Polymérisation radicalaire du styrène

AVEC L'AIBN COMME AMORCEUR ; ETUDE DU POLYMERE OBTENU PAR RMN, UV, GPC, VISCOSIMETRIE

par Jean-Claude FAVIER,
Université Paris VI

et Jacques BROSSE,
Lycée François-Ier, Fontainebleau.

Dans le cadre des actions de concertation entre le système éducatif et la Recherche, des expériences de polymérisation ont été réalisées par une classe de 1re S, au second trimestre (prérequis : cours de chimie organique de 1re S).

MATERIEL ET PRODUITS NECESSAIRES.

- Styrène fraîchement distillé (afin d'éliminer l'inhibiteur ; la distillation est réalisée sous pression réduite).
- Azobisisobutyronitrile (AIBN).
- Hydroquinone (en petite quantité).
- Ethanol.
- Toluène.
- Bains-marie avec rhéostat, tubes à essai avec bouchons, piluliers avec bouchons, trompes à eau, béchers 400 ml, filtres en verre fritté, propipettes, chronomètres, pipettes, viscosimètres (ils ont été fabriqués par le souffleur de verre du laboratoire), balances de précision, étuve à vide ou dessiccateurs.

PRECAUTIONS.

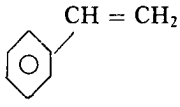
- Travailler sous la hotte, avec propipette, pour verser le styrène.
- Travailler dans une salle bien aérée.
- Lunettes de protection.

Remarque.

L'inhibiteur, toujours présent dans le styrène commercial, peut être éliminé par lavage avec une solution aqueuse diluée de soude, suivie d'une neutralisation avec de l'eau acidulée, puis lavages à l'eau distillée et séchage sur sulfate de magnésium.

GENERALITES.

C'est en 1920, en Allemagne, que STAUDINGER réalise les premiers travaux concernant la polymérisation radicalaire de monomères vinyliques (et en particulier le styrène).

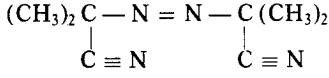


La polymérisation en chaîne se produit par l'intermédiaire de centres actifs (formés par une réaction d'amorçage) portés par les macromolécules et sur lesquels se fixent des molécules de monomères (réaction de propagation) ; la polymérisation s'achève par des réactions de terminaison.

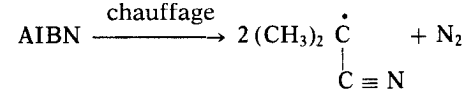
Bien que ce type de polymérisation ait fait l'objet de nombreuses publications ou d'ouvrages généraux (1), on peut rappeler brièvement les mécanismes :

1) **Réactions d'amorçage.**

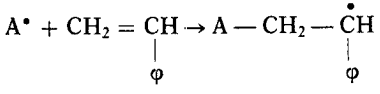
L'amorçage est réalisé par l'AIBN, de la famille des azoïques :



L'AIBN se décompose par chauffage (60 à 80 °C) en donnant deux radicaux libres par molécule, par suite de la rupture homolytique d'une liaison covalente :



Le radical libre formé, noté A•, peut former une liaison covalente avec l'un des électrons π de la double liaison du styrène, alors que le deuxième électron π de la double liaison forme un nouveau radical libre sur le deuxième carbone :



2) **Réactions de propagation.**

Le nouveau radical libre, noté M• peut réagir avec une molécule de styrène, etc., d'où la réaction en chaîne :

$$M^{\bullet} + M \rightarrow M_2^{\bullet}$$
$$M_2^{\bullet} + M \rightarrow M_3^{\bullet}$$
$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$
$$M_j^{\bullet} + M \rightarrow M_{j+1}^{\bullet}$$

en général, il se forme, dans ce type de polymérisation, des enchaînements réguliers tête à queue :

$$-CH_2-\underset{\varphi}{CH}-CH_2-\underset{\varphi}{CH}-CH_2-\underset{\varphi}{CH}-$$

mais on peut aussi obtenir des enchaînements tête à tête ou queue à queue :

$$-CH_2-\underset{\varphi}{CH}-\underset{\varphi}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\varphi}{CH}-\underset{\varphi}{CH}-$$

La durée de croissance d'une chaîne peut varier d'une fraction de seconde à plusieurs secondes (cela dépend du monomère, de la température et du solvant).

3) **Réactions de terminaison.**

Il y a destruction des centres actifs radicalaires par réactions des radicaux entre eux, par exemple :

— deux radicaux peuvent se combiner pour donner une nouvelle liaison carbone-carbone :

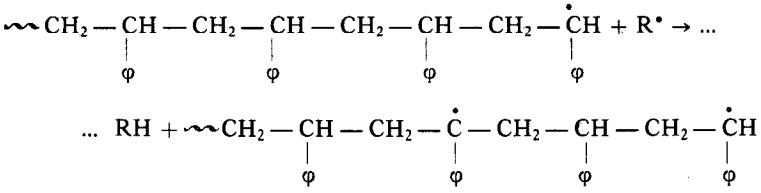
$$\sim CH_2-\underset{\varphi}{\overset{\bullet}{C}H} + \sim CH_2-\underset{\varphi}{\overset{\bullet}{C}H} \rightarrow \sim CH_2-\underset{\varphi}{CH}-\underset{\varphi}{CH}-CH_2 \sim$$

