

Partie I

Statique et dynamique de polymères liquides

Chapitre 1

Généralités sur les polymères

Résumé

Les matériaux polymères sont caractérisés par leur nature chimique, par l'architecture des molécules et par l'état qu'elles adoptent selon les conditions thermodynamiques. Nous présentons quelques types de synthèse et leur effet sur la stéréochimie et sur la polydispersité. Nous indiquons enfin quelques méthodes de caractérisation et de fractionnement ¹.

¹La plupart des éléments présentés dans ce chapitre sont tirés des références [12, 13].

Abridged English Version

The macromolecular nature of polymeric materials ² was suggested in 1920 by Stautinger and demonstrated during the 1920s: the basic element of these materials are long molecular chains of covalently bonded atoms. The repeating unit is usually called a monomer.

1.1 Various types of polymers and applications

The information contained in polymers varies greatly; it is present in the architecture of the molecule (type and position of branching) and in the sequence of monomers when several types are present.

Some biological polymers like DNA and RNA contain a huge amount of information; they are purely linear molecules: information is contained in the sole sequence of monomers.

Some natural polymers and most synthetic polymers contain very little information: they consist of almost only one type of monomers (they are called *homopolymers*); only branching contains information.

Copolymers constitute an intermediate type of polymers: they contain a few different types of monomers; their sequence and architecture are greatly intertwined.

In the remainder of the present work, we are almost only concerned with homopolymers.

1.1.1 Classification of polymeric materials

Thermoplastics consist of independent macromolecules, which may be linear or branched. They are in the liquid state above a certain temperature. In the solid state, some of them are *amorphous*, others are *semi-crystalline* (figure 1.2).

Elastomers consist in a loosely cross-linked network (figure 1.3a). They resist large deformations without breaking.

Thermosets (figure 1.3b) consist in a highly cross-linked network. They are almost rigid.

1.1.2 Some usual homopolymers

Some usual homopolymers are presented on figures 1.4 and 1.5.

1.1.3 Copolymers

The elaboration of new homopolymers has now most often given way to that of materials uniting properties of different polymers. Since two different homopolymers are most usually incompatible, emphasis is given to *copolymers* which contain, within the molecular structure, several different types of monomers. Different possible arrangements of the monomers can be obtained, which yields different types of copolymers (figure 1.6).

Incompatibility between various parts of a copolymer often creates microphase separation (figure 1.7).

²Most elements presented in this chapter are taken from references [12, 13].

1.1.4 Liquid polymers

In the liquid state, when solvent is added, a homopolymer can be observed in different concentration regimes: *dilute*, *semi-dilute* and *concentrated solutions* (figure 1.8). The *melt* is the no-solvent limit.

1.2 Synthesis methods

We define *tacticity*, *monomer orientation* (head-to-head and head-to-tail choice in some cases) and *polydispersity*.

1.2.1 Synthesis classification

Carothers' classification of polymerization mechanisms is based on the products of reaction (figures 1.11 and 1.12): *polycondensation* reactions produce by-products of small molecular weights, whereas *polyadditions* do not (they imply multiple-bond or ring opening).

The way macromolecules are built allows for another classification (figure 1.13). In *step-polymerizations*, growing chains react either with free monomers or with other growing chains. In *chain-polymerizations*, in contrast, growing chains only react with yet unreacted monomers.

Due to reaction requirements (temperature and heat transfer, viscosity and species diffusion), a variety of processes are used. Most usually, they specifically depend on the particular synthesis being carried out.

1.2.2 Influence of synthesis on tacticity

A precise knowledge of the reaction mechanism is required to really predict the influence of the synthesis conditions on the stereochemistry of the product. Most effects in this area are now obtained through catalysis reactions. Ziegler and Natta led the first stereo-controlled reactions in the 1950s. New methods now most often imply metallocene catalysts [14].

1.2.3 Step-polymerization and polydispersity

Carothers' theory of step-polymerization yields the number-averaged molar mass of the polymer (equation 1.6) as a function of the extent of reaction p (equation 1.5).

A more complete statistical theory, due to Flory, also gives the mass-averaged molar mass (equation 1.12) and the polydispersity index $I \simeq 2$ (equation 1.13).

Polydispersity is thus important for samples prepared through step-polymerization.

1.2.4 Chain-polymerization and polydispersity

A similar analysis can be carried out for chain-polymerization. The resulting polydispersity depends on the termination reactions that dominate. Polydispersity is still high: $1.5 \leq I \leq 2$ (equations 1.16 and 1.17).

The only exception is anionic polymerization, for which termination reactions are almost absent in some cases. This type of situation is referred to as *living polymers*: the

reaction goes on if monomer is added. The molar mass distribution of living polymers is very narrow (equation 1.21).

In the following chapters, we consider *monodisperse melts* (i.e., of ideally narrow molar mass distributions). In practice, they must be prepared by anionic polymerization or obtained from a more polydisperse melt by fractionation.

1.2.5 Synthesis and branching

Branching has drastic consequences on viscosity (at low degrees of branching) and on elasticity (at higher levels of branching, when the sample is a gel instead of a liquid).

When step-polymerization is used, a careful choice of stoichiometry between regular difunctional units and multifunctional units (which initiate branching) usually allows for a satisfactory control (figure 1.15).

In most cases, classical synthesis methods using chain-polymerization cannot eliminate branching (figure 1.16). Metallocene catalysts, however, allow for a control of transfer reactions towards pre-existing chains and are therefore useful for controlling branching [14].

1.2.6 Characterization and fractionation

For some applications or studies, narrow distributions are needed. Sometimes, only characterization is required. We here present some usual methods that apply to linear polymers. A possible method for branched polymers is presented in chapter 6.

Characterization

Some methods are purely observatory: they give access to some information about the mass distribution but do not allow for any separation.

Colligative properties of a solution are related to the sole number of molecules of solute (in the limit of high dilutions). Characterization methods that use these properties correspondingly yield the number-averaged molar mass of the polymer sample: membrane osmometry, vapour pressure osmometry, ebulliometry and cryoscopy.

In some cases, it is possible to analyse quantitatively the chain ends. If some complementary data is known on the polymer, it yields useful information.

Scattering methods (light scattering, small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering) give access to the mass-averaged molar mass \overline{M}_w of the sample (équation 1.2).

Dilute solution viscometry yields an averaged molar mass that is intermediate between \overline{M}_n and \overline{M}_w (equation 1.22).

Fractionation methods

Precipitation can be used as a fractionation method: when a bad solvent is progressively added or when the solution is cooled down, long chains segregate first from the solution. A careful process yields fractions whose mass distributions are narrower than that of the initial sample. This process is slow, however, and fractions are not very narrow.

Gel permeation chromatography allows for a much better resolution. The solution is made to pass through a porous medium (usually gel beads). Small molecule explore

many pores and are slow, whereas longer molecules are more rapid. Transit time and synchronized detection yield almost the complete molar distribution. Fractions of quite narrow distributions can also be extracted.

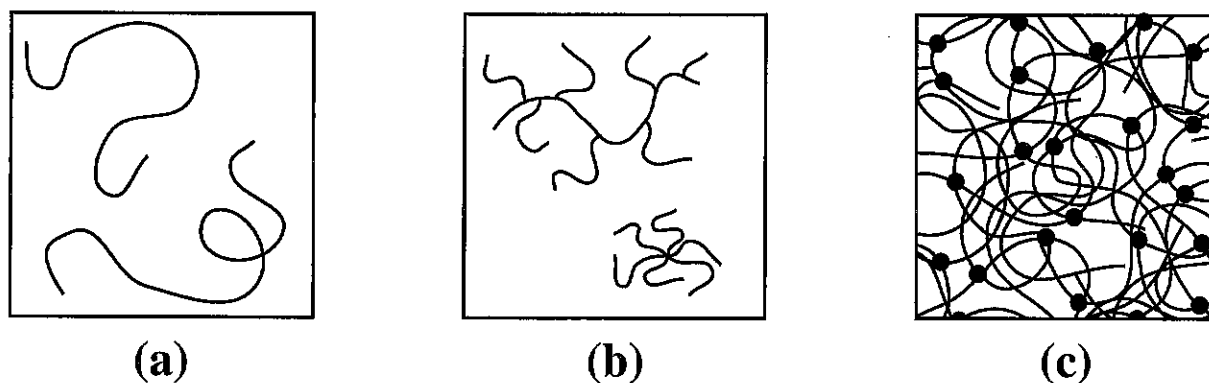


Figure 1.1: Trois architectures possibles de molécule. (a) Chaînes linéaires. (b) Molécules branchées: elles contiennent chacune quelques points de branchement; leur extension est finie. (c) Réseau réticulé: les molécules sont liées par des liaisons permanentes (covalentes); le réseau s'étend à tout l'échantillon.

Figure 1.1: Three possible molecule architectures. (a) Linear chains. (b) Branched molecules: each of them contains a few branching points; their spatial extension is finite. (c) Crosslinked network: molecules are linked through permanent, covalent bonds; the network extends over the whole sample.

Introduction

Les propriétés des matériaux polymères diffèrent souvent notablement de celles des autres matériaux. Ainsi, dès 1820, Thomas Hancock observa la rhéofluidité du caoutchouc naturel: sa fluidité augmente s'il est soumis de façon répétée à d'importantes déformations. Vingt ans plus tard, Goodyear obtint un caoutchouc aux propriétés élastiques améliorées, en chauffant le caoutchouc naturel avec du soufre: la vulcanisation était née. La seconde moitié du dix-neuvième siècle vit l'apparition de nombreux polymères synthétiques et l'amélioration de polymères naturels.

