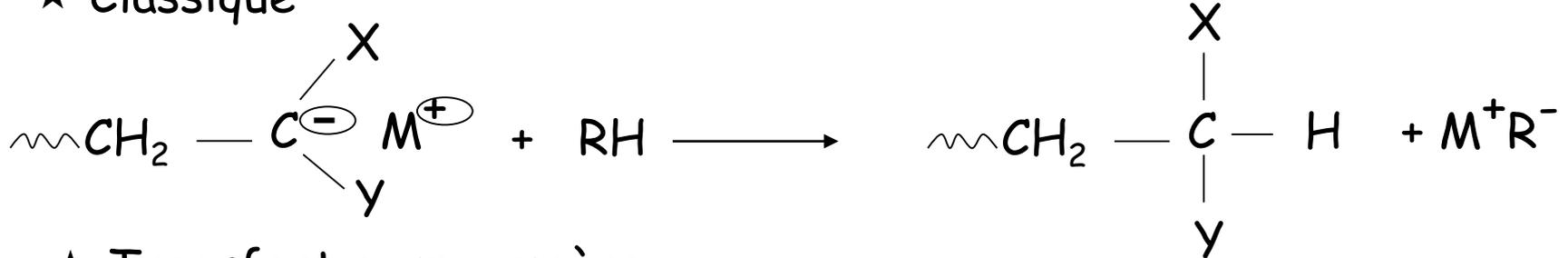
V.2 Propagation



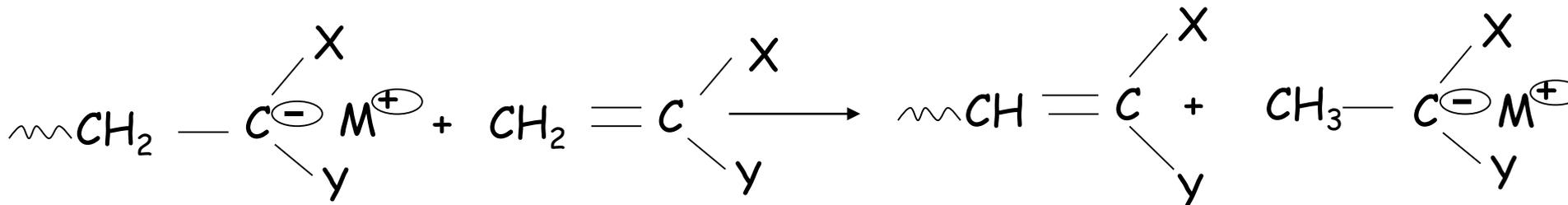
Rôle de la polarité du solvant

V.3 Transfert

★ Classique



★ Transfert au monomère



V.4 Terminaison et notion de polymère « vivant »

- Pas de terminaison par réaction entre deux centres actifs
- Ajout à dessein de faibles quantités de CO_2 ou alcool ou H_2O pour « tuer » les macro-anions
- En l'absence de réaction de transfert (système de très grande pureté) possibilité d'avoir une polymérisation vivante et 100% de conversion
 - ↳ Les macro-anions sont capables de donner lieu à de nouvelles réactions de propagation si on rajoute du monomère ou un autre type de monomère.
 - ↳ Obtention de copolymères à blocs de structure contrôlée

AAAAAAAAABBBBBB...BBBBAAAAAAAAA

V.5 Conditions de la polymérisation anionique

Vitesse de polymérisation beaucoup plus élevée qu'en polymérisation radicalaire

Cinétique complexe

Réactions sous vide poussé ou atmosphère inerte (à l'abri de l'air et de l'humidité), à basse T

V.6 Distribution des masses molaires

Vitesse d'amorçage élevée, absence de réaction de terminaison et de transfert

$$\Rightarrow 1,01 \leq I_p \leq 1,05$$

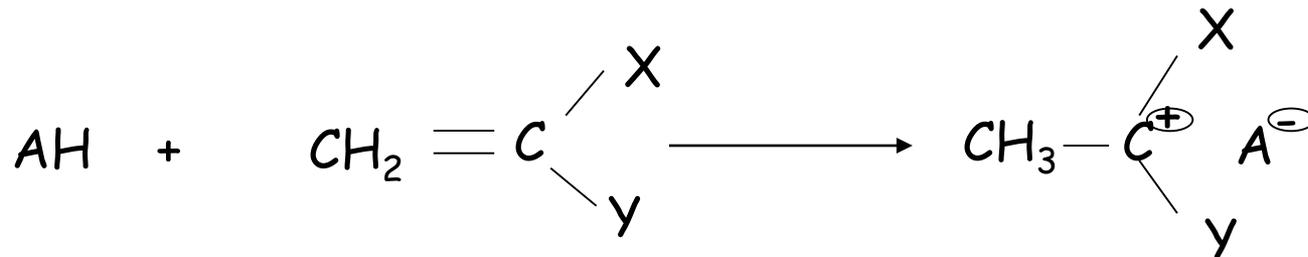
VI. Polymérisation cationique

Polymérisation cationique avec des monomères possédant des groupements électrodonneurs (alkoxy, phényle, vinyle, 1,1-dialkyle...)

