

Caractérisation des polymères inorganiques

Plusieurs méthodes de caractérisation sont utilisées pour mettre en évidence les polymères inorganiques. Parmi celles-ci on peut citer la détermination de la masse molaire moléculaire, la spectroscopie, la détermination des paramètres thermiques, et les méthodes viscoélastiques [5].

II-1. Masse molaire moyenne et degré de polymérisation

- Masse molaire moyenne

L'une des propriétés les plus importantes pour un polymère est son poids moléculaire. Il permet de distinguer un polymère de ses analogues de plus faible poids moléculaire. Par un choix approprié des conditions de polymérisation, on peut contrôler le poids moléculaire d'un polymère lors de sa préparation. De nombreuses propriétés des matériaux polymères sont améliorées lorsque les chaînes de polymère sont suffisamment longues. Par exemple, les propriétés telles que la résistance à la traction d'une fibre ou la dureté d'un objet moulé peut augmenter asymptotiquement avec son poids moléculaire. On a des masses molaires simples pour les molécules simples tandis que pour les macromolécules ou les échantillons de synthèse, on parle de gamme de masse molaire moléculaire. Certaines méthodes de détermination de masse molaire des grosses molécules se trouvent inappropriées pour ceux de masse molaire plus faible. L'étude de la distribution des masses molaires moyennes fournit des résultats différents en fonction de la nature de la mesure. Deux sortes de masse molaire moyenne importante sont connues : La moyenne en nombre (Number-average en anglais) qui se note \bar{M}_n et la moyenne en poids (Weight-average en anglais) qui se note \bar{M}_w . Ils se calculent de deux manières différentes [1 ; 5 ; 3].

$$\bar{M}_n = (N_1M_1 + N_2M_2 + \dots) / (N_1 + N_2 + \dots) = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad \text{Formule : 1}$$

$$\bar{M}_w = (N_1M_1^2 + N_2M_2^2 + \dots) / (N_1M_1 + N_2M_2 + \dots) = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad \text{Formule: 2}$$

N_i est le nombre des i espèces de macromolécules présentes dans l'échantillon de synthèse

M_i est la masse de chaque espèce i de macromolécule

\bar{M}_w est la moyenne en poids des masses M_i de toutes les espèces i

\bar{M}_n est la moyenne en nombre des masses M_i de toutes les espèces i

Il existe plusieurs méthodes de détermination de masses molaires moyennes telles que la chromatographie par perméation sur gel, la spectroscopie de masse, la viscosité etc....

La chromatographie par perméation sur gel (CGP) ou Chromatographie d'exclusion stérique est une technique courante utilisée pour évaluer les masses moléculaires moyennes

(à la fois \overline{M}_w et \overline{M}_n), ainsi que la répartition de masse d'un polymère [5 ; 9 ; 7]. La séparation est basée sur le fait que les grosses molécules sont incapables de passer sur les petits pores de la colonne du gel et donc ils continuent dans la colonne tandis que les petites molécules s'échappent par les pores.

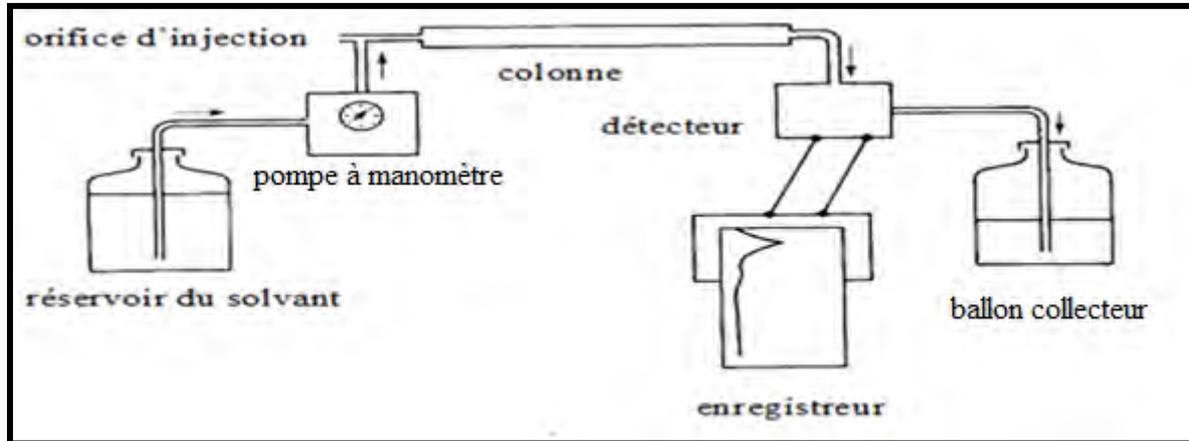


Schéma1: chromatographie par perméation sur gel

L'appareil est constitué d'un réservoir qui contient le solvant, d'une pompe à manomètre permettant d'aspirer le solvant, un orifice d'injection où on injecte le soluté, une colonne à pore qui fait passer la solution polymère en faisant échapper les petites molécules, un détecteur qui renseigne sur la répartition des masses, un enregistreur qui recueille toutes les informations détectées et un ballon collecteur où on récupère le restant de la solution.