Pourtant, leur nature macromoléculaire était alors insoupçonnée: on les croyait composés de petites molécules associées physiquement en agrégats. C'est en 1920 que Hermann Staudinger formula l'hypothèse que les polymères étaient composés de très grandes molécules (appelées *macromolécules*) constituées de la répétition de groupes chimiques simples liés entre eux par des liaisons covalentes: les *monomères*. Ses travaux de la décennie 1920-1930 convainquirent peu à peu ses contemporains de la validité de cette hypothèse. Dans les années qui suivirent, des contributions décisives, tant expérimentales



Figure 1.2: Polymère thermoplastique à l'état solide. (a) Thermoplastique amorphe: la conformation des molécules est désordonnée. (b) Thermoplastique semi-cristallin: certaines zones (domaines cristallins) présentent un arrangement ordonné de brins appartenant à des molécules différentes.

Figure 1.2: Solid thermoplastic polymer. (a) Amorphous thermoplastic: the molecules have disordered conformations. (b) Semi-crystalline thermoplastic: some regions (crystalline domains) display ordered arrangements of chain strands that belong to different molecules.

que théoriques, furent apportées par Paul Flory, au coeur d'une physique des polymères déjà en fort développement.

1.1 Types de polymères et applications

Les polymères existent aujourd'hui en très grand nombre. Ils recèlent une quantité d'information très variable; celle-ci peut constituer un critère de classification.

Les polymères biologiques sont le plus souvent des macromolécules linéaires (sans ramification). Ils n'en contiennent pas moins une gigantesque quantité d'information, car plusieurs types de monomères coexistent dans une même molécule, dans une très longue séquence bien déterminée. L'information contenue dans cette séquence est vitale pour l'organisme³. Ainsi, les protéines, qui ont de multiples fonctions dans la cellule, peuvent atteindre quelques centaines de monomères choisis parmi vingt acides aminés distincts.

³Pour l'ADN, on sait aujourd'hui qu'une partie seulement de l'information présente est pertinente, directement utilisable par la cellule pour l'élaboration de protéines. Il est cependant admis comme probable que les autres segments (brins non-codants) aient un rôle sinon dans l'évolution à long terme de l'expression des gènes dans l'organisme (vieillesse), du moins dans l'évolution de l'espèce (un brin non-codant pouvant être réactivé par une mutation).

La séquence de ces monomères détermine dans une large mesure la conformation de la protéine dans l'espace, décisive notamment pour l'activité enzymatique, vitale pour la cellule. L'ARN et l'ADN également, avec quatre types de monomères, contiennent une grande quantité d'information (le patrimoine génétique de l'organisme), même si leur conformation est essentiellement indépendante de la séquence des monomères ⁴.

Certains polymères naturels, et la plupart des polymères synthétiques connus depuis longtemps, comportent au contraire assez peu d'information: les molécules qui les composent consistent en une répétition d'un monomère unique, presque sans variation: on les appelle des *homopolymères*. L'information qu'ils contiennent concerne essentiellement l'architecture du polymère (points de branchement et portions linéaires). Nous donnons ci-dessous (paragraphe 1.1.1) un aperçu des structures possibles. Nous présentons quelques homopolymères, parmi les plus courants, au paragraphe 1.1.2.

Dans une catégorie intermédiaire entre les polymères biologiques à grande quantité d'information et les homopolymères, on pourrait classer les *copolymères*, constitués d'un agencement de quelques types de monomères seulement. L'architecture et la séquence sont cette fois-ci indissolublement liées: non seulement un point de branchement peut coïncider avec un changement de type de monomère, mais la conformation de la molécule dans l'espace est très directement dépendante de la séquence des monomères; nous évoquons ces aspects au paragraphe 1.1.3.

Dans ce travail, nous étudierons uniquement les propriétés des homopolymères, le plus souvent des polymères linéaires, mais parfois également des polymères branchés. Nous nous restreignons même aux polymères liquides, dont nous donnons quelques éléments de description au paragraphe 1.1.4.

1.1.1 Classification des matériaux polymères

Une classification usuelle distingue les polymères *thermoplastiques*, les *élastomères*, et les *thermostables*. Ces catégories de comportement correspondent en fait à différentes architectures de matériau, à l'échelle moléculaire.

Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont liquides au-dessus d'une certaine température. Ils sont en effet constitués de molécules linéaires ou branchées (figure 1.1), qui ont donc chacune leur autonomie; c'est ce qui autorise la liquéfaction de ces matériaux. A l'état solide, on distingue les thermoplastiques *amorphes* et les thermoplastiques *cristallins*. Dans les thermoplastiques amorphes, la conformation des molécules est entièrement désordonnée (figure 1.2a); ils sont caractérisés par une température T_g de transition vitreuse, entre l'état solide et l'état liquide, qui correspond à la mise en mouvement des molécules. Les thermoplastiques cristallins (plus exactement semi-cristallins) présentent au contraire des domaines cristallins, très ordonnés (figure 1.2b); une température de fusion T_m marque le passage de ces domaines cristallins à l'état liquide. La différence entre les deux types de thermoplastiques provient tout à la fois d'une interaction plus ou moins importante

⁴D'autres polymères biologiques (cellulose, actine par exemple) ont au contraire un rôle structural dans la cellule, et se classeraient plutôt avec les polymères synthétiques (homopolymères).



Figure 1.3: (a) Elastomère, constitué d'un réseau réticulé assez lâche; la liberté des molécules sur de grandes longueurs confère au matériau son élasticité. (b) Polymère thermostable: réseau très serré; le matériau est rigide.

Figure 1.3: (a) An elastomer is a loosely crosslinked network. The elasticity of the material arises from the conformational freedom of long strands of the molecules. (b) Thermoset: densely crosslinked network. The material is rigid.

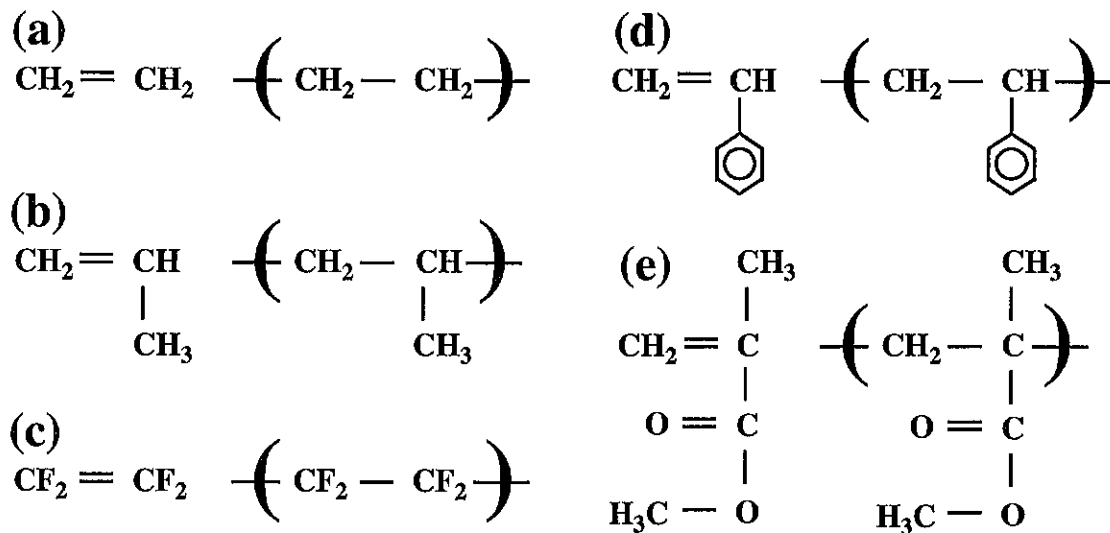


Figure 1.4: Quelques homopolymères courants et leurs principales applications. (a) Polyéthylène (PE). Objets moulés, canalisations, films, isolation électrique. (b) Polypropylène (PP). Plus rigide et moins dense que le PE. Usages similaires. (c) Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Moulage, films, revêtements, "Teflon"; chimiquement inerte, excellent isolant électrique, faible coefficient de friction. (d) Polystyrène (PS). Objets moulés bon marché. (e) Polyméthylméthacrylate (PMMA). Objets moulés et films transparents, hublots d'avion. Plus cher que le PS.

Figure 1.4: A few common homopolymers and applications. (a) Polyethylene (PE). Moulded objects, tubing, films, electrical insulation. (b) Polypropylene (PP). Stiffer, lower density than PE. Similar uses. (c) Polytetrafluoroethylene (PTFE). Mouldings, films, coatings, "Teflon"; chemically inert, excellent electrical insulator, low friction coefficient. (d) Polystyrene (PS). Cheap moulded objects. (e) Polymethylmethacrylate (PMMA). Transparent sheets and mouldings, aeroplane windows. More expensive than PS.

entre monomères de brins voisins (interaction à courte distance), et d'une architecture de molécule plus ou moins favorable aux conformations collectives ordonnées.

Les élastomères

Les élastomères sont des solides ayant une forte élasticité. Ils sont constitués d'un réseau, réticulé de manière assez lâche (figure 1.3a). Cette caractéristique permet au matériau d'être élastique (les chaînes étant liées, elles reviennent à leur conformation initiale), et de résister à de très grandes déformations en comparaison avec les objets usuels (étirement possible d'un facteur pouvant aller jusqu'à trois ou même dix). On parle d'*élastomère* pour un réseau en l'absence de tout solvant. Le terme de *gel* désigne en général un réseau constitué en présence de solvant, et dont les points de réticulation sont corrélativement plus distants.

Les thermostables

Les thermostables sont des solides rigides, dénaturés plutôt que fondus par une élévation excessive de la température. Ils sont constitués d'un réseau réticulé très serré (figure 1.3b): la faible distance entre points de réticulation n'autorise aucune élasticité particulière.

1.1.2 Quelques polymères usuels

Nous présentons quelques polymères usuels et leurs principales applications (figures 1.4 et 1.5).

