

LES POLYMÈRES ORGANISÉS

C. SADRON

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Faculté des Sciences, Strasbourg, France

INTRODUCTION

Nous nous proposons de présenter, dans cet exposé, les résultats d'un certain nombre de travaux qui ont été effectués, au cours de ces toutes dernières années, au Centre de Recherches sur les Macromolécules et qui ont abouti à la préparation d'une nouvelle classe de substances que nous avons appelées " Polymères Organisés ".

Qu'on me permette, avant d'entrer dans plus de détails, d'indiquer dans quel cadre de préoccupations se sont inscrites ces recherches.

Après que les développements classiques de la chimie macromoléculaire eurent permis de faire la synthèse de hauts polymères constitués par des groupes moléculaires identiques (homopolymères) ou différents (copolymères) liés les uns à la suite des autres en chaînes plus ou moins longues et plus ou moins flexibles, on s'est très rapidement préoccupé de gouverner les conditions de polymérisation de façon à ne plus obtenir des produits de réaction distribués au hasard, mais bien au contraire des substances aussi bien définies que possible.

Cet effort pour passer de l'état de désordre à l'état d'ordre trouve son illustration dans la découverte des chaînes stéréorégulières, ou encore—en ce qui concerne les copolymères binaires—dans les techniques de préparation de block copolymères formés d'un petit nombre de longues séquences régulièrement agencées.

Mais, dans la grande généralité des cas étudiés, les chaînes moléculaires—ou encore éventuellement les réseaux tridimensionnels—étaient formés dans un milieu pratiquement indéfini. La polymérisation, une fois initiée par un moyen convenable, se propageait avec une vitesse dépendant de la nature des substances mises en oeuvre et des conditions de l'expérience et s'arrêtait à la suite de divers accidents dont la probabilité d'occurrence dépendait des cas envisagés. Il en résultait, en fin d'expérience un échantillon de substance contenant des molécules dont les masses individuelles avaient des valeurs diverses se répartissant de matière continue selon des lois de distribution que les théories cinétiques permettent de prévoir.

Dans tous les cas—si nous ne tenons pas compte des facteurs macroscopiques fondamentaux à l'échelle industrielle, tels que par exemple ceux qui conditionnent la distribution des températures dans le milieu réactionnel ou encore l'homogénéité de celui-ci—ni la forme, ni la symétrie de l'espace occupé par les réactifs ne jouent un rôle essentiel sur la nature de la cinétique de la réaction.

Il n'en est plus de même, évidemment, si le milieu réactionnel est maintenu à l'intérieur d'un microdomaine qui—au moins pour l'une de ses

dimensions—se trouve à être de l'ordre de grandeur des dimensions macromoléculaires, ou encore mieux de l'ordre des dimensions des molécules du monomère mis en oeuvre.

Dans ce cas on peut se demander comment les dimensions du microdomaine influent sur les caractéristiques du polymère obtenu et même—par exemple s'il y a réticulation—si l'on ne peut pas préparer des macromolécules dont la forme et les dimensions sont plus ou moins déterminées par celles du microdomaine, lequel jouerait dans ce cas le rôle d'une sorte de moule.

C'est de ce genre de problème dont nous nous sommes occupés ici.

Signalons que des essais de polymérisation ont déjà été effectués dans des conditions de ce genre.

Domaines monodimensionnels

Les molécules de monomère peuvent être incluses dans des canaux—dont le diamètre est de l'ordre de quelques Å—au sein des cristaux d'urée ou de thiourée, puis polymérisées^{1, 2}.

Domaines bidimensionnels

Les molécules de monomères (polaires) sont disposées en couches macromoléculaires à la surface de l'eau puis polymérisées³.

Ou encore elles sont adsorbées à la surface du polymère qui provoque spontanément la polymérisation^{4, 5}.

Ou enfin elles sont disposées en couches parallèles (deux ou trois couches moléculaires) dans des composés d'insertion entre feuillets de montmorillonite puis polymérisées dans cet état⁶.