•DEGRE DE POLYMERISATION

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation. D'une manière très simple on le définit comme étant le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule et il se note **DP**. Mais dans un échantillon de synthèse puisqu'on dispose de plusieurs macromolécules on doit élargir la définition et parler de degré moyen de polymérisation. Donc lorsque l'échantillon polymère contient plusieurs macromolécules, on le caractérise par son degré de polymérisation moyen \overline{DP} [1 ; 5] dans ce cas on dispose de i espèces de macromolécule et leur nombre s'élève à N . Comme dans la masse molaire moyenne, il existe deux types de degrés de polymérisation : le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n et le degré de polymérisation moyen en poids \overline{DP}_w . \overline{DP}_n est égal au rapport du nombre de motifs élémentaires au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans l'échantillon de synthèse.

Chaque espèce i de macromolécule est caractérisée par :

- son degré de polymérisation DP_i
- sa masse molaire M_i ou encore $M_0 \times DP_i$ où M_0 est la masse molaire du motif élémentaire.

- le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs } i}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

Formule 3

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre N_i , mais au poids P_i de l'espèce i . Le degré de polymérisation moyen en poids se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce i , affectés d'un coefficient p de polymérisation de chaque espèce i , rapporté au poids total du polymère.

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i p_i DP_i}{\sum_i p_i}$$

Formule 4

Il existe d'autres méthodes chimiques pour déterminer le degré de polymérisation. Dans ce cas on contrôle bien la cinétique de la réaction de polymérisation par son degré d'avancement. Dans les réactions de polycondensation le taux de conversion ou degré d'avancement de la réaction vaut :

$$\rho = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad \text{Formule 5}$$

N_0 et N_t sont respectivement le nombre de molécules (monomères ou polymères) présentes dans le système au temps initial et au temps t . Or le degré de polymérisation moyenne en nombre est par définition le rapport entre le nombre de molécule (monomère ou polymère) initiale et le nombre de molécule à l'instant t .

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} \quad \text{Formule 6}$$

Donc en exploitant les formules 5 et 6, le degré d'avancement de la réaction devient :

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-\rho} \quad \text{Formule 7}$$

Avec cette cinétique de la réaction, on peut tracer des courbes de \overline{DP}_n en fonction du temps et sortir beaucoup de paramètres en exploitant les équations.

Bien que la détermination de la masse molaire et le degré de polymérisation soit des méthodes efficaces pour la caractérisation d'un polymère inorganique, une spectroscopie bien faite est aussi un bon moyen de caractérisation. Nous allons donc voir différentes sortes de spectroscopie adéquate pour les polymères inorganiques.

II-2. Caractérisation spectroscopique

Même si les méthodes spectroscopiques utilisées pour les petites molécules inorganiques et organiques sont également appropriées pour les polymères inorganiques, seulement certaines caractérisations spectroscopiques sont essentielles surtout pour les polymères de coordination métallique ou les polymères organométalliques.

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Dans la caractérisation des polymères inorganiques, l'utilisation de la RMN est très sélective du fait que certains noyaux sont moins sensibles et / ou moins abondants naturellement. Donc la RMN de tels noyaux nécessiterait une grande quantité d'échantillon. Le tableau suivant montre la sensibilité relative dans un champ magnétique constant, l'abondance naturelle en pourcentage et le nombre de rotation de quelques isotopes utilisés dans les études RMN des polymères inorganiques.

Tableau1 : propriétés spectroscopiques de quelques isotopes

isotopes	sensibilité	abondance	Spin	isotopes	sensibilité	abondance	Spin
¹ H	1,000	99,98%	1/2	² H	0,096	0,016%	1
¹¹ B	0,165	81,17%	3/2	¹³ C	0,702	1,108%	1/2
¹⁵ N	0,001	0,365%	1/2	¹⁹ F	0,834	100%	1/2
²⁹ Si	0,078	4,7%	1/2	³¹ P	0,066	100%	1/2
¹¹⁷ Sn	0,045	7,67%	1/2	¹¹⁹ Sn	0,052	8,68%	1/2

En considérant ce tableau, pour les noyaux fréquemment rencontrés dans les polymères inorganiques, seul le proton (¹H) fournit une RMN beaucoup plus aisée vu son abondance et sa sensibilité. Elle est utile pour la détermination de la nature des groupements alkyles et aryles souvent présents dans certains types de polymères inorganiques.

Les propriétés du fluor (¹⁹F) sont aussi proches de ceux du proton.