Les différents polymères, lorsqu'ils sont à l'état liquide, sont très rarement miscibles⁵, du fait de l'incompatibilité chimique de leurs monomères, magnifiée par leur nombre. De même, certains solvants seulement sont utilisables pour chaque polymère. Une classe particulière de polymères est donc constituée de ceux qui sont solubles dans le plus courant des solvants, l'eau. Les *polymères hydrosolubles* (parmi lesquels le POE est le plus courant, figure 1.5h), suscitent un effort important de recherche, notamment du fait des préoccupations environnementales.

1.1.3 Copolymères

Après un siècle et demi de chimie des polymères, l'élaboration de nouveaux homopolymères (paragraphe 1.1.2 ci-dessus) est aujourd'hui plutôt marginale. L'essentiel des efforts porte désormais sur les propriétés obtenues à partir de celles de plusieurs polymères associés. Comme deux homopolymères différents sont le plus souvent immiscibles, on synthétise souvent des macromolécules contenant plusieurs types de monomères: on les appelle des *copolymères*.

Types de copolymères

Deux types de monomères distincts (ou davantage) peuvent être agencés de différentes manières dans l'architecture du copolymère. On distingue ainsi (figure 1.6):

- Les *copolymères statistiques* dans lesquels la séquence des monomères obéit à une loi statistique connue (une classe particulière de copolymères statistiques est constituée des *copolymères aléatoires*, dans lesquels la séquence est véritablement aléatoire).
- Les *copolymères alternés*: les différents types de monomères se succèdent immédiatement.
- Les *copolymères blocs* sont constitués de séquences assez longues du même monomère; il existe par exemple les diblocs AB (deux blocs seulement), les triblocs ABA.
- Les *copolymères branchés* dans lesquels des blocs d'une espèce sont greffés sur un squelette formé de monomères d'un autre type.

⁵Voir à ce sujet le paragraphe 3.4.4.

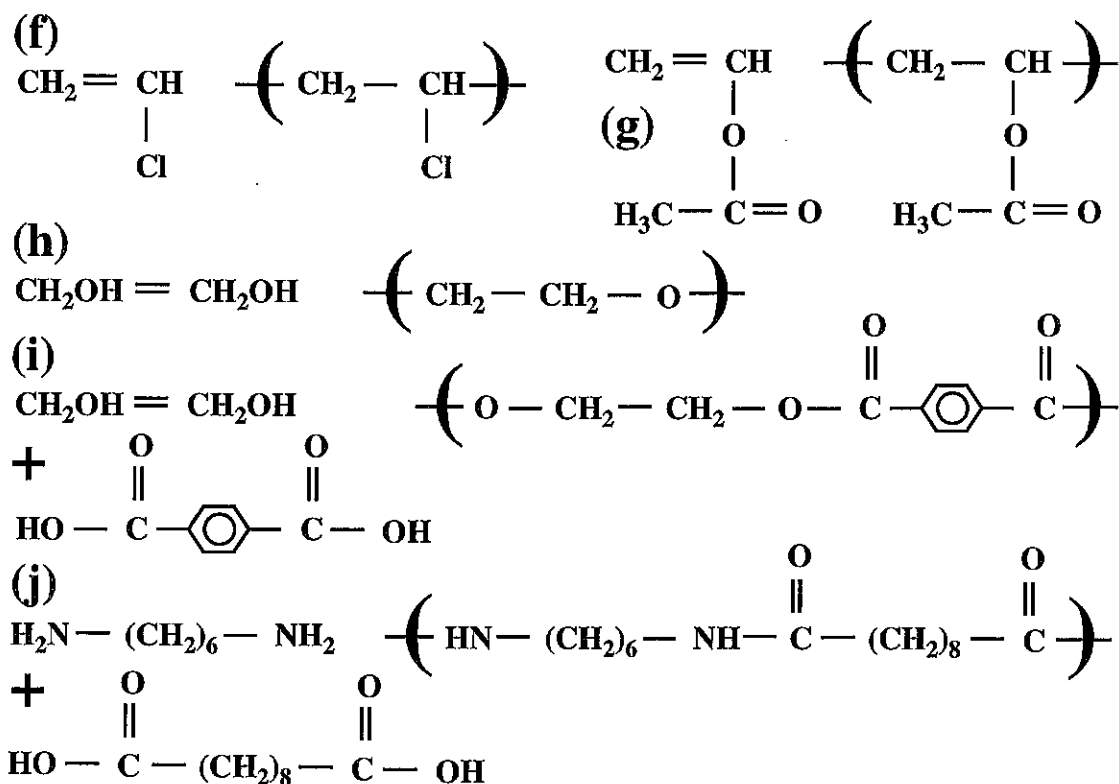


Figure 1.5: Quelques homopolymères courants et leurs principales applications. (f) Polychlorure de vinyle (PVC). Canalisations d'eau, bouteilles, disques microsillon. Une fois plastifié: imperméables, tuyaux, gainages de fils électriques. (g) Polyacétate de vinyle (PVAc). Revêtements, adhésifs, chewing gum. (h) Polyoxyéthylène (POE) ou polyéthylèneglycol (PEG), obtenu à partir de l'éthylène glycol. Films d'emballage hydrosolubles, encollage de textiles, épaississants. (i) Polytéréphtalate d'éthylène (PET), obtenu à partir de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique. Fibres textiles, films, bouteilles. (j) Nylon 6.10 (polysébaçate d'hexaméthylène), obtenu à partir du diamine d'hexaméthylène et de l'acide sébacique. Moulages, fibres.

Figure 1.5: A few common homopolymers and applications. (f) Polyvinylchloride (PVC). Water pipes, bottles, gramophone records. Plastified to make raincoats, flexible pipes and hose, sheathing on electrical cables. (g) Polyvinylacetate (PVAc). Surface coatings, adhesives, chewing gum. (h) Polyoxyethylene (POE) or polyethyleneglycol (PEG), obtained from ethylene glycol. Water-soluble packaging films, textile sizes, thickeners. (i) Polyethyleneterephtalate (PET), obtained from ethylene glycol and terephtalic acid. Textile fibres, films, bottles. (j) Nylon 6.10 (polyhexamethylenesebacate), obtained from hexamethylene diamine and sebacic acid. Mouldings, fibres.

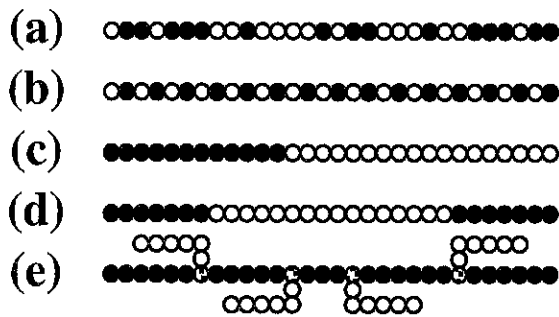


Figure 1.6: Quelques types de copolymères, constitués de seulement deux classes de monomères seulement. (a) Copolymère statistique. (b) Copolymère alterné. (c) Copolymère dibloc AB. (d) Copolymère tribloc ABA (ou copolymère téléchélique). (e) Copolymère branché.

Figure 1.6: A few types of copolymers containing only two kinds of monomers. (a) Statistical copolymer. (b) Alternating copolymer. (c) AB diblock copolymer. (d) ABA triblock copolymer (or telechelic copolymer). (e) Branched copolymer.

Ordonnement des copolymères

Les copolymères dans lesquels les différents types de monomères se succèdent assez rapidement (copolymères statistiques, alternés) constituent un polymère liquide comme un autre: la proximité forcée des monomères différents (liaisons covalentes) permet d'éviter les effets d'incompatibilité qui apparaîtraient pour les homopolymères correspondants; des propriétés intermédiaires sont ainsi obtenues.

Les copolymères blocs et branchés, au contraire, donnent lieu bien souvent à une microséparation de phases: si l'incompatibilité chimique entre monomères différents est suffisante, les blocs de même nature chimique se regroupent en régions homogènes. Le liquide résultant est donc structuré en domaines (figure 1.7), dont la forme dépend notamment de la fraction volumique relative des monomères en présence.

Si le liquide structuré ainsi obtenu est transformé en un matériau solide (par abaissement de la température ou par réticulation par exemple), on obtient un matériau structuré à l'échelle nanoscopique, dont certaines propriétés proviennent parfois de sa structure même. A titre d'exemple, même à l'état liquide, le milieu représenté sur la figure 1.7 possède un module élastique statique. En effet, les extrémités d'un type (A ici) constituent des microphases, appelées *micelles*, et les triblocs ont souvent leurs deux extrémités A dans deux micelles différentes; l'ensemble de ces pontages entre micelles constitue une sorte de réseau ⁶, qui est à l'origine du module élastique.

1.1.4 Polymères à l'état liquide

A l'état liquide (au-dessus de leur température de fusion ou de transition vitreuse), les polymères thermoplastiques peuvent être à l'état pur, mélangés ou dilués dans un solvant.

⁶Ce réseau est semi-permanent: l'incompatibilité chimique constitue une barrière pour un mouvement des blocs A d'une micelle à l'autre. Un fort taux de déformation du milieu induit cependant de tels transferts.

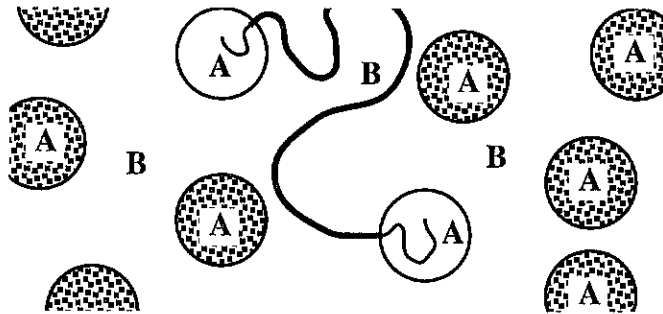


Figure 1.7: Structuration typique d'un fondu de copolymères blocs ou branchés. Des régions homogènes se forment. La conformation typique d'une molécule (ici un tribloc ABA) est représentée. L'extension et la forme des régions dépend de la longueur des blocs et de la quantité relative de monomères des deux types.