Domaines tridimensionnels

Les molécules de monomère sont réparties dans un petit solide—par exemple un cristal—puis polymérisées⁷⁻¹⁰.

Remarquons aussitôt que, dans les exemples que nous venons de donner, le but recherché par les auteurs n'était pas essentiellement de caractériser une influence des dimensions et de la symétrie de l'espace réactionnel sur les dimensions des molécules du polymère obtenu ainsi que sur la distribution de celle-ci, mais bien plutôt de disposer les molécules de monomère dans un ordre donné de façon à obtenir une plus grande régularité de structure dans les chaînes obtenues.

Font cependant exception les expériences de Morawetz⁸ sur les cristaux mixtes d'acrylamide et de propionamide et selon lesquelles on peut d'une manière très ingénieuse agir à volonté sur la masse moléculaire du polyacrylamide obtenu.

Pour préciser le genre de nos préoccupations nous nous permettrons de revenir, à titre d'exemple, sur certains aspects des travaux effectués dans notre laboratoire sur les composés d'insertion dans la montmorillonite et que nous avons déjà cités⁶.

On provoque l'adsorption d'un monomère vinylique, par exemple l'acrylate de méthyle, pris en phase vapeur, sur de la montmorillonite en poudre.

On obtient, en prenant les précautions convenables, un composé d'insertion constitué selon les cas par deux ou trois couches moléculaires de monomère disposées entre les feuillets parallèles d'argile. Dans le cas d'un composé à trois couches, le monomère se trouve à remplir ainsi un microdomaine en forme de disque plat dont les faces ont un diamètre approximatif de 300 Å et dont l'épaisseur est de 7,4 Å.

On provoque la polymérisation (initiateur azoisobutyronitrile) et l'on extrait le polymère en détruisant l'argile par l'action de l'acide fluorohydrique concentré (qui n'attaque pas le poly(acrylate de méthyle)). Une étude approfondie des propriétés du polymère du point de vue de ses caractéristiques moléculaires en solution (diffusion de la lumière, sédimentation, viscosité) permet de conclure : que la "masse moléculaire" moyenne ($2,7 \times 10^5$) du polymère d'insertion correspond—à la précision des mesures près—à celle du monomère contenu dans le microdomaine.

On suppose—et cela rend bien compte des différences observées entre les propriétés à l'état solide du polymère d'insertion et celles du polymère normal—que la polymérisation a été accompagnée de réticulation.

On peut donc ainsi admettre que, dans l'exemple choisi, l'édifice macromoléculaire formé—qui serait en forme de nappe—a des dimensions et une forme imposées par les dimensions et la forme de l'espace qui lui a servi de moule.

Ces études, quoiqu'ayant donné des résultats encourageants, se heurtent à un certain nombre d'obstacles de natures diverses (difficulté d'extraire le polymère d'insertion, résidus de poussière d'argile perturbant les mesures optiques, difficulté d'éviter complètement la présence de monomères hors des feuillets, *etc.*) de sorte que nous avons recherché des systèmes plus faciles à manier. Nous en avons trouvé précisément une catégorie en utilisant certaines associations colloïdales.

C'est ainsi que nous avons été conduits à préparer des milieux polymérisés de nature complexe, obtenus en provoquant la polymérisation non plus dans un seul type de microdomaine, comme nous l'avons exposé ci-dessus, mais dans un ensemble de microdomaines de formes complémentaires, de dimensions bien définies, et formant une architecture régulière.

C'est de ces systèmes que nous allons maintenant nous occuper*.