VI.1 Amorçage

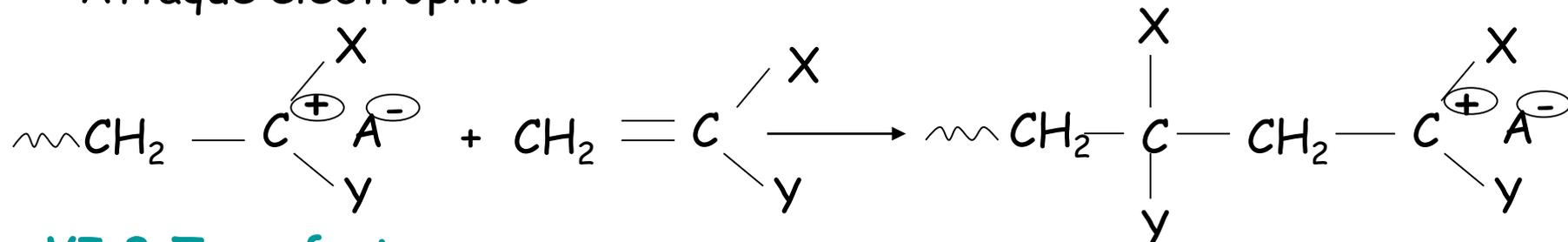
Amorceur : générateur de proton (H_2O , HCl , alcool, acide carboxylique) ou de carbocation (chlorure de *tert*-butyl, chlorure de triphénylméthyle)

Coamorceur : acide de Lewis (ex : $AlCl_3$)