Figure 1.7: Typical organization of a molten block or branched copolymer. Homogeneous regions form. The typical conformation of an ABA triblock is shown. The extension and shape of the regions depend on the block lengths and on the relative amount of each monomer type.

Lorsqu'ils sont purs, on parle d'un *fondu* du polymère considéré. Nous en aborderons quelques aspects aux chapitres 2 et 3.

Le mélange de deux polymères fondus donne lieu le plus souvent à une séparation de phases (que nous abordons au paragraphe 3.2.4). Les cas de véritables mélanges sont plus rares; ils permettent cependant d'obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des polymères considérés.

Enfin, les polymères plongés dans un solvant possèdent des propriétés encore différentes. L'étude de la conformation des polymères en solvant conduit à distinguer différentes qualités de solvant, qui traduisent le degré d'affinité des monomères et des molécules du solvant, et qui donnent lieu à un gonflement plus ou moins prononcé de la chaîne polymère ⁷. La concentration des molécules dans la solution permet de distinguer plusieurs régimes importants. A faible concentration, les molécules ne se recouvrent pas; on parle de *solution diluée* (figure 1.8a). Si l'on concentre davantage les chaînes polymères, celles-ci se recouvrent les unes les autres; c'est une solution *semi-diluée*; Les fluctuations de densité en monomères sont importantes aux échelles spatiales inférieures à une certaine distance caractéristique ξ (figure 1.8b). A plus forte concentration, les fluctuations de densité sont minimales: il s'agit d'une *solution concentrée* (figure 1.8c), dont la situation limite est le fondu.

Dans ce travail, nous n'étudions pas les solutions ⁸, mais seulement les fondus.

⁷Le concept de qualité du solvant sera présentée au paragraphe 3.1.4.

⁸sauf dans le cadre particulier du chapitre 6.

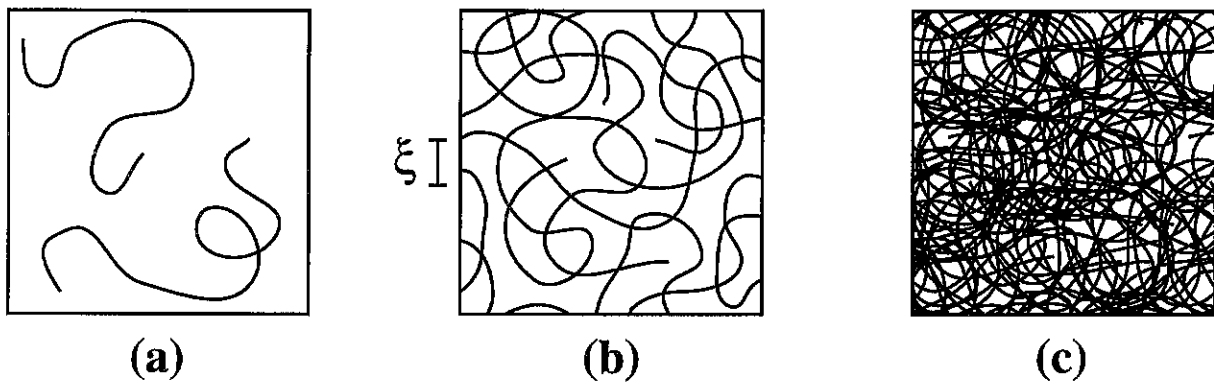


Figure 1.8: Polymères linéaires en solvant θ ou en bon solvant, selon la concentration. (a) Solution diluée, les chaînes ne se recouvrent pas. (b) Solution semi-diluée, les chaînes se recouvrent et les fluctuations de densité en monomères sont écartées aux échelles spatiales supérieures à ξ . (c) Solution concentrée, les fluctuations de densité sont négligeables.

Figure 1.8: Linear polymer in θ or good solvent at various concentrations. (a) Dilute solution, chains do not overlap. (b) Semi-dilute solution: chains overlap; monomer concentration fluctuations are screened on length scales larger than ξ . (c) Concentrated solution with negligible density fluctuations.

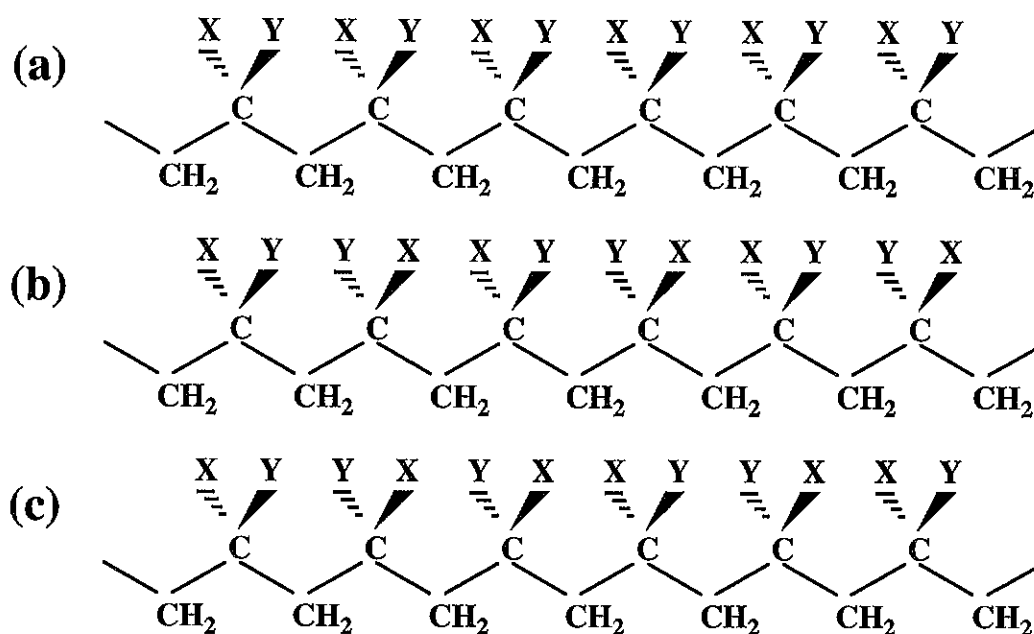


Figure 1.9: Tacticité. Les monomères $\text{CH}_2=\text{CXY}$ sont presque toujours orientés dans le même sens le long de la chaîne (ils ne sont pas tête-bêche), mais la position des groupes X et Y dans l'espace peut varier. La succession de ces positions constitue la tacticité. (a) Polymère isotactique. (b) Polymère syndiotactique. (c) Polymère atactique.

Figure 1.9: Tacticity. Monomers $\text{CH}_2=\text{CXY}$ are almost always oriented in the same direction along the chain (they are not arranged head-to-tail), but the positions of groups X and Y in space may vary. The sequence of their respective positions constitute tacticity. (a) Isotactic polymer. (b) Syndiotactic polymer. (c) Atactic polymer.

1.2 Méthodes de synthèse

Le mode de synthèse des homopolymères a une incidence sur l'orientation des monomères sur la chaîne, le cas échéant, sur la distribution en masse, ainsi que sur le nombre de points de branchement (parfois recherchés comme tel ou, le plus souvent, indésirables).

Nous définissons tout d'abord des notions de stéréochimie (tacticité, orientation des monomères) et la notion de polydispersité.

Tacticité et orientation des monomères

Lorsque l'unité répétitive du polymère est dissymétrique (chiralité ou même simple dissymétrie entre ses deux extrémités), il arrive que chaque extrémité puisse être orientée indépendamment. La statistique des orientations est alors une caractéristique supplémentaire de la chaîne.

La *tacticité* est la description des caractéristiques liées à la stéréoisomérisation. Ainsi, un polymère préparé par exemple à partir de monomères du type $\text{CH}_2=\text{CXY}$ (figure 1.9) peut présenter toutes ses unités répétitives avec les groupes X et Y disposés de la même manière (polymère isotactique), alternativement dans les deux positions relatives possibles

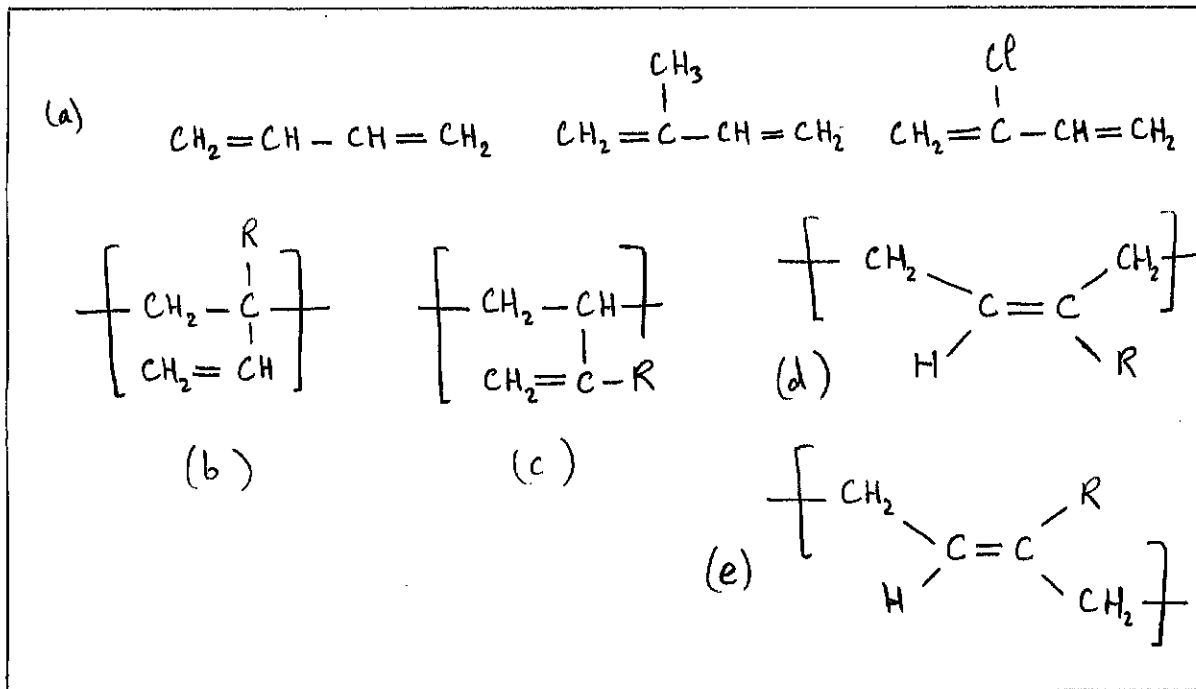


Figure 1.10: Polymérisation des diènes conjugués $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) Monomères: butadiène, isoprène et chloroprène. Unité répétitive résultant: (b) d'une 1,2-addition, (c) d'une 3,4-addition, (d) d'une *cis*-1,4-addition, (e) d'une *trans*-1,4-addition.

