

## Exercice 1

Un fabricant produit plusieurs grades du même polymère avec **des** distributions de masse molaire différentes :

- G1 : oligomère de faible masse molaire :  $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , supposé monodisperses ;
- G2 : polymère de masse molaire moyenne en nombre  $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , avec une dispersité  $\bar{D} = 2$  ;
- G3 : polymère de haute masse molaire moyenne en nombre  $480\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{D} = 1,8$ .

① Par erreur, il a été introduit 0,5 % en masse du produit G1 dans le produit G2. Calculer la nouvelle distribution de masses molaires ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{D}$ ) de l'échantillon obtenu.

② Croyant bien faire, on décide d'ajouter une certaine quantité du troisième polymère G3 afin de ramener la masse molaire moyenne en nombre à  $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Calculer la quantité  $m$  de G3 à additionner à 100 g du mélange précédent. Quelle sera la nouvelle valeur de la dispersité  $\bar{D}$  ?

### **Solution**

① Dans le premier cas, il a été introduit 0,5 % en masse du polymère 1 dans le polymère 2.

100 g de mélange seront donc constitués de 0,5 g de G1, soit  $2,50 \times 10^{-4}$  mole de G1 et 99,5 g de G2, soit  $99,5/120\,000 = 8,292 \times 10^{-4}$  mole de G2.

Les fractions molaires **des** deux **polymères** sont  $f_1 = 0,232$  et  $f_2 = 0,768$ , d'où :

$$\bar{M}_n = 0,232 \times 2\,000 + 0,768 \times 120\,000 = 92\,624\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \frac{0,5}{100} \times 2\,000 + \frac{99,5}{100} \times 120\,000 \times 2 = 238\,810\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ;$$

$$\bar{D} = 2,58$$

② On considère 100 g du mélange précédent et on ajoute une masse  $m$  du polymère G3.

Il faut calculer les nouvelles fractions molaires **des** trois **polymères** présents et résoudre l'équation avec  $\bar{M}_n = 120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sachant que le nombre  $N_3$  de moles du polymère 3 est  $N_3 = m/480\,000$  :

$$N_1 = \frac{0,5}{2\,000} = \frac{50}{200\,000}, \quad N_2 = \frac{99,5}{120\,000}, \quad N_3 = \frac{m}{480\,000}$$

$$120\,000 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3} 2\,000 + \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_3} 120\,000 + \frac{N_3}{N_1 + N_2 + N_3} 480\,000$$

$$(N_1 + N_2 + N_3) \times 120\,000 = N_1 \times 2\,000 + N_2 \times 120\,000 + N_3 \times 480\,000$$

$$= 0,5 + 99,5 + m$$

$$\text{Soit } m = 39,33 \text{ g.}$$

On retrouve aussi directement cette relation à partir de  $\overline{M}_n = \sum_i f_i \cdot \overline{M}_{n,i}$  :

$$\overline{M}_n = \sum_i \frac{N_i}{N_1 + N_2 + N_3} \cdot \overline{M}_{n,i}$$

Soit :

$$(N_1 + N_2 + N_3) \cdot \overline{M}_n = \sum_i N_i \cdot \overline{M}_{n,i} = \sum_i m_i$$

$$\left( \frac{50}{200\,000} + \frac{99,5}{120\,000} + \frac{m}{480\,000} \right) \times 120\,000 = 0,5 + 99,5 + m$$

Attention à ne pas oublier de recalculer les fractions massiques. Le détail **des** valeurs numériques avec la valeur trouvée  $m = 39,33 \text{ g}$  est repris ci-dessous :

$m_1$	$m_2$	$m_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5	99,5	39,33	$3,587 \times 10^{-3}$	$7,138 \times 10^{-1}$	$2,8261 \times 10^{-1}$
$N_1$	$N_2$	$N_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$2,500 \times 10^{-4}$	$8,292 \times 10^{-4}$	$8,208 \times 10^{-5}$	$2,153 \times 10^{-1}$	$7,140 \times 10^{-1}$	$7,069 \times 10^{-2}$

Les masses molaires moyennes sont les suivantes :

$$\overline{M}_n = 1,200 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad \overline{M}_w = 4,155 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \mathcal{D} = 3,46$$

On peut aussi faire le calcul avec un mélange à deux composantes dont la première est celle du mélange précédent. Cela suppose d'avoir la bonne réponse à la première question.

