

Étude du comportement associatif du copolymère tribloc poly(1,4-phénylène)-*b*-polystyrène- *b*-poly(1,4-phénylène) en solution

E. Mignard, C. Tachon et B. François*

*Laboratoire de Recherche sur les Matériaux Polymères, CNRS-UPPA, UPRESA 5067,
Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 avenue du Président Angot, 64000 Pau, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Des copolymères à blocs poly(1,4-phénylène)-*b*-polystyrène-*b*-poly(1,4-phénylène) (PPP-*b*-PS-*b*-PPP) ont été synthétisés par modification chimique d'un copolymère précurseur. Après caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique (C.E.S.) et par spectroscopie U.V., les copolymères PPP-*b*-PS-*b*-PPP ont été étudiés en solution dans le THF à température ambiante par viscosimétrie et diffusion de la lumière. Nous avons observé le comportement associatif de ces copolymères triblocs par leur aptitude à former, pour la distribution de masses molaires étudiée, des agrégats ayant vraisemblablement une morphologie semblable à celle d'une "fleur" possédant un "cœur" de PPP et des "pétales" de PS.

Mots-clefs : Polymère conducteur, Copolymères à blocs, Polymère associatif, Polystyrène, Poly(1,4-phénylène).

ABSTRACT

Poly(1,4-phenylene)-*b*-polystyrene-*b*-poly(1,4-phenylene) (PPP-*b*-PS-*b*-PPP) block copolymers were synthesized by chemical modification of a precursor copolymer. After characterization by Size Exclusion Chromatography (S.E.C) and U.V. spectroscopy, PPP-*b*-PS-*b*-PPP copolymers were studied in THF solution at room temperature by viscosimetry and light-scattering analysis. We have shown the associative behavior of these triblock copolymers by their ability to form, with this molecular weight distribution, aggregates with a possible "flower-like" morphology constituted of a PPP "core" surrounded by PS "petals".

Keywords : Conducting polymer, Block copolymers, Associative polymer, Polystyrene, Poly(1,4-phenylene).

INTRODUCTION

Dans le but de solubiliser des systèmes conjugués non substitués réputés insolubles et infusibles, nous avons entrepris de copolymériser le PPP avec un bloc soluble de PS. Les travaux précédents^[1-2] ont montré que les copolymères diblocs PS-*b*-PPP en solution dans le THF à température ambiante, peuvent s'associer pour former des agrégats assimilables à des étoiles. Dans les mêmes conditions, nous avons cherché à mettre en évidence la possibilité pour les copolymères triblocs PPP-*b*-PS-*b*-PPP de s'associer sous forme de réseau ou sous une autre architecture et ainsi, d'acquérir de nouvelles propriétés par combinaison de celles dues au polymères associatifs et celles dues aux polymères conjugués.

SYNTHESE DES COPOLYMERES TRIBLOCS PPP-*b*-PS-*b*-PPP

La méthode consiste en la préparation d'un copolymère à blocs précurseur poly(1,3-cyclohexadiène)-*b*-polystyrène-*b*-poly(1,3-cyclohexadiène) (PCHD-*b*-PS-*b*-PCHD) suivie de la déshydrogénation des blocs poly(1,3-cyclohexadiène) (PCHD) :

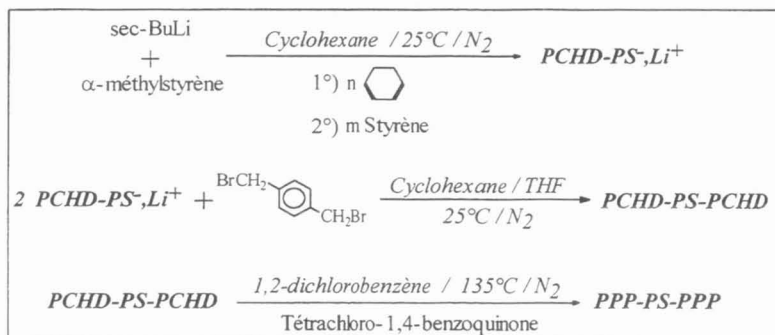


Figure 1 : Schéma de synthèse du PPP-*b*-PS-*b*-PPP.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU COPOLYMERE TRIBLOCS EN SOLUTION

Nous synthétisons des copolymères triblocs de l'ordre de 20000 à 40000 g.mol⁻¹ contenant 10 % en masse de blocs PPP. Notre objectif est d'observer les modes d'association entre les chaînes. Les chromatogrammes obtenus par C.E.S. (Fig. 2)

montrent un ensemble de pics correspondant à un mélange de copolymères triblocs libres en présence d'agrégats ainsi que de copolymères diblocs résultant de réactions parasites.