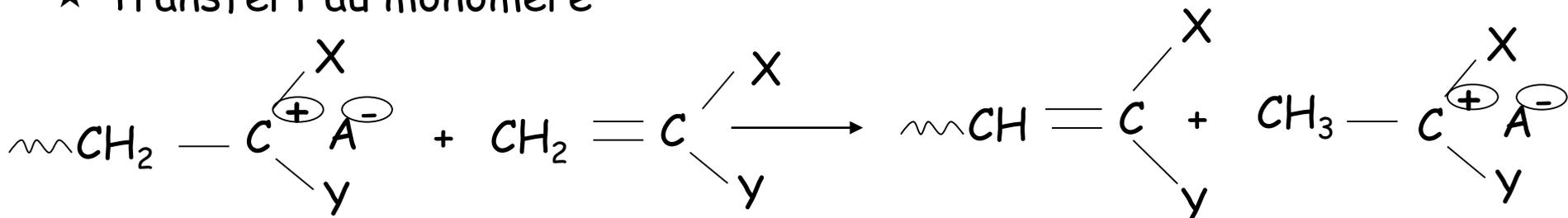
VI.2 Propagation

Attaque électrophile



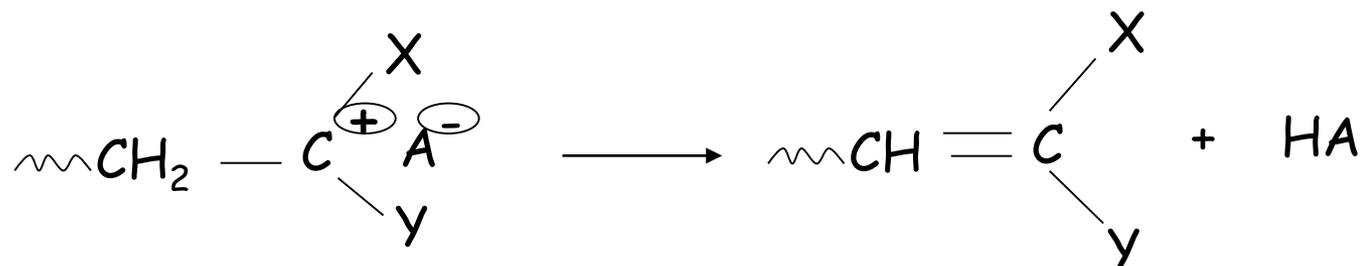
VI.3 Transfert

★ Transfert au monomère



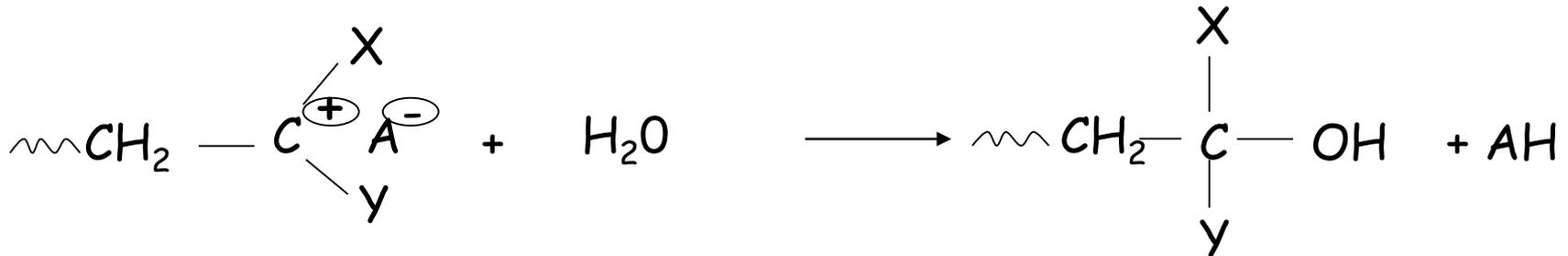
Réaction principale qui entraîne une limitation de la masse molaire en particulier à $T > T_{\text{amb}}$. On peut réduire ou supprimer ce transfert en travaillant à basse T

★ Transfert au contre-ion



VI.4 Terminaison

Pas de terminaison par réaction entre deux centres actifs
Réaction de transfert en général



VI.5 Cinétique

Compliquée : amorçage trop rapide, non quasi-stationnaire

VI.6 Distribution des masses molaires

En général : nombreuses réactions de transfert

↳ I_p peut aller jusqu'à 50

Possibilité dans certain cas d'avoir une polymérisation

« contrôlée » voire « vivante »

VII. Copolymérisation en chaîne

VII.1 Généralités

La copolymérisation permet :

- d'étendre le domaine d'utilisation par rapport aux homopolymères
- de moduler les propriétés
- de jouer sur la structure

➤ Copolymères séquencés

AAAAAAAAABBBBBBBB

➤ Copolymères statistiques

BAABABBAAABABBBABAA

➤ Copolymères greffés

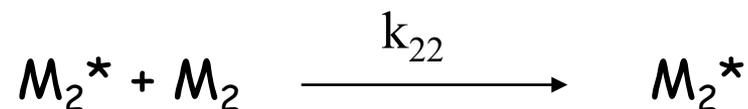
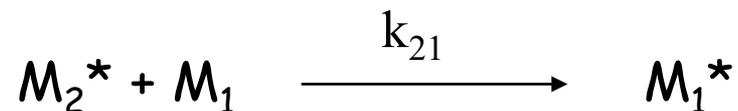
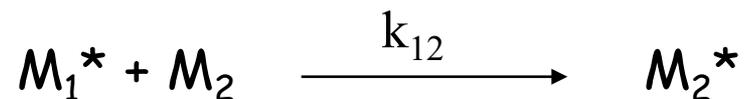
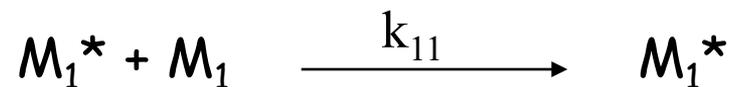
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

B B B
B B B
B B B
B B B

On considère ici la polymérisation simultanée des 2 monomères qui ne possèdent pas en général la même réactivité \Rightarrow composition du copolymère \neq composition du mélange des monomères

VII.2 Aspects cinétiques

Equations élémentaires de croissance de la chaîne



$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

On introduit les rapports de réactivité r_1 et r_2

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

VII.3 Effets des rapports de réactivité sur la structure des copolymères

Si $r_1 > 1$ M_1^* préfère réagir sur M_1

Si $r_1 < 1$ M_1^* préfère réagir sur M_2

★ $r_1 = r_2 = 0$

Les 2 monomères sont incorporés en quantité équimolaire et forment un copolymère alterné quelle que soit la composition instantanée du mélange

Si r_1 et r_2 diminuent et $r_1 r_2 \rightarrow 0$ la tendance à l'alternance augmente

★ $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$

Chaque radical préfère son propre monomère

On obtient un copolymère à blocs

Si $r_1 \gg 1$ et $r_2 \gg 1$ on obtient deux homopolymères

$$\star r_1 r_2 = 1$$

La réactivité de M_1^* et M_2^* par rapport à M_1 et M_2 est indépendante du centre actif

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Copolymérisation idéale

$$\text{Si } r_1 = r_2 = 1$$

La composition du copolymère est celle du mélange de monomères

Distribution des monomères suivant une loi de Bernouilli

$$\text{Si } r_1 > 1 \text{ et } r_2 < 1$$

M_1 est plus réactif que M_2 vis-à-vis des centres actifs

Le copolymère contient plus de M_1 mais distribué de façon aléatoire le long de la chaîne aux premiers stades de la copolymérisation

VII.4 Détermination des rapports de réactivité

Détermination expérimentale de la composition du copolymère

Copolymérisation arrêtée à faibles taux de conversion (<5%) afin d'éviter les problèmes de dérive en composition

- marquage isotopique

- spectroscopies IR, UV, RMN

- analyse du mélange des monomères par HPLC, CPG