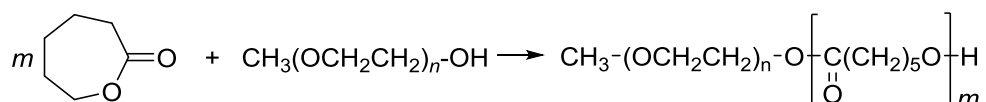


TD Polymères 5

Exercice 1

On veut obtenir un kilo d'un copolymère à blocs poly(éthylène glycol-caprolactone) en partant d'un poly(éthylène glycol) méthyl éther (MPEG) et en polymérisant l' ϵ -caprolactone (CL) par un processus de polymérisation anionique vivante selon le schéma général ci-dessous :

Le MPEG a une masse molaire moyenne en nombre égale à $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On veut avoir un bloc



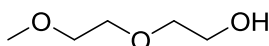
polycaprolactone de masse molaire moyenne en nombre égale à $18000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quels seront les nombres de moles en MPEG et en ϵ -caprolactone à mettre en œuvre ainsi que les quantités correspondantes en admettant une conversion totale en monomère? Quel est le degré de polymérisation du bloc polycaprolactone ?

Exercice 2 : Polymérisation de l'oxyde d'éthylène - Synthèse d'un macromonomère

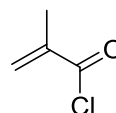
On amorce la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par le sel de potassium du diéthylène glycol méthyl éther (DEGME). Pour cela, on fait couler lentement 6 mL de DEGME ($M = 120 \text{ g/mol}$; $d = 1.01$) sur 1 g d'hydruure de potassium (KH; $M = 40 \text{ g/mol}$) en suspension dans le THF. Après réaction, on additionne lentement 40mL d'oxyde d'éthylène ($M = 44 \text{ g/mol}$; $d = 0.88 \text{ g/mL}$). En fin de réaction, on désactive l'alcoolate par addition de chlorure de l'acide méthacrylique (chlorure de méthacryloyle) en excès.



Oxyde d'éthylène



DEGME

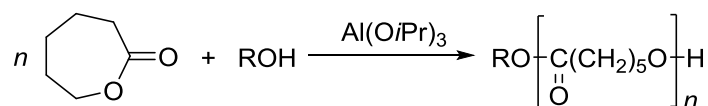


Chlorure de méthacryloyle

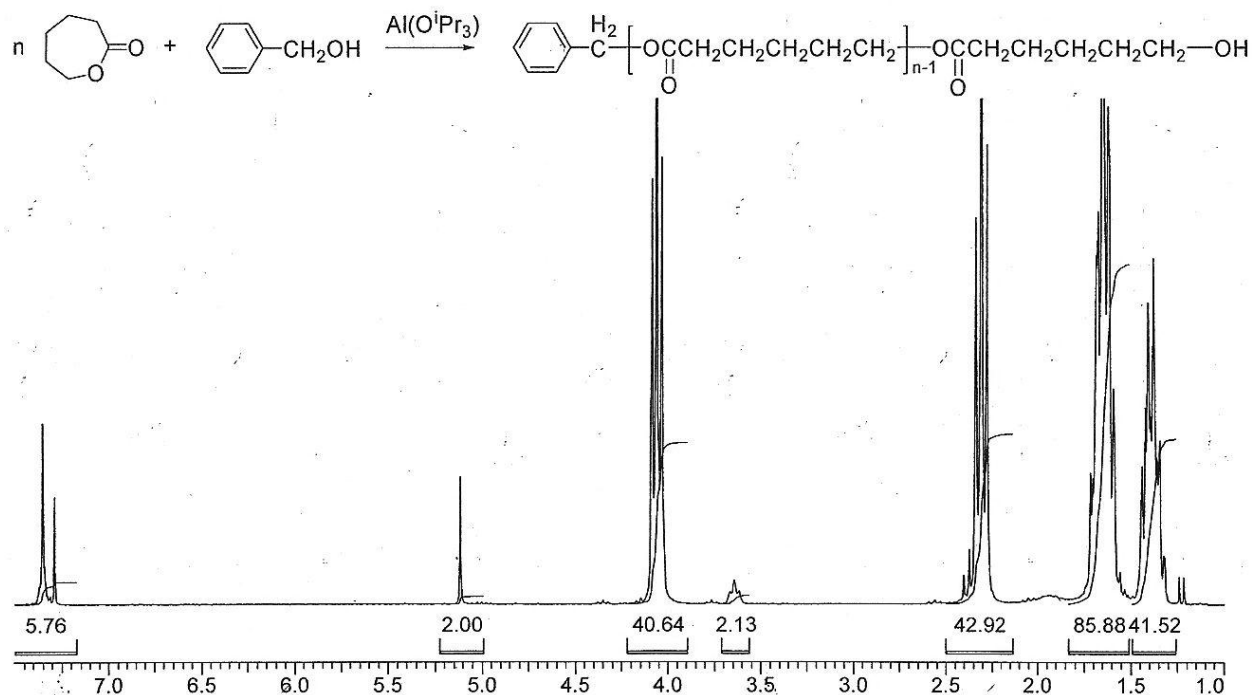
1. Ecrire les réactions mises en jeu.
2. Quel sera le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère obtenu ? (On fera attention à la stœchiométrie des réactifs)

Exercice 3 : Analyse RMN d'une polycaprolactone

On polymérise l' ϵ -caprolactone (CL) avec l'isopropylate d'aluminium(III) comme amorceur, en présence d'un alcool ROH agissant comme agent de transfert. Toutes les chaînes sont ainsi fonctionnalisées en extrémité par le radical R issu de l'alcool. La réaction globale peut donc être représentée de la façon suivante :



La figure ci-dessous montre le spectre RMN de l'oligocaprolactone (c'est-à-dire un polymère de faible masse moléculaire) fonctionnalisée par l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$.



1. En vous aidant de la valeur des différentes rais intégrales, proposer une attribution pour les différentes raies observées sur le spectre, sachant que le triplet à 3,6 ppm est attribué aux deux atomes d'hydrogène du groupe méthylène terminal de la chaîne (le solvant utilisé est le chloroforme deutéré).

2. Quel est le degré de polymérisation moyen en nombre de ce polymère ?