Figure 1.10: Polymerization of conjugated dienes $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) Monomers: butadiene, isoprene et chloroprene. Repeat unit resulting from: (b) a 1,2-addition, (c) a 3,4-addition, (d) a *cis*-1,4-addition, (e) a *trans*-1,4-addition.

(polymère syndiotactique) ou de manière aléatoire (polymère atactique).

L'orientation des monomères le long de la chaîne peut également conduire à des polymères différents si deux unités répétitives consécutives ont la possibilité d'être orientées tête-bêche. Par ailleurs, dans le cas des diènes conjugués (figure 1.10a), plusieurs possibilités de réactions se présentent. L'ouverture de l'une ou l'autre double liaison produit une unité répétitive différente (figure 1.10b et c). Dans le cas où la conjugaison entre en jeu, une la double liaison médiane résultante peut être dans la conformation *cis* ou dans la conformation *trans* (figure 1.10d et e).

L'importance de la tacticité et de l'orientation des monomères tient principalement à leur effet sur la cristallinité du polymère considéré. Ainsi, bien souvent, un atactique est amorphe alors que l'isotactique ou le syndiotactique correspondant est semi-cristallin. La tacticité et l'orientation des monomères ont aussi un effet sur la rigidité de la chaîne.

Polydispersité

Le degré de dispersion de la distribution en masse des molécules obtenues s'appelle la *polydispersité*. Dans la plupart des cas, on souhaite obtenir une faible polydispersité. Si m est la masse molaire du monomère, si n désigne le degré de polymérisation d'une chaîne, et si $M = nm$ désigne la masse molaire de cette molécule, les chaînes présentes

dans un échantillon se répartissent en fractions discrètes i constituées de molécules de même masse molaire M_i . Soit \mathcal{N}_i le nombre de molécules de masse M_i dans l'échantillon. La distribution complète des masses est inaccessible en pratique; quelques moments de cette distribution sont cependant parfois accessibles expérimentalement. On définit ainsi la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n , par l'expression:

$$\overline{M}_n \equiv \frac{\sum_i \mathcal{N}_i M_i}{\sum_i \mathcal{N}_i} \quad (1.1)$$

La masse molaire moyennée sur la masse, \overline{M}_w , s'écrit:

$$\overline{M}_w \equiv \frac{\sum_i (\mathcal{N}_i M_i) M_i}{\sum_i (\mathcal{N}_i M_i)} \quad (1.2)$$

Le rapport de ces deux moyennes, qui s'écrit:

$$I \equiv \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{(\sum_i \mathcal{N}_i) (\sum_i \mathcal{N}_i M_i^2)}{(\sum_i \mathcal{N}_i M_i)^2}, \quad (1.3)$$

est un nombre supérieur à l'unité; son écart à la valeur 1 est un indicateur de la polydispersité de l'échantillon, très utilisé en pratique (on l'appelle *indice de polydispersité* de l'échantillon, ou parfois plus simplement *polydispersité*), quoiqu'il contienne évidemment une information très partielle.

Modes de synthèse

Nous abordons maintenant différents modes de synthèse des polymères et précisons l'incidence de chacun sur la tacticité, la polydispersité et le branchement.

1.2.1 Classifications des synthèses

Une classification des synthèses polymériques a longtemps prévalu, celle de Carothers, fondée sur les produits de réaction. A mesure que les polymères nouveaux apparaissaient, il a été nécessaire d'introduire une autre classification, fondée sur le déroulement global de la réaction. Il faudrait mentionner une classification fondée sur le procédé utilisé pour la synthèse, que nous ne faisons qu'évoquer.

Classification de Carothers

Selon Carothers, les deux principaux types de synthèse sont les *polycondensations*, qui s'accompagnent de l'élimination d'une petite molécule pour chaque nouvelle liaison entre deux monomères, et les *polyadditions* qui impliquent l'ouverture d'une liaison multiple ou d'un cycle.

Quelques exemples de polycondensation sont présentés sur la figure 1.11: les polyesters (obtenus par élimination d'une molécule d'eau entre des fonctions alcool et des fonctions acide carboxylique) et le polydiméthylsiloxane (l'une de ses voies de synthèse, présentée ici, est une polycondensation avec élimination d'acide chlorhydrique).

La figure 1.12 présente quelques exemples de polyaddition: le PE, les polyuréthanes et le PDMS.

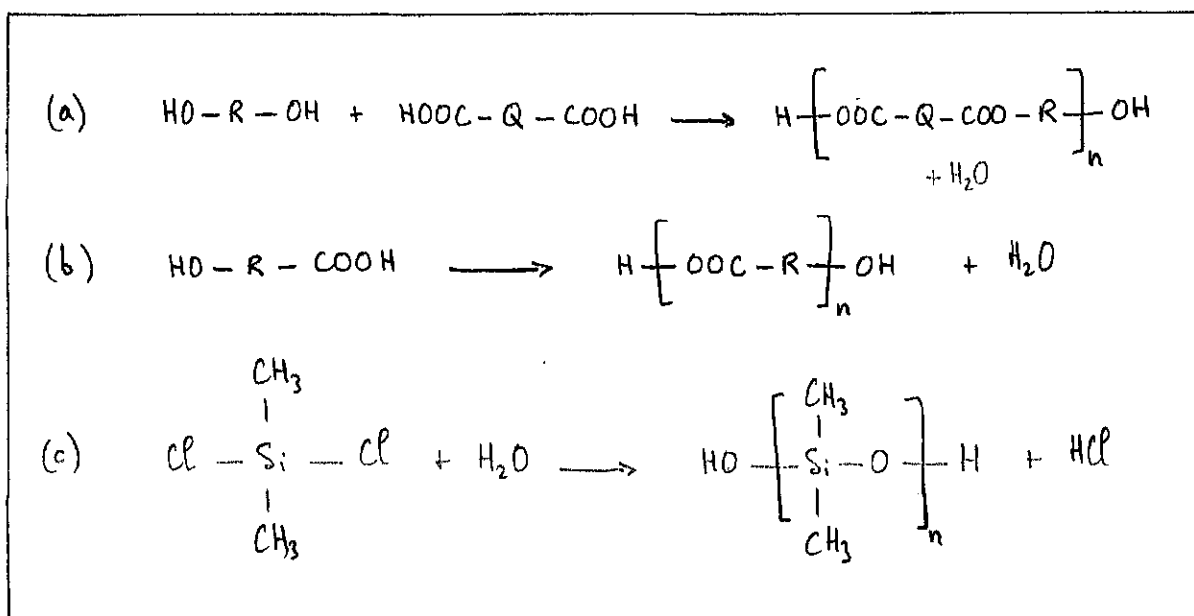


Figure 1.11: Quelques exemples de polycondensation. (a) Polyester formé à partir d'un diol et d'un diacide carboxylique. (b) Polyester formé à partir d'un seul monomère comportant les deux fonctionnalités. (c) PDMS formé par hydrolyse du dichlorodiméthylsilane et élimination d'acide chlorhydrique.

Figure 1.11: A few polycondensation reactions. (a) Polyester formed from a diol and a carboxylic acid. (b) Polyester formed from only one monomer containing both functional groups. (c) PDMS formed through hydrolysis of dichlorodimethylsilane and elimination of hydrochloric acid.

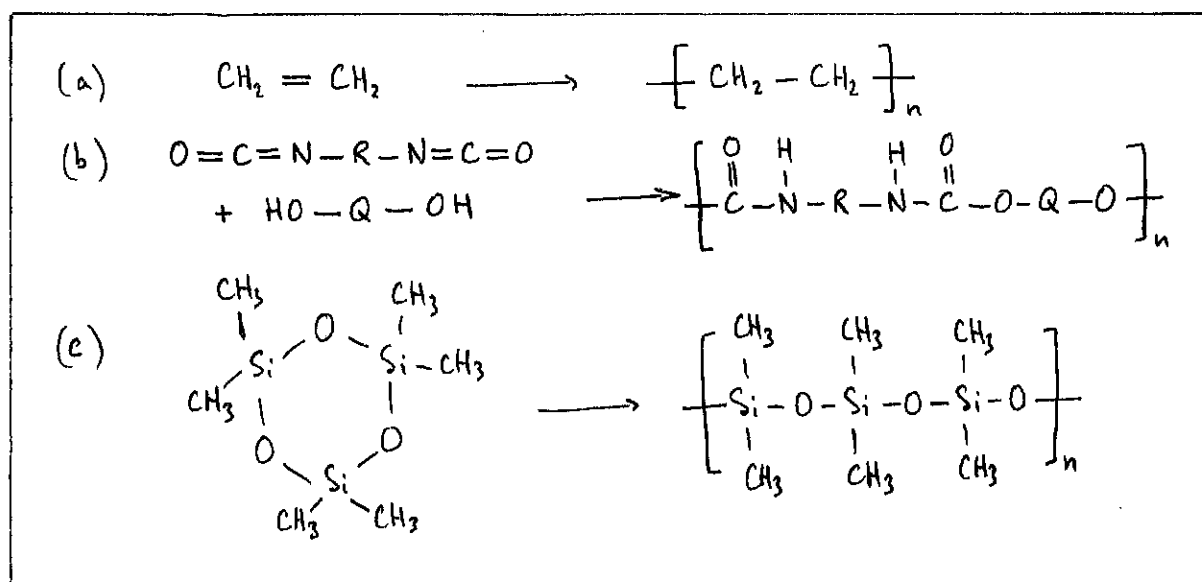


Figure 1.12: Quelques exemples de polyaddition. (a) Polyéthylène. (b) Polyuréthanes. (c) PDMS formé à partir de l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

Figure 1.12: A few addition reactions. (a) Polyethylene. (b) Polyurethanes. (c) PDMS formed from hexamethyltrisiloxane.