— deux radicaux peuvent réagir par « dismutation » : un atome d'hydrogène passe d'une chaîne à une autre pour donner une molécule saturée et une autre insaturée :

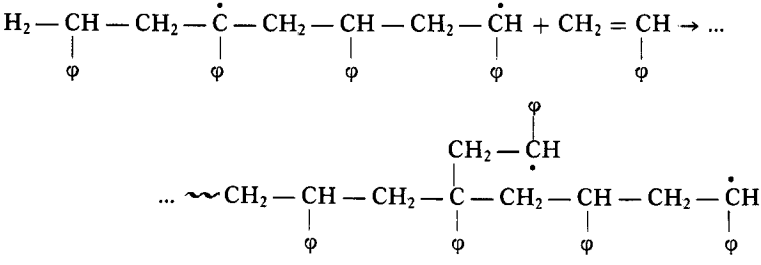
$$\sim CH_2-\underset{\varphi}{\overset{\bullet}{C}H} + \sim CH_2-\underset{\varphi}{\overset{\bullet}{C}H} \rightarrow \sim CH=\underset{\varphi}{CH} + \sim CH_2-\underset{\varphi}{CH_2}$$

Remarques.

a) On peut obtenir des chaînes plus ou moins ramifiées et des pontages. Par exemple, un transfert de chaîne peut s'effectuer d'un radical libre $R^{\bullet}$ à une chaîne :

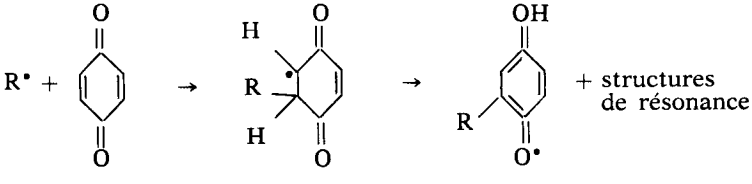


puis, par action avec le monomère :



b) Le diphénol-1,4 (l'hydroquinone) est couramment employé pour éviter la polymérisation de composés sensibles : une très faible quantité inhibe la réaction.

En fait, c'est la *p*-benzoquinone qui est le véritable inhibiteur (elle est obtenue par action du dioxygène, même en trace, sur l'hydroquinone) ; par action sur le radical libre R• la réaction produit un radical quinhydrone qui est suffisamment stable pour ne pas pouvoir servir d'amorceur (2).



MODE OPERATOIRE.

Il est identique pour chacun des huit groupes notés *a*, *b*,... *h*.

— Peser chacun des quatre tubes à essais, notés a_1, a_2, a_3, a_4.

— Ajouter la masse d'AIBN qui convient (voir le tableau 1 ci-après).

— Verser, en utilisant la propipette, sous la hotte, 5 ml de styrène dans chacun des tubes ; déposer au bain-marie.

— Retirer a_1 après 15 minutes,

a_2 après 30 minutes,

a_3 après 45 minutes,

a_4 après 60 minutes.

— Récupérer le polymère.

Chacun des 4 tubes contient du monomère et du polymère (l'AIBN est négligeable) ; on sépare les deux composés en utilisant leurs propriétés de solubilité. En effet, le monomère et le polymère sont solubles dans le toluène, mais seul le polystyrène est insoluble dans l'alcool.

Pour cela :

— Verser 10 ml de toluène dans chaque tube, agiter pour dissoudre le maximum de produit (initialement très visqueux).

— Verser très lentement la solution obtenue dans le bécher de 400 ml contenant 250 ml d'éthanol, en agitant constamment. Le polymère apparaît sous forme de petits grains blancs (ou bien sous forme de filaments ou sous forme collante si l'addition est trop rapide).

— Filtrer sur verre fritté (de porosité 2 ou 3), sous pression réduite (trompe à eau).

— Récupérer le polymère à la spatule ; verser dans le pilulier préalablement taré.

Le séchage du polymère peut être réalisé dans une étuve à vide (à 60 °C) ou dans un dessiccateur (plusieurs heures), de façon à éliminer l'alcool et éventuellement le styrène résiduel ; on peut aussi laisser le polymère plusieurs jours sous une hotte aspirante, mais le séchage est moins parfait.

EXPERIENCES MONTRANT L'EFFET D'UN INHIBITEUR.

Même processus que a_4 par exemple, mais en rajoutant au départ de l'hydroquinone.

CALCULS.

La masse d'AIBN est calculée par rapport à la masse de styrène.