La longueur d'onde d'absorption U.V. maximum (λ_{\max}) est corrélée au nombre moyen d'unités phénylène conjuguées. Ainsi, par C.E.S. couplée à un détecteur U.V. à barrette de diodes, nous pouvons déterminer la longueur de conjugaison des blocs PPP. Compte tenu des défauts d'aromatisation, la longueur de conjugaison des blocs PPP est respectivement d'environ 11 et 6 unités phénylène conjuguées pour les agrégats et les chaînes libres.

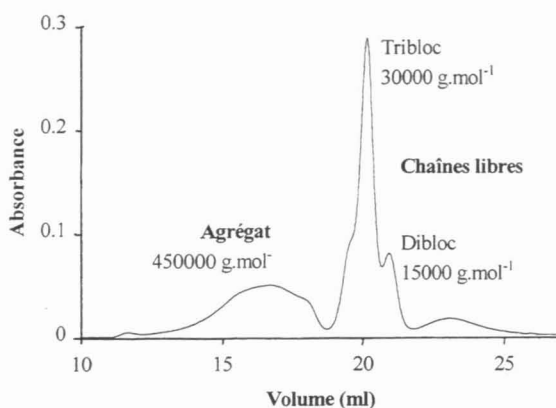


Figure 2 : Chromatogramme C.E.S. extrait à 254 nm du copolymère PPP-b-PS-b-PPP.

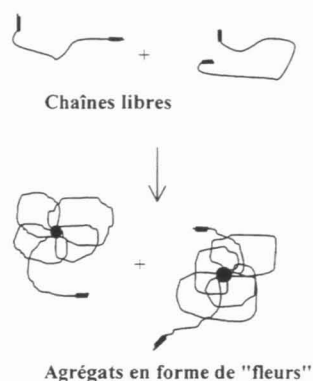


Schéma 1 : Agrégation possible des copolymères PPP-b-PS-b-PPP.

Viscosimétrie

Les valeurs de viscosité intrinsèque d'un copolymère de masse 1500-30000-1500 g.mol^{-1} pour chaque blocs sont les mêmes avant et après aromatisation - respectivement 16,26 et 16,24 ml.g^{-1} (THF / 20°C). Les mesures effectuées à bas gradient de cisaillement (Fig. 3) avec un viscosimètre à cylindres coaxiaux montrent que la viscosité réduite évolue peu avec le gradient de cisaillement. Les solutions ont alors un comportement proche des solutions newtoniennes.

Les agrégats ne forment pas de réseau. Ils sont donc très compacts avec une morphologie assimilable, de par l'enchaînement des blocs pour chaque chaîne, à celle d'une "fleur" constituée d'un "cœur" de PPP et de "pétales" de PS (Schéma 1).

Diffusion de la lumière^[3]

La variation du rapport KC/I (Fig. 4), caractéristique dans ce cas du comportement des polymères associatifs en solution^[4], présente un viriel positif du deuxième ordre traduisant

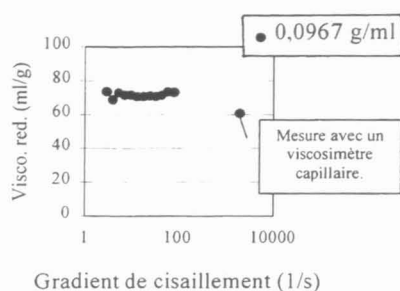


Figure 3 : Mesures de viscosité réduite en fonction du gradient (THF / 25°C).

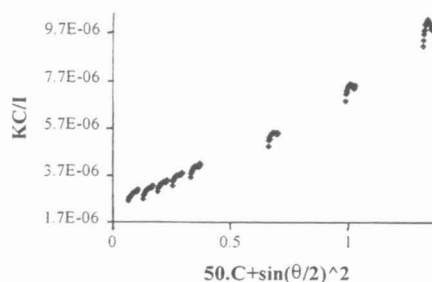


Figure 4 : Mesures de diffusion de la lumière ($\lambda_{max} = 632.8 \text{ nm}$ / THF / 25°C).

un effet répulsif des agrégats entre eux. Par contre, nous n'avons pas observé de concentration micellaire critique pas plus qu'un effet de la température sur la dissociation des agrégats.

CONCLUSION

Nous avons montré la capacité des copolymères triblocs PPP-*b*-PS-*b*-PPP étudiés à s'associer en solution sous forme d'agrégats compacts, à caractère répulsif et semblables, en première approximation, à des "fleurs". Nous espérons obtenir par la suite, en jouant sur les masses molaires moyennes des blocs PS et PPP, des réseaux réguliers de nanoparticules conjuguées.

REFERENCES

- 1 Widawski G, Rawiso M, François B, (1992) *J Chim Phys* 89, 1331-1336.
- 2 François B, Widawski G, Rawiso M, Cesar B, (1995) *Synth Met* 69, 463-466.
- 3 Berry G C, in "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*" 8, 721-794.
- 4 Alami E, Almgren M, Brown W, François J, (1996) *Macromolecules* 29, 2229-2243.