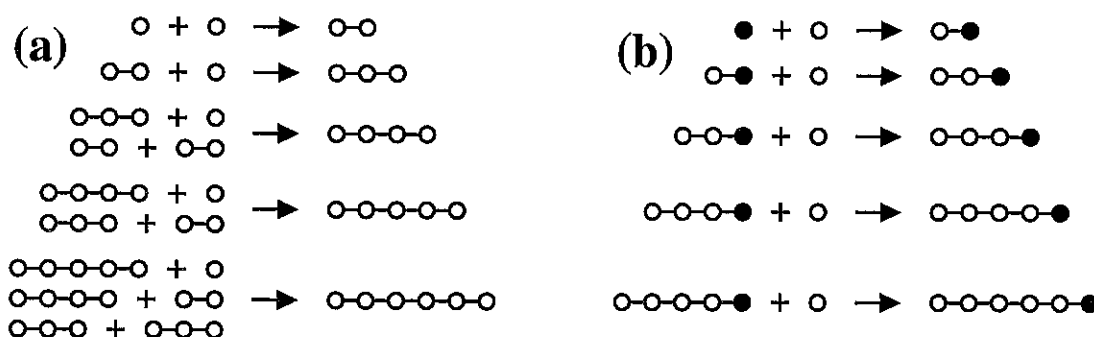


Figure 1.13: (a) Polymérisation par étapes: le taux de réaction entre deux monomères ne dépend pas de leur appartenance éventuelle à une chaîne. (b) Polymérisation en chaîne: une chaîne réagit seulement avec un monomère libre.

Figure 1.13: (a) Step-polymerization: the reaction rate between two monomers does not depend on whether or not they belong to a chain. (a) Chain-polymerization: chains only react with free monomers.

Classification selon le déroulement global de la synthèse

Seuls des monomères sont présents au début de la réaction de polymérisation. A l'issue du processus, des polymères sont présents, ayant une certaine distribution de masses molaires. On distingue deux types de polymérisation, selon les produits intermédiaires de réaction, la *polymérisation par étapes* et la *polymérisation en chaîne*; elles correspondent à une cinétique différente, et les paramètres qui influent *in fine* sur la polydispersité sont différents.

Dans la *polymérisation par étapes* (figure 1.13), la réaction a lieu entre monomères indépendamment de leur appartenance ou non à une chaîne en formation. Ainsi, une réaction entre deux chaînes A_n et A_m déjà formées, qui fournit une chaîne A_{n+m} , se produit avec le même taux (à concentrations égales) que la réaction entre une chaîne A_n et un monomère A , qui fournit une chaîne A_{n+1} .

La *polymérisation en chaîne* (figure 1.13), au contraire, ne donne lieu qu'à des réactions entre chaînes A_n en formation et monomères A n'ayant pas encore réagi. Cette sélectivité est due au fait que l'extrémité de la chaîne est dans un état activé: un monomère peut réagir avec la chaîne, mais pas avec un autre monomère. La polymérisation en chaîne se décompose donc en trois étapes, largement concomitantes dans le temps (figure 1.14): une étape d'*initiation* pendant laquelle des débuts de chaîne activés sont formés, une étape principale de *propagation* pendant laquelle les chaînes activées s'adjoignent de nouveaux monomères, et une étape de *terminaison* qui élimine les centres actifs (plusieurs voies possibles). Plusieurs types de réaction en chaîne existent, selon le mécanisme réactionnel précis mis en jeu lors de l'initiation et de la propagation: polymérisations *radicalaire*, *anionique*, *cationique*, polymérisation de *Ziegler-Natta* par *coordination*, polymérisation par *ouverture de cycle*.

Classification selon le procédé utilisé

Les différentes étapes de la polymérisation présentent certaines contraintes de mise en œuvre: température requise et évacuation de la chaleur, viscosité et diffusion des espèces,

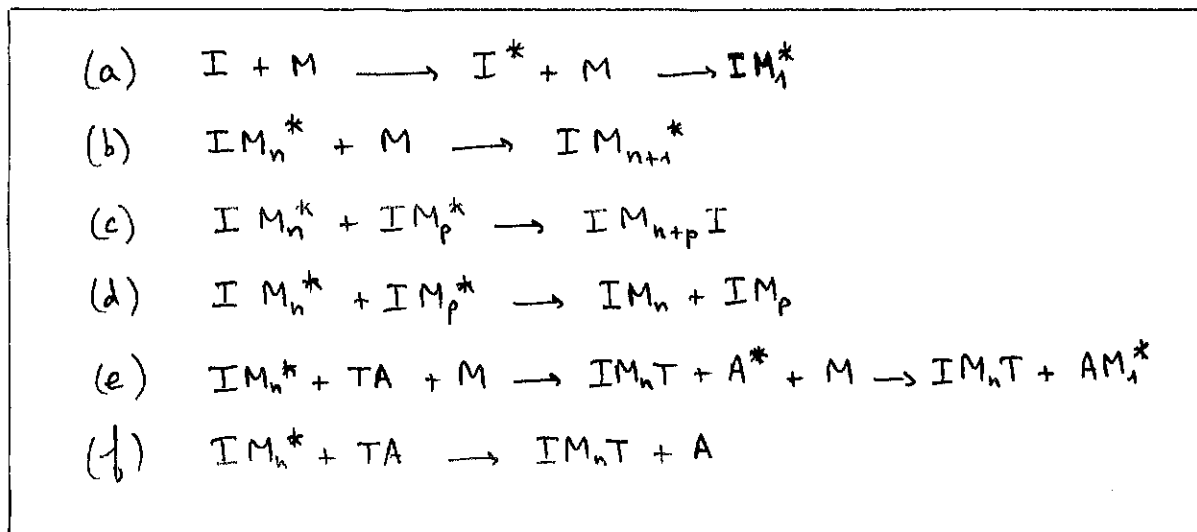


Figure 1.14: Etapes de la polymérisation en chaîne. Les centres actifs sont marqués d'une étoile. (a) Initiation à partir d'un initiateur I. (b) Propagation. (c) Terminaison par combinaison. (d) Terminaison par disproportionnement. (e) Terminaison par transfert. (f) Terminaison par un inhibiteur.

Figure 1.14: Successive stages of chain-polymerization. Active centres are marked in black. (a) Initiation from initiator I. (b) Propagation. (c) Termination through combination. (d) Termination through disproportionation. (e) Termination through transfer. (f) Termination through an inhibitor.

solubilité ou non du polymère dans ses monomères. Divers procédés sont employés pour remédier aux problèmes qui surgissent et dépendent assez spécifiquement de la synthèse considérée; nous ne les détaillons pas.

1.2.2 Influence de la synthèse sur la tacticité

Seule une étude précise du mécanisme réactionnel permet de décrire l'influence de la synthèse sur la stéréochimie du polymère résultant. Nous présentons ici brièvement l'exemple d'une réaction d'addition entre des monomères du type $\text{CH}_2=\text{CXY}$. Le mécanisme réactionnel fait intervenir des composés intermédiaires qui autorisent une libre rotation de la liaison: la préférence stéréochimique est due à une répulsion stérique ou électronique entre groupements identiques, favorisant légèrement les conformations syndiotactiques. Cette préférence est renforcée à basse température. Il est ainsi possible de synthétiser des polymères hautement syndiotactiques par polymérisation ionique en solvant polaire à basse température. A l'inverse, la température relativement élevée utilisée pour les polymérisations radicalaires réduit cette légère préférence et conduit à la formation de polymères essentiellement atactiques. Notons que par ailleurs, certains types de catalyse permettent de favoriser nettement certaines géométries: c'est par une catalyse que Ziegler et Natta ont obtenu les premières synthèses stéréocontrôlées dans les années cinquante; aujourd'hui, l'innovation vient surtout des métallocènes [14].

1.2.3 Polymérisation par étapes et polydispersité

La réaction de polymérisation démarre avec \mathcal{N}_0 monomères. Soit $\mathcal{N}(t)$ le nombre de molécules présentes au cours de la polymérisation. Leur masse molaire moyenne est donnée par:

$$\overline{M}_n = m \frac{\mathcal{N}_0}{\mathcal{N}} \quad (1.4)$$

L'avancement p d'une réaction, défini comme la probabilité qu'un réactif soit consommé, varie de 0 à 1 au cours de la réaction. Ici, c'est le rapport du nombre de groupes fonctionnels qui ont réagi, et du nombre initial:

$$p = \frac{\mathcal{N}_0 - \mathcal{N}}{\mathcal{N}_0} \quad (1.5)$$

Principe d'égale réactivité des groupes fonctionnels

Chaque réaction entre deux constituants (deux chaînes en formation ou un monomère libre et une chaîne en formation, voir la figure 1.13a) a un taux de réaction qui dépend de la fréquence de collision des réactifs et de la durée de ces collisions. A mesure que se déroule la polymérisation, les réactifs sont de plus en plus gros et diffusent de moins en moins vite. Leur fréquence de collision est donc diminuée; mais la durée des collisions est corrélativement allongée. L'hypothèse d'égale réactivité consiste à dire que ces effets se compensent et que la réactivité de deux groupes fonctionnels, *qu'ils soient ou non à l'extrémité d'une chaîne*, est fixe.