La masse volumique du styrène à 25 °C est 0,9054 g.cm^{-3} ; les 5 ml introduits ont donc une masse de 4,527 g ; d'où le tableau de valeurs :

Pourcentage AIBN en masse	0,5	1	1,5	2
Masse AIBN (en mg)	22,6	45,3	67,9	90,5

Le rendement de la réaction est défini par la relation :

$$\text{Rendement} = R = \frac{\text{masse de polystyrène}}{\text{masse initiale de styrène}}.$$

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

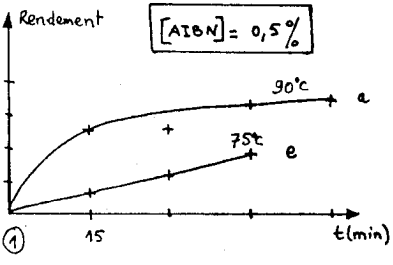
Tableau 1

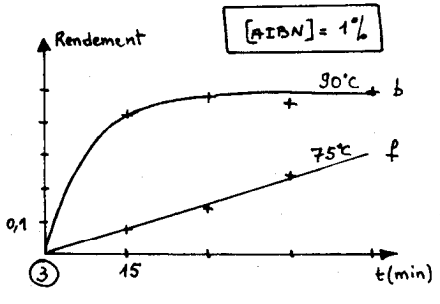
Résultats des expériences

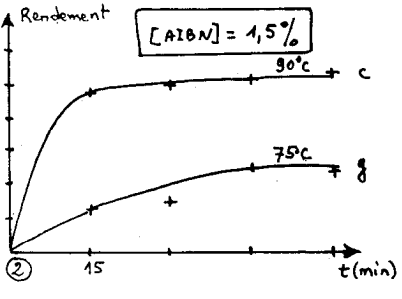
Pourcentage AIBN	Durée (min)	Expériences réalisées à 90 °C	Masse (g) polystyrène	Rendement	Expériences réalisées à 75 °C	Masse (g) polystyrène	Rendement
0,5	15	*a* 1	1,201	0,27	*e*	0,283	0,06
	30	*a* 2	1,189	0,26		0,562	0,12
	45	*a* 3	1,493	0,33		0,876	0,19
	60	*a* 4	1,571	0,35		—	—
1	15	*b*	1,942	0,43	*f*	0,368	0,08
	30		2,166	0,48		0,638	0,14
	45		2,094	0,46		1,081	0,24
	60		2,243	0,50		1,368	0,30
1,5	15	*c*	2,180	0,48	*g*	0,585	0,13
	30		2,250	0,50		0,669	0,15
	45		2,304	0,52		1,152	0,25
	60		2,422	0,54		1,069	0,24
2	15	*d*	2,281	0,50	*h*	—	—
	30		2,385	0,53		0,919	0,20
	45		2,485	0,55		1,320	0,29
	60		2,675	0,59		1,805	0,39

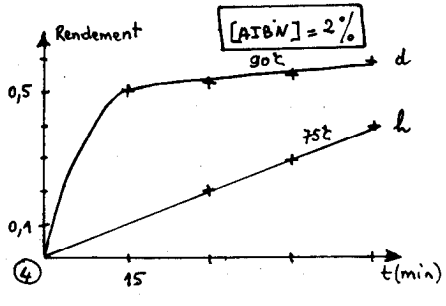
EXPLOITATION DES RESULTATS.

— A concentration en amorceur constante, étudier le rendement de la réaction quand la température varie : voir les courbes 1, 2, 3, 4.

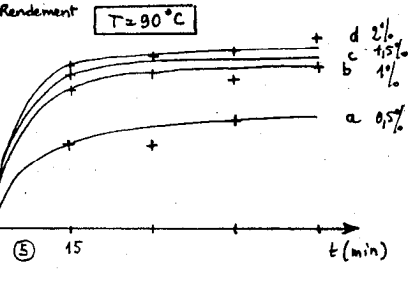


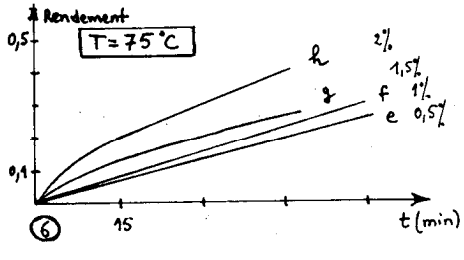






— A température constante, étudier le rendement de la réaction quand la concentration en amorceur varie : voir les courbes 5, 6.





LES RESULTATS.

— L'expérience faisant intervenir l'hydroquinone montre que la polymérisation n'a pas lieu.

— A concentration en amorceur constante, le rendement augmente quand la température augmente.

— A température constante, le rendement augmente quand la concentration en amorceur augmente.

— Quelles que soient la température et la concentration en amorceur, le rendement augmente au cours du temps.

Remarques.

Certaines anomalies peuvent apparaître ; les causes d'erreurs peuvent être, entre autres, les suivantes :

— mauvaise filtration,

— mauvais rinçage des tubes lors de la récupération du polymère,

— existence de problèmes de mise en température car il y a beaucoup de tubes dans la même enceinte,

— influence de O_2 dans les tubes.

DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE APPROCHEE PAR VISCOSIMETRIE.

Principe.

La viscosité d'une solution de polymère est fonction de sa masse molaire. Les travaux de STAUDINGER (3) puis de MARK (4) et HOUWINK (5) ont permis de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse molaire M par la relation : $[\eta] = K.M^{\alpha}$.

> K et α sont des paramètres caractéristiques du système polymère-solvant à température donnée.