## Exercice 2

Les copolymères élastomères thermoplastiques ramifiés sont **des** produits intéressants pour l'élaboration de matériaux d'emballage. Cet **exercice** est tiré d'un brevet qui décrit l'élaboration de tels copolymères en quatre étapes et reprend succinctement les conditions opératoires [12].

① 6 kg de toluène et 430 g de styrène sont introduits sous atmosphère inerte dans un réacteur de 10 L à 60°C. On ajoute  $7 \times 10^{-3}$  mole de *n*-BuLi. La réaction est poursuivie jusqu'à consommation totale du monomère.

② On ajoute ensuite à cette solution à nouveau  $7 \times 10^{-3}$  mole de *n*-BuLi et 80 g de styrène et la polymérisation est poursuivie jusqu'à consommation totale du monomère.

③ On ajoute alors un mélange de 120 g de styrène et 210 g de butadiène. La polymérisation est poursuivie jusqu'à consommation totale **des** monomères.

④ En fin de réaction, on ajoute  $3,5 \times 10^{-3}$  mole de tétrachlorosilane. Le polymère résultant est précipité par addition de méthanol et filtré.

Décrire les réactions mises en jeu, les macromolécules obtenues et leurs masses molaires.

### **Solution**

Les polymérisations mises en jeu sont **des** polymérisations anioniques et l'on profite du caractère vivant pour construire pas à pas les séquences. Si l'on reprend l'ensemble du protocole opératoire, on voit que les deux premières étapes conduisent à deux populations de polystyrène de masses molaires différentes. La troisième étape « accroche » ensuite un copolymère styrène-butadiène à l'extrémité de celles-ci (les données de l'**exercice** précédent montrent que ce copolymère est un copolymère à gradient). Ces copolymères sont enfin couplés pour donner **des polymères** en étoile à 4 branches par l'addition de tétrachlorosilane.

① La première étape forme **des** macromolécules de PS vivantes. Il n'y a pas désactivation **des** chaînes en fin de réaction. La masse molaire moyenne en nombre **des** macro-anions polystyrène est :

$$\overline{M}_{n,1} = \frac{430}{7 \times 10^{-3}} \approx 61\,430 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

② Lors de la seconde étape, on ajoute à la solution précédente à nouveau  $7 \times 10^{-3}$  mole de *n*-BuLi et 80 g de styrène. De nouvelles chaînes vont être amorcées avec le BuLi ajouté ici et le styrène va se répartir sur la totalité des centres actifs portés par le *n*-BuLi ou le PSLi de la première étape, soit 2 fois  $7 \times 10^{-3}$  mole. La masse molaire moyenne des nouvelles séquences PS formées ici est égale à :

$$\overline{M}_{n,2} = \frac{80}{2 \times 7 \times 10^{-3}} \approx 5\,710 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

À la fin de cette étape, on aura dans le réacteur une première population de PS vivant de masse molaire moyenne  $\overline{M}_{n,1} + \overline{M}_{n,2}$  et une seconde population en quantité identique de masse molaire moyenne  $\overline{M}_{n,2}$ .

③ Le mélange de 120 g de styrène et 210 g de butadiène va se répartir sur les deux populations puisque toutes les macromolécules portent un centre actif à leur extrémité (polymérisation vivante). La masse molaire moyenne de cette séquence est :

$$\overline{M}_{n,3} = \frac{120 + 210}{2 \times 7 \times 10^{-3}} \approx 23\,570 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut se référer aux rapports de réactivité de l'exercice précédent pour connaître la structure de ce copolymère :  $r_s = 0,1$  ;  $r_B = 10$ .

Le rapport molaire en monomère  $x_B$  est  $x_B = \frac{210/54}{120/104} = 3,37$

$$X_B = \frac{1 + r_B \cdot x_B}{1 + r_s / x_B} = \frac{1 + 10 \cdot 3,37}{1 + 0,1 / 3,37} = 33,7$$

$$F_B = 0,97 \text{ et } F_s = 0,03$$

Le copolymère sera donc très riche en unités monomère butadiène en début de polymérisation. Il y aura un gradient de composition des unités monomère butadiène vers les unités monomère styrène tout au long de cette séquence.

④ L'addition de tétrachlorosilane provoque le couplage des macro-anions quatre par quatre. Les 2 fois  $7 \times 10^{-3}$  moles de macro-anions conduiront donc à  $0,5 \times 7 \times 10^{-3}$  mole de macromolécules (polymères en étoile à 4 branches).