L'évolution de l'avancement de la réaction, calculé avec cette hypothèse, décrit assez bien les mesures correspondantes; cette hypothèse est donc vérifiée *a posteriori*.

Théorie de Carothers

La théorie de Carothers, qui ne prend en compte que des valeurs moyennes, permet de préciser la masse moyenne des molécules en fonction de l'avancement de la réaction (équations 1.4 et 1.5):

$$\overline{M}_n = m \frac{1}{1-p} \quad (1.6)$$

Cette théorie très simple ne donne accès qu'à cette moyenne en nombre (équation 1.1). Elle permet néanmoins, si deux types de monomères sont présents, de prédire l'effet d'un écart de stoechiométrie sur la masse molaire moyenne du polymère obtenu. Soit

$$r = \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}_B} \quad (1.7)$$

le rapport stoechiométrique initial (B étant l'espèce en excès, soit $r \leq 1$). L'équation générale de Carothers, obtenue par un raisonnement analogue, exprime la masse molaire moyenne du polymère en fonction de l'avancement p de la réaction:

$$\overline{M}_n = m \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1.8)$$

Cette équation indique notamment qu'un faible déséquilibre initial (par exemple $r=99\%$) donne lieu à une sérieuse limitation de la masse molaire finale (pour $p=1$): $\overline{M}_n/m \simeq 200$.

Théorie statistique

Une théorie statistique plus élaborée, construite par Flory, fournit la distribution en masse au cours de la polymérisation par étapes. Ainsi, la probabilité $P(x)$ qu'une molécule choisie au hasard ait une masse molaire $M = x m$, et la fraction volumique w_x des molécules de cette masse, sont données par les formules suivantes (distribution de Shultz-Flory):

$$P(x) = (1 - p) p^{x-1} \quad (1.9)$$

$$w_x = x (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (1.10)$$

Cette distribution correspond à une masse molaire moyenne égale à celle de Carothers:

$$\overline{M}_n = \sum_x (x m) P(x) = m \frac{1}{1 - p} \quad (1.11)$$

Mais elle fournit en outre le second moment (équation 1.2)

$$\overline{M}_w = m \frac{1 + p}{1 - p} \quad (1.12)$$

L'indice de polydispersité d'un polymère obtenu par polymérisation par étapes est le rapport de ces deux moyennes (équation 1.3):

$$I = 1 + p \simeq 2 \quad (1.13)$$

La polydispersité est donc assez forte. Nous verrons ci-dessous qu'une polymérisation en chaîne permet parfois d'obtenir une plus faible polydispersité.

1.2.4 Polymérisation en chaîne et polydispersité

Les étapes de la polymérisation en chaîne (figure 1.14) déterminent la cinétique de cette polymérisation et finalement la polydispersité résultante. Considérons un centre actif qui vient d'être créé, soit par une initiation (figure 1.14a), soit par transfert (figure 1.14e). A chacune des réactions auxquelles il va participer par la suite, il peut soit se propager, et allonger ainsi la chaîne dont il constitue l'extrémité, soit disparaître: la chaîne en formation a alors atteint sa taille définitive. Chacun des processus décrits (figure 1.14) est réalisé avec une certaine vitesse de réaction, que nous notons ϕ . A chaque réaction, la probabilité β que le centre actif considéré se propage plutôt que de disparaître, s'écrit:

$$\beta = \frac{V_{\text{propag}}}{V_{\text{propag}} + V_{\text{combi}} + V_{\text{dispro}} + V_{\text{transf}}} \quad (1.14)$$

Une analyse statistique de la longueur des chaînes obtenues est possible. Sous l'hypothèse que les réactions de combinaison constituent une fraction négligeable de toutes les réactions de terminaison, on obtient [13] la probabilité $P(x)$ qu'une chaîne prise au hasard soit de masse molaire $M = x m$:

$$P(x) = (1 - \beta) \beta^{x-1} \quad (1.15)$$

Ici, la puissance de β traduit le fait que $x - 1$ réactions du centre actif ont été des réactions de propagation; le facteur $1 - \beta$ rend compte de la (seule) réaction de terminaison. On constate que la probabilité β joue ici le même rôle que l'avancement p de la réaction pour la polymérisation par étapes (équation 1.9). La polydispersité résultante (équation 1.13) s'écrit donc, pour de longues chaînes (c'est-à-dire pour $\beta \simeq 1$):

$$I = 1 + \beta \simeq 2 \quad (1.16)$$

Dans ce cas où il n'y a pas de réactions de combinaison, la polydispersité n'est donc pas meilleure que pour la polymérisation par étapes.

A l'inverse, supposons maintenant que les réactions de combinaison sont largement majoritaires dans les processus de terminaison. On obtient alors une polydispersité légèrement plus faible [13]:

$$I = \frac{2 + \beta}{2} \simeq 1,5 \quad (1.17)$$

Une telle distribution est encore très largement polydisperse.

Polymères vivants

Cependant, un cas précis de polymérisation permet d'obtenir une distribution étroite. Il s'agit d'une synthèse anionique, dans laquelle il n'y a pas de terminaison; on parle alors de *polymères vivants*: si l'on ajoute du monomère, la réaction de polymérisation reprend. Une étude statistique permet également de prédire la distribution des masses molaires. Soit v le nombre moyen de monomères qui ont réagi avec chaque centre actif, depuis le début de la polymérisation. Le déroulement de la réaction (ou l'ajout de monomères) modifie le nombre \mathcal{N}_x de chaînes comportant x monomères. Pour un avancement infinitésimal dv de la réaction, les chaînes gagnent au plus un monomère. L'évolution des \mathcal{N}_x obéit donc aux équations couplées:

$$\begin{cases} d\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_{x-1} dv - \mathcal{N}_x dv & (x \geq 1) \\ d\mathcal{N}_0 = -\mathcal{N}_0 dv \end{cases} \quad (1.18)$$

Leur résolution mène à une distribution de Poisson des longueurs de chaîne:

$$P(x) = \frac{v^x e^{-v}}{x!} \quad (1.19)$$

$$w_x = \frac{v^{x-1} e^{-v}}{(x-1)!} \quad (1.20)$$

Celle-ci est beaucoup plus étroite que les distributions précédentes (équations 1.9 et 1.15). L'indice de polydispersité est très proche de l'unité:

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{v m}{(v+1) m} = 1 + \frac{1}{v} \quad (1.21)$$

Retenons donc qu'un *fondus monodisperse*, tel que ceux que nous considérerons dans les chapitres suivants, doit être préparé par *polymérisation anionique* (ou bien provenir du *fractionnement* d'un fondus plus polydisperse, voir le paragraphe 1.2.6).

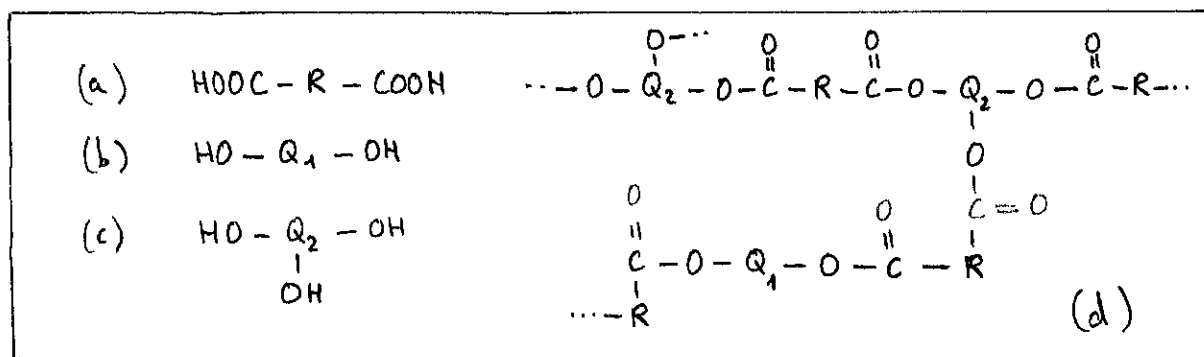


Figure 1.15: Exemple de polymérisation par étapes avec branchements. (a) Acide dicarboxylique. (b) Diol. (c) Triol. (d) Produit de l'estérification.

Figure 1.15: Examples of step-polymerization with branching. (a) Dicarboxylic acid. (b) Diol. (c) Triol. (d) Product of esterification.

1.2.5 Synthèse et branchement

Nous avons défini plus haut un aspect important de l'architecture des macromolécules: le branchement. Un polymère comportant quelques branchements est en fait constitué de molécules linéaires et de quelques molécules ramifiées; si le nombre de branchements est plus important, il existe un réseau continu de molécules liées entre elles traversant tout l'échantillon: il s'agit d'un élastomère. Ces propriétés de structure sont très importantes: viscosité fortement augmentée pour les molécules ramifiées, existence d'un module élastique permanent pour un élastomère. Nous décrivons ici l'origine des branchements dans la synthèse. L'origine des points de branchement dépend du type de polymérisation utilisé.