Pour les polymères linéaires flexibles (pelotes), on peut considérer que $0{,}5 < \alpha < 0{,}8$. Pour le couple styrène-toluène, à 25 °C, on a : $K = 1{,}18 \cdot 10^{-2}$, (6) $\alpha = 0{,}72$.

Généralités.

La durée d'écoulement d'un fluide dans un capillaire augmente quand la viscosité de ce fluide augmente, donc quand il y a davantage de macromolécules dissoutes et qu'il y a plus de macromolécules de masse molaire élevée.

Si η est la viscosité de la solution macromoléculaire, et si η_0 est la viscosité du solvant pur, on définit la viscosité relative η_r par :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Pour des solutions suffisamment diluées, la viscosité relative est donnée directement par :

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

où :

t = durée d'écoulement d'un volume donné de solution au travers d'un capillaire,

t_0 = durée d'écoulement d'un même volume de solvant pur.

On définit la viscosité spécifique, η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

elle correspond à l'accroissement relatif de viscosité.

On définit la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$$

avec c, concentration massique de la solution (en général, l'unité est le g/ml).

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 :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta_{red}.$$

Mode opératoire.

La température doit rester constante ; il est recommandé de travailler en milieu régulé.

Le viscosimètre possède trois index *a*, *b*, *c* (fig. 1).

L'index *c* devra toujours être au niveau de la surface libre de la solution.

La durée d'écoulement est mesurée entre les index *a* et *b* (la valeur sera retenue si l'on obtient deux fois la même mesure).

— Placer 50 ml de toluène dans le réservoir ; avec une poire en caoutchouc placée en A, pousser le toluène de façon à ce qu'il « monte » à un niveau supérieur à l'index *a*.

Mesurer la durée d'écoulement t_0.

— Dissoudre une masse connue de polystyrène dans les 50 ml de toluène, puis mesurer la durée d'écoulement t_1.

— Ajouter 20 ml de toluène à la solution précédente ; agiter ; ajuster l'index c, mesurer t_2.

— Ajouter 20 ml de toluène ; mesurer t_3...

Les résultats sont consignés dans le tableau :

$t_0 = 73{,}8$ s

Durée d'écoulement (s)	η_{sp}	Concentration (g/ml)	η_{red} (ml/g)
94,3	0,278	0,0190	14,6
89,1	0,207	0,0136	13,0
85,6	0,160	0,0106	11,8

L'étude de la variation de η_{red} en fonction de la concentration est donnée par la fig. 2.

L'ordonnée à l'origine permet de déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$:

$$[\eta] = 8{,}6 \text{ ml/g.}$$

CALCULS.

Ils ont été réalisés à partir du tube c_3.

On a dissous 0,9511 g de polystyrène dans 50 ml de toluène ; la concentration est donc 0,0190 g/ml ; par addition de 20 ml de toluène, elle devient 0,0136 g/ml puis 0,0106 g/ml.

Les références donnent pour valeurs de K et α, à 20 °C : (Polymer Handbook) :

$$K = 4{,}16 \cdot 10^{-3} \qquad \alpha = 0{,}788,$$

ce qui permet de déduire la masse molaire :

$$M^{0{,}788} = \frac{8{,}6}{4{,}16 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow M = 16\,120 \text{ g. mol}^{-1}$$

et le nombre de motifs n :

$$n = \frac{16\,120}{104{,}15} \quad \text{soit} \quad 155 \text{ motifs.}$$

D'autres mesures de viscosité ont été effectuées sur les échantillons c_1, c_4, mais à une seule concentration. Les valeurs obtenues sont assez voisines :

Echantillon	c_1	c_3	c_4
η_{red} (ml/g)	13,8	14,6	15,4

La faible variation observée indique, en première approximation, que la masse molaire a très peu varié au cours de l'expérience *c*.

C'est une des caractéristiques de la polymérisation radicalaire : la masse molaire est pratiquement fixée dès le début de la polymérisation.

La même étude sur l'échantillon a_4 conduit à une viscosité réduite égale à 22,3 ml/g.

Les expériences *a* et *c* ont été effectuées à la même température, mais avec des concentrations différentes en AIBN. L'accroissement de la viscosité pour l'échantillon a_4 indique que sa masse molaire est nettement plus élevée. Cela montre qu'en polymérisation radicalaire, la masse molaire varie en sens inverse de la concentration en amorceur (en première approximation).

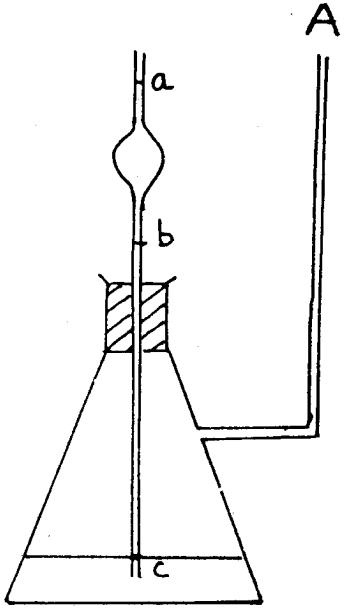


Fig. 1. — Viscosimètre de type Ostwald :
Dimensions souhaitables :
volume du bulbe : 2 à 5 ml,
longueur du capillaire : 12 cm,
diamètre du capillaire : 0,03 à 0,06 cm,
distance entre les repères *b* et *c* : 10 cm.