Malgré sa faible sensibilité, la RMN du silicium (²⁹Si) est utilisée grâce à sa large gamme de déplacements chimiques. Elle est très utile pour la détermination de l'environnement chimique du silicium pour les polymères contenant cet élément [10]. Avec les tables RMN du silicium, on pourra attribuer tout les pics du spectre. La faible sensibilité complique son utilisation car on retrouve des déplacements chimiques négatifs dans sa gamme. Le phosphore

quant à lui est un noyau de sensibilité moyenne. Il est quand même plus sensible que le carbone 13 (^{13}C), avec une large gamme de déplacements chimiques. Cette RMN est acquise par un découplage hétéronucléaire à proton ce qui signifie que le couplage spin-spin est rarement observé. En considérant ce tableau on peut prévoir les difficultés que l'on peut rencontrer dans la RMN de tous les autres noyaux même si celle-ci demeure utilisable dans certains cas de polymères inorganiques ou organométalliques.

- **Spectroscopie vibrationnelle**

L'analyse spectroscopique infrarouge (IR) ou Raman fournit les mêmes informations pour les petites molécules (molécules monomères) que pour les polymères inorganiques. Pour le silicium les bandes sont plus fortes en Raman qu'en infrarouge. Par Exemple la vibration symétrique Si-Si serait beaucoup plus forte dans les spectres Raman que dans la spectroscopie infrarouge où l'intensité est directement liée à la variation de moment dipolaire au cours de la vibration. L'infrarouge peut être utilisé pour voir des impuretés dans les produits ou signaler que la réaction est incomplète. Par exemple dans les polymères de coordinations métalliques, la présence d'une bande due au groupement carbonyle veut dire qu'il y a des impuretés si cette formation n'était pas prévue et son absence signifierait une réaction incomplète si sa formation était prévue.

Il existe d'autres types de spectroscopie qui sont utilisées pour la caractérisation des polymères inorganiques. Par exemple la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) avec la mesure de la transition électronique que peuvent effectuer les électrons non appariés dans les niveaux de spin.

La spectroscopie Mössbauer avec la détermination de l'éclatement quadripolaire QS (quadrupole splitting en anglais) et le déplacement isomérisation (isomer shift en anglais) pour connaître l'environnement d'un noyau quelconque dans le polymère (le Fer ^{56}Fe par exemple) [5].

II-3. Viscoélasticité et autres types de caractérisation

- **Viscoélasticité**

Les polymères sont souvent appelés des matériaux viscoélastiques, c'est-à-dire possèdent certaines caractéristiques des solides et des liquides. Bien que l'étude de la viscoélasticité des polymères inorganiques soit analogue à celui des polymères organiques, un certain nombre de concepts et de définitions est important. Ils ne sont pas exactement comme les solides et les liquides normaux mais peuvent être étirés (c'est-à-dire changer de forme comme les liquides) lorsqu'une force est appliquée. Lorsque la force est libérée ils reviennent à la normal comme

un solide. On peut mesurer quantitativement le module de rigidité ou le module d'élasticité (E) d'un polymère, également appelé module de traction. C'est une grandeur intrinsèque d'un matériau. Elle dépend de la contrainte à la traction notée (σ) et de l'allongement relatif ou la déformation du polymère noté ϵ .

$$\epsilon = \Delta l / l \text{ formule 8}$$

$$E = \sigma / \epsilon \text{ formule 9}$$

En dessous de la limite de l'élasticité l'allongement du polymère est réversible, mais lorsque l'on dépasse la limite, la pression produit un désordre total dans les molécules. Pour une contrainte donnée les allongements sont différents suivant les types de polymères : par exemple l'allongement est plus important dans un thermoplaste ou une fibre que dans un élastomère. La pression peut arriver à un point où les polymères se fracturent. Il existe d'autres caractéristiques tel que la résistance à la traction qui représente la charge qu'un matériau peut supporter sans se rompre ; donc plus un polymère est résistant plus les matériaux auquel il conduit sont intéressants. Tous ces facteurs sont fonctions de la température. En dessous de la température de transition vitreuse un polymère est un solide vitreux avec un module de traction élevé ; Quand on est à la température de transition vitreuse les modules baissent. Les déformations et les distorsions sont plus faciles à ce point. Les modules baissent de plus en plus quand les températures sont plus élevées et que les polymères deviennent de plus en plus liquides [5].

- **Autres types de caractérisation**

Il y a beaucoup d'autres moyens de caractérisation des polymères inorganiques tels que la détermination des paramètres thermiques du polymère comme la température de fusion, la température d'ébullition. La température de cristallisation est aussi un paramètre thermique qui peut caractériser un polymère. Au fait, au dessus de la température de transition vitreuse, les polymères gagnent assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que l'on appelle cristaux. Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. La méthode microscopique est aussi un moyen de caractériser les polymères inorganiques en se focalisant sur leur taille: si le domaine est de l'ordre de 13 picomètres (pm) on peut utiliser le microscope optique et si le domaine est inférieur à 1picomètre le microscope électronique est adéquat [9].