
Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Physico-chimie des polymères

AVANT-PROPOS

Les mises au point sur la physico-chimie des polymères contenues dans ce numéro voudraient atteindre un double objectif :

- présenter les concepts essentiels qui permettent de comprendre les propriétés particulières de cette classe de molécules,
- inscrire leur étude dans le cadre de modèles théoriques et de méthodes expérimentales plus générales, dont l'application aux polymères peut illustrer l'intérêt et l'efficacité.

Nous espérons ainsi fournir aux lecteurs une information directement utilisable dans leur enseignement et matière à réflexion sur l'unité croissante des concepts et des méthodes qui sous-tendent notre connaissance de la matière à l'échelle moléculaire.

N.D.L.R. — Ce bulletin est entièrement consacré à la physico-chimie des polymères. Nous remercions notre collègue FONTAINE qui s'est chargé de sa composition ainsi que les auteurs des articles : MM. G. WEILL, J. FRANÇOIS et B. LOTZ du centre de recherches sur les macromolécules de Strasbourg et M. J. PIERREZ du laboratoire de biophysique de Nancy.

Les articles rassemblés sont destinés à faire le point sur les problèmes les plus importants de la chimie des macromolécules. Pour compléter, on pourra également se reporter à l'article de M. G. WEILL, paru dans le B.U.P. n° 576, p. 1129 (juillet 1975) : statistique des chaînes et propriétés de l'état polymère.

INTRODUCTION

Si les macromolécules de synthèse, les plastiques, constituent une part croissante de notre environnement, on ne doit pas oublier que les macromolécules d'origine naturelle constituent l'essentiel de la matière des systèmes vivants, animaux ou végétaux. Ces derniers ont d'ailleurs fourni les premiers exemples (cellulose, caoutchouc) des longs enchaînements d'atomes qui ont servi de modèle dans l'élaboration des polymères de synthèse. La distinction définitive entre agrégats colloïdaux et édifices covalents date d'environ 1930 et c'est à partir de cette époque

que se développe la synthèse d'un nombre croissant de macromolécules en chaîne. Tout est alors à faire, aussi bien pour développer les méthodes de caractérisation que pour forger les modèles permettant de relier structure et propriétés. Les méthodes d'étude en solution sont largement communes aux polymères de synthèse et aux macromolécules d'intérêt biologique, en particulier celles qui contrôlent la machinerie cellulaire : acides nucléiques et protéines. Celles-ci présentent cependant une différence essentielle qui réside dans l'enchaînement sans erreur au cours de la biosynthèse des motifs de base (les 4 bases dans l'acide déoxyribonucléique, les 21 aminoacides dans les protéines). Cette « structure chimique primaire » identique d'une molécule à l'autre, conditionne la conformation locale (structure secondaire) et la géométrie globale (structure tertiaire) qui règle la spécificité des interactions. Ainsi s'exprime l'information contenue dans l'enchaînement des motifs, analogue à une phrase écrite à l'aide d'un alphabet dont les motifs chimiques constituent les symboles. Dans les polymères de synthèse, résultant d'une réaction en chaîne de monomères identiques, ou d'un très petit nombre d'espèces différentes, on ne peut que rarement contrôler la régularité stéréochimique de l'enchaînement et le nombre exact de motifs d'une molécule à l'autre.

A ce désordre dans la structure primaire correspond une grande diversité des structures secondaires et tertiaires qui se manifeste dans la flexibilité conformationnelle qui est à la base des propriétés de viscoélasticité. Ce sont elles qui ont assuré le succès des matières plastiques, tant du point de vue de leur mise en forme que de leurs propriétés d'usage. Chaque fois que dans ce qui suit la différence entre les deux classes de macromolécules sera significative, nous nous concentrerons sur les modèles applicables aux polymères de synthèse.

L'existence d'un très grand nombre de conformations d'énergie très voisine, à l'échelle de l'énergie d'agitation thermique, permet aux molécules d'adopter des formes géométriques très différentes et en constante interconversion. Elle oblige à décrire

ces formes par la distribution et les valeurs moyennes de certaines grandeurs, comme l'écart entre les extrémités de la chaîne h ou le rayon de giration S . On se référera pour l'étude de cette « statistique des chaînes » au numéro de juillet - août 1975 du B.U.P. (p. 1129-1139). Nous rappellerons ici simplement que le modèle physique le plus simple remplace la chaîne réelle constituée de N_0 éléments de longueur a (par exemple des liaisons C—C) présentant entre eux des corrélations (angle de valence, conformations préférentielles trans ou gauche) par une chaîne faite de N éléments librement articulés de longueur b , appelé éléments statistiques possédant :

- la même longueur totale : $Nb = N_0 a$,
- le même écart quadratique moyen entre ses extrémités $\langle h^2 \rangle = Nb^2$.

Une telle chaîne obéit à une statistique de Gauss, c'est-à-dire que la distribution des valeurs de h est donnée par :

$$P(h) dh = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp\left(- \frac{3h^2}{2Nb^2} \right) \cdot 4\pi h^2 dh.$$

Si $\langle h^2 \rangle$ n'est pas directement accessible à l'expérience, celle-ci peut fournir la valeur quadratique moyenne du rayon de giration $\langle g^2 \rangle$ liée à $\langle h^2 \rangle$ par :

$$\langle g^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6}.$$

Il est important de remarquer que N et b représentent déjà des valeurs moyennes puisque la synthèse macromoléculaire introduira toujours :

— Une distribution plus ou moins large des degrés de polymérisation P et partant des masses moléculaires P_m où m est la masse moléculaire de l'élément monomère. Si $f(M) dM$ décrit le nombre de molécules ayant une masse comprise entre M et $M + dM$, on définira les valeurs moyennes de la masse moléculaire accessible à l'expérience à partir des moments $\langle M^i \rangle$ de cette distribution :

$$\langle M^i \rangle = \int M^i f(M) dM.$$

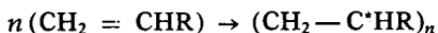
Masse en nombre :

$$M_n = \langle M^1 \rangle / \langle M^0 \rangle.$$

Masse en poids :

$$M_p = \langle M^2 \rangle / \langle M^1 \rangle.$$

— Un certain degré de stéréorégularité : Dans le cas de la polymérisation d'un monomère vinylique :



les carbones porteurs du substituant R sont des carbones asymétriques. La succession des configurations locales R et S définit la plus ou moins grande stéréorégularité, le système étant globalement optiquement inactif, la probabilité des deux configurations étant identique. On peut cependant définir la probabilité d'obtenir des séquences par exemple de 3 carbones asymétriques identiques (triade isotactique) ou régulièrement alternés (syndiotactique) ou sans ordre (atactique) et la mesurer par des méthodes spectroscopiques. Leurs conformations locales seront différentes et, par conséquent, des degrés de stéréorégularité différents pourront conduire à des valeurs de *b* différentes. On sait, à l'aide de catalyseurs spéciaux (Ziegler-Natta) synthétiser des chaînes totalement stéréorégulières. On doit en plus tenir compte d'autres irrégularités constituées par des enchaînements anormaux (tête à tête, queue à queue), des branchements et pour les copolymères « statistiques » la distribution des monomères *a* et *b*.