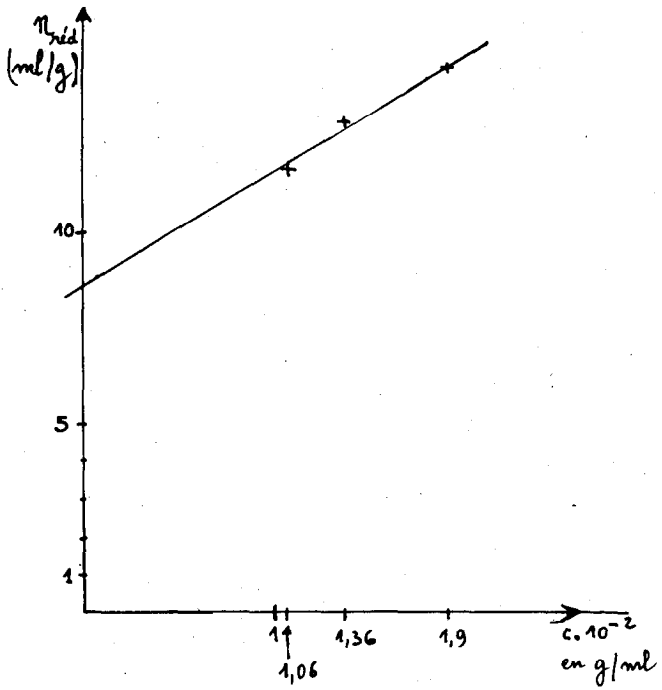


Fig. 2. — Variation de η_{red} en fonction de la concentration.

MASSES MOLAIRES DES MACROMOLECULES.

S'il est facile de déterminer la masse molaire exacte d'une petite molécule comme le styrène à partir des données expérimentales ou du calcul, celle d'un polymère ne peut l'être de façon précise.

Le styrène est composé de molécules de formule C_8H_8. Un polystyrène est composé de chaînes moléculaires de longueurs différentes, cela en raison même de la réaction de polymérisation qui l'a créé. Par exemple, on a vu précédemment que la polymérisation radicalaire faisait intervenir des réactions de transfert ou de terminaison. Ces réactions donnent donc fatalement naissance à des chaînes d'inégale longueur. Un échantillon de polymère sera donc écrit $\overline{+ C_8H_8 +}_{\overline{n}}$ où n dénote une moyenne ; la masse molaire sera donc une masse moyenne.

Cette masse moyenne peut être déterminée à partir de techniques faisant intervenir certaines propriétés des macromolécules.

Certaines méthodes permettent de « compter » le nombre de macromolécules contenues dans une masse connue de polymère, comme les mesures de pression osmotique ou le dosage des groupes terminaux. Il est ainsi possible de déterminer une masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ qui est le quotient de la masse totale du polymère par le nombre de macromolécules qu'elle renferme :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}.$$

Toutefois, cette masse molaire ne décrit pas avec certitude, le composé. Par exemple, le mélange de 2 moles de molécules de masse molaire 1 040 g. mol^{-1} (c'est-à-dire 10 unités de styrène) avec 2 moles de molécules de masse molaire 3 120 g. mol^{-1} (donc 30 unités de styrène) donne approximativement la même masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ qu'un mélange de 3 moles de molécules de masse molaire 936 g. mol^{-1} (9 unités de styrène) avec 7 moles de molécules de masse molaire 2 600 g. mol^{-1} (25 unités de styrène). Les valeurs calculées sont respectivement 2 080 et 2 100.

A cause de cette ambiguïté, il est nécessaire de définir une autre masse moyenne : la masse molaire moyenne en masse (usuellement appelée masse molaire moyenne en « poids ») : $\overline{M}_p$.

Elle est égale à la somme des masses molaires des différentes espèces affectées d'un coefficient égal au quotient de leur masse à la masse totale de toutes les macromolécules :

$$\overline{M}_p = \frac{\sum_i n_i M_i \times M_i}{\sum_i n_i M_i}.$$

Ces grandeurs sont obtenues à partir de mesures de diffusion de la lumière par exemple.

Par définition, le rapport $\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$ a été défini comme décrivant le mieux la disparité des macromolécules ou sa polymolécularité.

Ainsi, si toutes les macromolécules avaient la même masse molaire, les deux moyennes définies précédemment ne seraient pas à envisager ; toutes les méthodes physiques donneraient une seule valeur.

Il s'ensuit que pour un échantillon hypothétique homogène, on a :

$$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} = I = 1.$$

Dans la réalité, on est loin d'une telle homogénéité ; cependant, en quelques cas, la polymérisation anionique permet d'atteindre des valeurs proches de 1.

Les échantillons de tels polymères sont utilisés comme standard permettant d'étalonner les appareils.