Branchement et polymérisation par étapes

Dans une polymérisation par étapes, on peut introduire des *unités trifonctionnelles* en plus des unités difonctionnelles habituelles; un exemple est donné sur la figure 1.15. Selon le nombre d'unités trifonctionnelles, on obtient quelques molécules ramifiées ou un véritable réseau. Notons cependant que si la stoechiométrie était parfaitement ajustée et s'il n'y avait pas d'impuretés qui puissent stopper la réaction (par exemple des unités monofonctionnelles), il ne devrait pas être possible d'atteindre la situation intermédiaire des quelques molécules ramifiées au milieu de molécules linéaires. Retenons que la polymérisation par étapes permet de choisir le degré de branchement du polymère produit, par l'introduction des quantités appropriées d'unités trifonctionnelles et d'unités monofonctionnelles dans le milieu réactionnel.

Branchement et polymérisation en chaîne

Dans la plupart des cas, les synthèses classiques par polymérisation en chaîne ne peuvent éviter l'apparition de branchements (figure 1.16). Cependant, les catalyseurs métallocènes, dont on sait élaborer le site actif de manière spécifique au point de maîtriser la stéréochimie de plusieurs polymères [14], permettent aussi d'éviter les réactions de transfert en direction

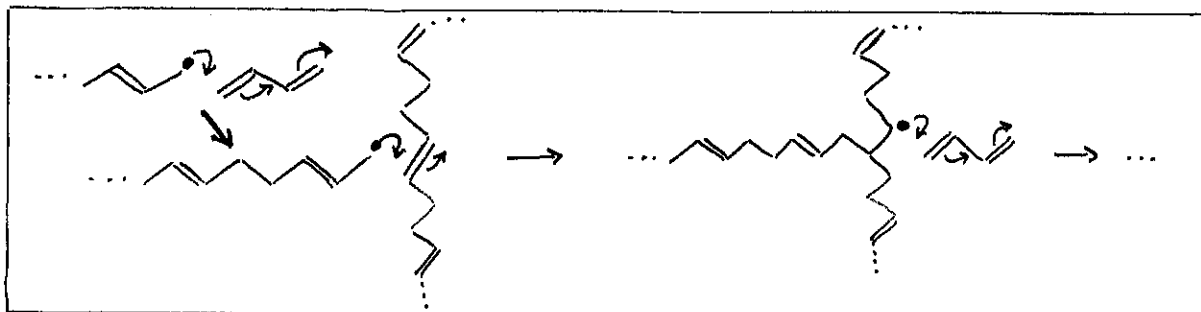


Figure 1.16: Exemple de polymérisation en chaîne avec branchements, dans le cas d'un diène: des réactions de propagation ont lieu entre l'extrémité d'une chaîne et une double liaison présente au milieu d'une autre chaîne.

Figure 1.16: Example of branching in chain-polymerization, in the case of a diene: propagation reactions take place between a chain end and a double bond located within another chain.

d'un monomère quelconque d'une chaîne déjà formée. Outre l'efficacité de leur catalyse, les métallocènes sont donc un outil précieux pour le contrôle du degré de branchement du polymère synthétisé.

1.2.6 Caractérisation et fractionnement

Lorsque la synthèse d'un polymère ne permet pas d'obtenir une polydispersité suffisamment faible, il peut être nécessaire de fractionner le produit de la synthèse de manière à en extraire les chaînes de la masse molaire requise. De manière plus générale, une caractérisation de la composition du produit sera souvent utile. Si des molécules branchées sont présentes, il peut être utile de séparer les molécules en fonction de leur degré de branchement; une possibilité de méthode est décrite au chapitre 6. Pour les molécules linéaires, les méthodes usuelles sont applicables; nous les indiquons maintenant.

Caractérisation

Certaines méthodes d'analyse permettent d'avoir accès à une partie de l'information concernant la distribution en poids moléculaire, mais sont purement observationnelles et ne donnent lieu à aucun fractionnement. Nous les indiquons pour commencer.

Propriétés colligatives. Les propriétés colligatives d'une solution sont celles qui sont liées uniquement (dans la limite des grandes dilutions) au nombre de molécules de soluté, indépendamment de leur nature ou de leur taille. On connaît généralement la masse totale de polymère introduite dans la solution. Les méthodes de mesure de ces propriétés colligatives renseignent donc sur la masse moyenne (en nombre) des molécules de polymère, c'est-à-dire sur \overline{M}_n (équation 1.1) ⁹.

Parmi ces méthodes, l'*osmométrie membranaire* consiste à mesurer la différence de pression lorsque la solution étudiée et le solvant pur sont à l'équilibre de part et d'autre

⁹Ces méthodes renseignent sur le nombre de molécules; elles sont donc applicables aussi bien à des polymères ramifiés.

d'une membrane, perméable au solvant mais qui retient le soluté. Deux principaux types d'osmomètres à membrane sont utilisés. Dans les osmomètres statiques, les deux compartiments sont en contact avec l'air; à l'équilibre (qui s'établit souvent en plusieurs heures), on mesure la différence de niveau pour en déduire la différence de pression. Dans les osmomètres dynamiques, le flux éventuel de solvant à travers la membrane est détecté, et la pression est ajustée de manière à l'annuler (à l'aide d'un élément piezzoélectrique le plus souvent); on mesure la pression supplémentaire d'ajustement.

L'*osmométrie par pression de vapeur* (VPO) ou *tonométrie* a été découverte par Raoult vers 1870. Elle tire parti de l'abaissement de la pression de vapeur saturante du solvant en présence du soluté. L'osmomètre permet de mesurer la différence de température entre une goutte de solution et une goutte de solvant pur en équilibre avec la vapeur.

L'*ébulliométrie* et la *cryoscopie* (dues également à Raoult) consistent à mesurer l'élévation du point d'ébullition ou l'abaissement du point de fusion du solvant, qui sont proportionnels au nombre de molécules de soluté.

Analyse des extrémités de chaîne. L'extrémité des chaînes est souvent de nature légèrement différente des unités répétitives. Leur dosage peut renseigner sur le nombre de chaînes présentes (et donc sur la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n), à plusieurs conditions. Le nombre d'extrémités par molécule doit être connu (ramifications évitées ou connues); la méthode employée doit permettre une mesure quantitative du nombre d'extrémités; les autres groupes fonctionnels présents (unités répétitives, additifs) ne doivent pas interférer avec la mesure; la concentration en extrémités doit être suffisante pour permettre une mesure précise. En pratique, on effectue un titrage chimique des extrémités (lorsque le groupe fonctionnel correspondant s'y prête), ou bien on utilise une méthode spectroscopique. Il n'est guère possible de mesurer avec précision les masses molaires supérieures à 10000 ou 15000 g/mol par cette approche. Notons que le degré de branchement peut parfois être évalué par comparaison des résultats de cette méthode avec ceux de l'une des précédentes.

Diffusion de rayonnement. La diffusion de lumière, la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sont des techniques similaires sur le principe, et les échelles de longueur sondées sont assez complémentaires. Le rayonnement envoyé sur l'échantillon est en partie diffusé; on détecte le rayonnement diffusé à différentes positions angulaires autour du faisceau direct. Nous ne présentons pas le détail des calculs de l'intensité diffusée. Notons simplement que les quantités accessibles sont la masse molaire des molécules, moyennée en poids (\overline{M}_w , équation 1.2) et le second coefficient du viriel, ainsi que le rayon de giration des molécules (en faisant varier la concentration et l'angle)¹⁰. Dans la pratique, selon la quantité recherchée et selon la taille des molécules, l'une ou l'autre technique est préférable.

Viscosimétrie de solution diluée. La viscosité d'une solution très diluée dépend essentiellement de la taille (rayon hydrodynamique) et de la concentration des molécules de

¹⁰La détermination du rayon de giration est abordée au paragraphe 3.1.6.

soluté. En mesurant la viscosité d'une solution diluée de polymère à différentes concentrations, on est capable de déterminer une moyenne de la masse molaire qui est intermédiaire entre \overline{M}_n (équation 1.1) et \overline{M}_w (équation 1.2):

$$\overline{M}_v \equiv \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1.22)$$

L'exposant a dépend du polymère, du solvant et de la température. Il vaut 0,5 pour des chaînes gaussiennes, et est supérieur à 0,7 pour des chaînes en bon solvant.

Fractionnement

Les méthodes d'analyse précédentes ne permettent pas de séparer les chaînes de masse molaire différente, même si elles donnent accès aux moyennes des masses molaires.

Deux méthodes permettent de fractionner le polymère synthétisé, ce qui donne accès à la distribution en masse, mais permet aussi d'en réduire l'extension en recueillant la gamme de masses désirée: le *fractionnement par précipitation* et la *chromatographie par perméation sur gel* (GPC).

Fractionnement par précipitation. Si l'on abaisse la température d'une solution de polymère ou si l'on y ajoute un mauvais solvant, le polymère finit par précipiter: il n'est plus miscible¹¹. Les molécules les plus longues sont les premières à subir la ségrégation (équations 3.81 et 3.85 et note 18 page 99). Il est donc possible d'abaisser progressivement la qualité du solvant de la solution et de recueillir le précipité à chaque étape: on dispose ainsi de fractions successives de masse molaire moyenne décroissante. Cette technique est cependant limitée par le temps très long de séparation. De plus, les fractions obtenues sont de distribution encore assez larges.

Chromatographie par perméation sur gel. Cette technique, qui date du milieu des années soixante, permet d'extraire des fractions assez étroites en des temps réduits. Elle consiste à faire passer le polymère en solution à travers une colonne remplie d'un milieu poreux (en pratique des billes de gel). Le temps de transit des molécules dépend de leur taille: les petites molécules explorent les pores de toute taille et progressent donc lentement, alors que les grosses molécules traversent uniquement les pores de grande dimension ou même ne circulent qu'autour des billes de gel, et sont donc plus rapides. On fait circuler le solvant dans la colonne, et on injecte le polymère en amont de la colonne à un instant donné; on détecte le passage du polymère à la sortie, en fonction du temps, afin de déterminer sa distribution en masse. On peut aussi le recueillir par fractions et l'extraire ensuite du solvant.

¹¹Une présentation des qualités de solvant est donnée au paragraphe 3.1.5.