Les mesures de viscosité permettent de calculer une autre moyenne dite « viscosimétrique » $\overline{M}_\eta$ définie par l'expression :

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad \text{avec} \quad 0{,}5 < \alpha < 1.$$

Cette formule découle des relations reliant la masse molaire à la viscosité $[\eta] = K \cdot M^\alpha$.

La valeur déterminée à partir de cette méthode est généralement inférieure de 20 % de la masse $\overline{M}_p$.

ETUDE DU POLYMERE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV

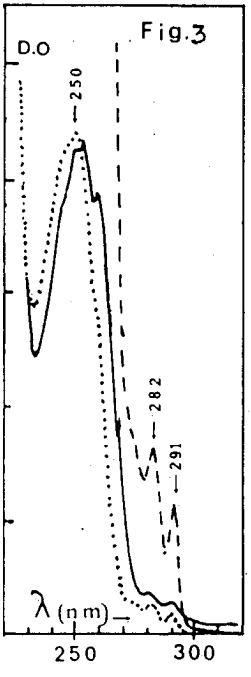
L'absorption de la lumière visible, ultraviolette ou infrarouge a été l'une des premières méthodes physiques utilisées pour examiner la structure moléculaire des substances.

Cette absorption est d'un grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule.

Le styrène présente à 280 nm et à 290 nm deux bandes d'absorption caractéristiques de sa double liaison ainsi qu'on peut le voir sur la fig. 3.

Pour le polystyrène (fig. 4), les deux bandes ont disparu, ce qui permet de « visualiser » le rôle de la double liaison éthylénique au cours de la réaction de polymérisation.

Cette méthode d'analyse, bien que limitée dans son usage, est très sensible. En effet, un premier spectre (fig. 3) de l'échantillon a_4 incomplètement séché sous vide permet de remarquer à 280 nm et 290 nm deux petites bandes d'absorption. Ces deux bandes peuvent être attribuées à du styrène résiduel. Le spectre du même échantillon après un séchage plus complet ne présente plus ces deux signaux. L'absorption UV permet donc de doser, après étalonnage, le styrène résiduel dans un polystyrène.



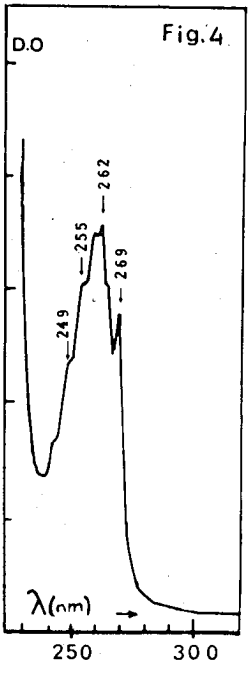


Fig. 3. — Spectre UV de solutions dans CH_2Cl_2 :
— — — : Styrène (solution concentrée),
. . . . . : Styrène (solution diluée),
——— : Polystyrène a_4 incomplètement séché.

Fig. 4. — Spectre UV d'une solution dans CH_2Cl_2 de l'échantillon a_4 « pur ».

ETUDE DU POLYMERE PAR RESONANCE MAGNETIQUE DU PROTON

Dans des conditions appropriées, un échantillon peut absorber un champ électromagnétique (radio-fréquence) à des fréquences régies par les caractéristiques des noyaux possédant un moment magnétique comme le proton ou le carbone 13.

La fréquence de résonance est donc modifiée par le nuage électronique entourant l'atome, donc par son environnement. Il est possible de déterminer ces fréquences caractéristiques des liaisons dans lesquelles l'atome considéré est engagé et d'avoir ainsi une « image » de la molécule à partir des « déplacements chimiques » observés.

Le déplacement chimique δ, exprimé en p.p.m., est la différence de la fréquence d'absorption par rapport à celle d'une molécule prise comme référence, en hertz, divisée par la fréquence appliquée et multipliée par 10^6.

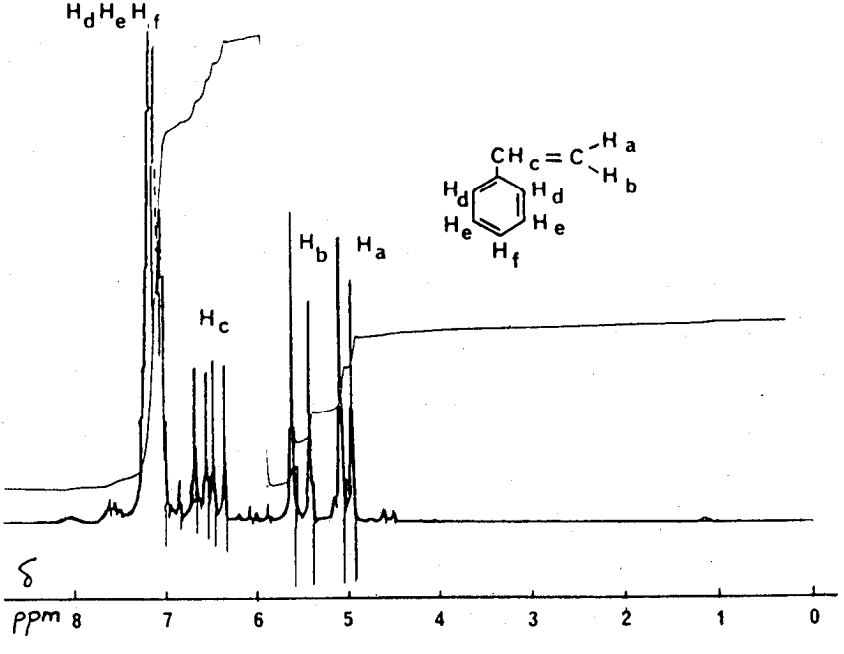
La RMN est une méthode de choix pour l'analyse et l'identification. Elle est couramment utilisée en chimie des polymères pour vérifier la pureté d'un monomère ou pour déterminer la structure ou la micro-structure d'un polymère.

Nous avons examiné, par RMN du proton à 90 MHz, les spectres du styrène et d'un échantillon de polystyrène dissous dans $CDCl_3$ à température ordinaire avec du TMS (tétraméthylsilane) comme référence interne.

Dans le spectre du monomère (fig. 5 *a*), apparaissent les signaux caractéristiques de la double liaison éthylénique. Ces signaux ne sont plus observés dans le spectre du polymère, alors qu'apparaissent des signaux caractéristiques de protons méthines et méthyléniques oléfiniques vers 1-3 p.p.m. (fig. 5 *b*).

Ceci montre donc le rôle que joue la double liaison éthylénique lors de la polymérisation.

a) *Le styrène :*



b) Le polystyrène :

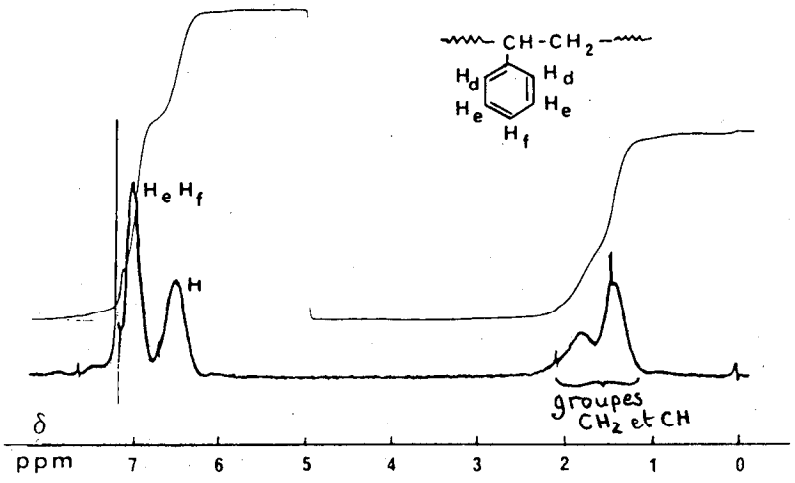


Fig. 5. — Spectre de RMN du proton (90 MHz ; solvant $CDCl_3$; référence TMS).

ETUDE DE L'ECHANTILLON PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE (GPC)

Cette méthode d'analyse tend de plus en plus à s'appeler chromatographie par exclusion stérique (CES).

Elle est basée sur les propriétés des macromolécules en solution. Chaque chaîne de polymère supposée flexible, possède, en solution, une conformation en pelote statistique gaussienne et occupe un certain volume (volume hydrodynamique moyen).

La GPC consiste à fractionner une solution diluée de polymère en la faisant passer à travers une colonne constituée par un gel poreux (ou de la silice) dans lequel ont été formés des pores de dimensions variables. Les molécules ne peuvent pénétrer que dans les pores dont les dimensions sont plus grandes que leur volume hydrodynamique.

Lorsque l'on fait circuler un solvant, les plus grosses molécules ne pénètrent que dans les pores les plus grands. Elles seront éluées les premières alors que les plus petites (avec un gel judicieusement choisi) resteront dans les cavités et ne seront éluées qu'ensuite par ordre de taille décroissante.

A la sortie de la colonne, les molécules sont en général détectées en continu par un réfractomètre différentiel qui mesure

la différence des indices de réfraction du mélange et du solvant pur. Elles peuvent aussi être détectées par spectrophotométrie UV ou par diffusion de la lumière ou par viscosimétrie.

La GPC permet donc de déterminer la proportion relative des macromolécules de différentes masses, c'est-à-dire la distribution des masses molaires. Un étalonnage des courbes en masses molaires est effectué en utilisant des échantillons isomolaires du même polymère. A partir de cet étalonnage, il est possible de déduire les masses molaires moyennes à partir des courbes de distribution.

Nous avons analysé par GPC trois échantillons du groupe c (polymérisation à 90 °C avec 1 % d'AIBN ; durée de réaction : 15 min, 45 min, 60 min). La courbe d'étalonnage a été effectuée avec des polystyrènes « standard » (fig. 6).

Ainsi qu'on peut le voir sur le tableau 2, on observe que la variation des masses molaires varie relativement peu au cours de la polymérisation, le nombre de motifs polymérisés ou degré de polymérisation $\overline{DP}_n$ est « presque » fixé dès le début de la réaction (les mesures de η effectuées en classe nous avaient déjà indiqué cette tendance).

En revanche, la distribution des masses molaires est large, ce qui indique une grande disparité des macromolécules (I variant de 2,1 à 2,9).

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration en AIBN, nous avons aussi analysé par GPC l'échantillon a_4 obtenu à 90 °C, pendant la même durée de polymérisation que c_4 mais avec une concentration plus faible en AIBN (0,5 %). Les masses molaires sont nettement plus élevées. Ceci indique que le nombre de motifs fixés croît lorsque la concentration en AIBN décroît et est en accord avec la théorie. En effet, en première approximation, la masse est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la concentration en amorceur.

Lors de la visite du Laboratoire, nous avons réalisé devant les élèves une polymérisation du styrène par voie anionique. Ce mode de synthèse, irréalisable au lycée, fait intervenir des techniques de travail sous vide avec des produits de très haute pureté (les centres actifs sont très sensibles aux impuretés).

L'expérience consistait à préparer des oligomères du styrène par distillation lente d'une solution diluée de styrène sur un miroir de sodium puis de polymériser le reste du monomère sur les centres actifs ainsi créés. Les élèves ont pu ainsi voir une solution d'anions polystyryle de coloration rouge et une polymérisation ne faisant intervenir ni transfert ni terminaison, c'est-à-dire du polymère « vivant ».

Cette dénomination indique que la masse du polymère croît avec la quantité de monomère introduit, que les centres actifs sont stables et que la masse molaire est reliée à la quantité de monomère polymérisé et à la concentration en centres actifs par une relation simple.

Cette méthode permet d'obtenir des polymères de masse désirée et ayant une distribution étroite des masses molaires.

Le polymère « anionique » préparé devant les élèves a été analysé par GPC : il présente un indice de polymolécularité faible (1,06) et les molécules ont donc sensiblement même taille bien que leur masse moyenne en nombre soit nettement plus élevée que celle des échantillons synthétisés au lycée (fig. 6).

Tableau 2

Détermination des masses molaires en nombre $\overline{M}_n$ et en masse $\overline{M}_p$ des échantillons c par GPC

		$\overline{M}_n$	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_p/\overline{M}_n$	$\overline{DP}_n$
Polystyrène	c_1	6 790	14 350	2,11	65
	c_3	8 160	23 690	2,90	78
	c_4	9 450	26 550	2,81	91

éluant : THF ; 1 ml. min^{-1} ;
6 colonnes styragel 10^6, 10^5, 10^4, 10^3, 500Å, 100 Å.

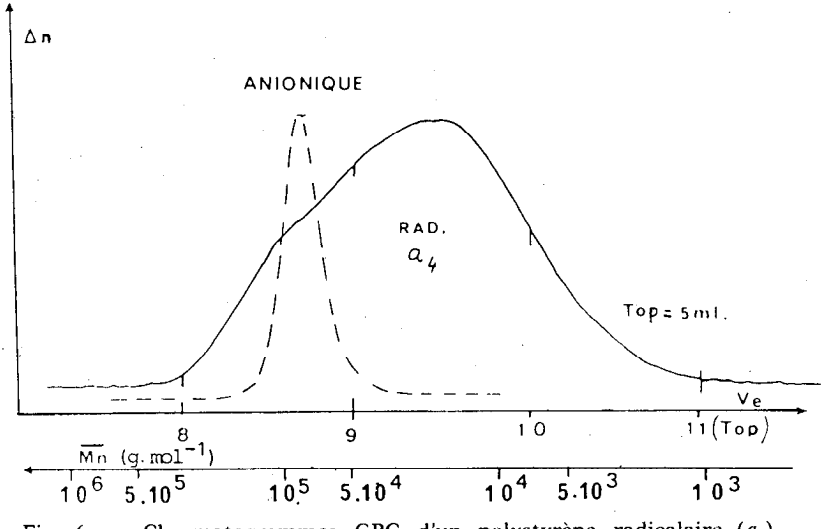


Fig. 6. — Chromatogrammes GPC d'un polystyrène radicalaire (a_4) ($\overline{M}_n$ = 14 900 g. mol^{-1}) et du polystyrène anionique ($\overline{M}_n$ = 80 000 g. mol^{-1}).

REFERENCES

(1) Chimie macromoléculaire. Macromolécules synthétiques.
P. Sigwalt. Technip Paris 1967.

B.U.P. n° 563 (mars 1974).
P. Rempp, J. Brossas.

J. Chem. Educ. *58*, novembre 1981.

Cours de chimie organique (classes préparatoires).

Synthèses et caractérisation de macromolécules.
J. Prud'homme et R. E. Prudhomme. P.U.M. Montréal 1981.

Olympiades de chimie 1984-1985.

Methoden der organischen chimie.
Houben-Weyl. Makromolecular stoffe.

(2) C. C. Price et D. H. Read. — J. Polymer Sci. *1*, 44 (1946).

(3) H. Staudinger. — Zeitsch. Phys. Chem. *A 153*, 391 (1931).

(4) H. Mark. — Der Feste Körper. Hirzel, Leipzig (1938).

(5) R. Houwink. — J. Prakt. Chem. *157*, 15 (1940).

(6) Polymer Handbook.