LES ÉTATS MÉSOMORPHES DANS LES MILIEUX À HAUTE MASSE MOLÉCULAIRE

Dans le même temps en effet où ces recherches s'effectuaient, des activités de type différent se poursuivaient au laboratoire dans le domaine des copolymères. D'une part un groupe de chimistes se préoccupait de la préparation de copolymères en blocs à longues séquences obtenus à partir de polymérisations anioniques (polymères vivants de Szwarc¹¹) convenablement gouvernées, d'autre part un groupe de physiciens et de physico-chimistes développait les études relatives au comportement de ces substances en présence d'un solvant préférentiel.

* Les travaux dont nous allons maintenant exposer les résultats ont été accomplis par mes collaborateurs dont les noms suivent (ordre alphabétique): G. Finaz, J. Herz, F. Husson, V. Luzzati, J. Parrod, P. Rempp et A. Skoulios. Un rôle déterminant a été joué par A. Skoulios et P. Rempp.

Les micelles moléculaires

Considérons en effet un copolymère binaire contenant les deux motifs "a" et "b". Lorsque a et b se suivent dans la chaîne de telle manière que celle-ci ne contienne que de courtes séquences homogènes en a, ou en b, la macromolécule linéaire se conduit pratiquement comme une chaîne homogène dont les propriétés peuvent n'avoir que de très lointaines analogies avec celles que présenteraient séparément les homopolymères $(a)_n$ ou $(b)_n$.

Au contraire, si le copolymère comprend de longues séquences de motifs a et de motifs b, la macromolécule linéaire présente des propriétés qui—plus ou moins précisément—seront une combinaison des propriétés des homopolymères $(a)_n$ et $(b)_n$ pris chacun séparément.

Un problème important—et dont l'étude est difficile—consisterait à établir, théoriquement et expérimentalement, comment varie un type de propriété d'un tel copolymère en fonction de la loi statistique de répartition des longueurs des séquences homogènes, $(a)_i$ et $(b)_j$, dont il est constitué.

On peut espérer qu'il soit plus facile de traiter les cas extrêmes qui seront d'une part le copolymère régulièrement alterné—a-b-a-b-a-et d'autre part le copolymère en bloc à deux séquences—a-a-a-a-b-b-b-b-et que nous représenterons dorénavant par le symbole "A-B".

C'est seulement de ce type particulièrement simple de copolymère que nous nous sommes tout spécialement occupés. Nous indiquerons d'ailleurs en passant que nous avons également étudié des copolymères un peu plus complexes qui, à condition que le nombre de leurs séquences soit de quelques unités seulement (copolymères A-B-A, ou A-B-A-B . . .), présentent des propriétés qui ne diffèrent pas essentiellement de celles du copolymère A-B que nous choisirons comme exemple.

Supposons par exemple que le copolymère A-B soit mis en présence d'un liquide que nous désignons par "S". Un problème général serait de déterminer la solubilité de A-B dans S, à partir des solubilités—supposées connues—de A et de B dans ce même liquide.

Il n'est pas question de l'aborder ici et nous nous contenterons de quelques remarques très simples.

Supposons que la chaîne A-B et le liquide S soient choisis de telle manière que l'on puisse obtenir une dissolution véritable de l'échantillon, alors que cependant les solubilités individuelles des chaînes A et B dans S sont très différentes et plaçons nous dans des conditions de dilution telles que chaque molécule A-B puisse être considérée comme si elle était seule dans le liquide indéfini (interactions intermoléculaires négligeables). Il est alors intéressant d'examiner quelles peuvent être les configurations prises par les longs filaments flexibles que constituent les copolymères A-B. Sans autre examen détaillé, l'application des connaissances maintenant classiques obtenues sur la statistique des chaînes moléculaires nous permet de prévoir que chaque chaîne A-B présentera—comme dans le cas des chaînes d'homopolymères solubles—l'aspect familier d'une pelote avec cependant ici une différence essentielle : la séquence la moins soluble se trouvera fortement recroquevillée sur elle-même et se situera dans la région centrale de la pelote dont elle formera en quelque sorte le noyau, alors que la séquence la

plus soluble, beaucoup moins serrée sur elle-même, formera une couche périphérique (*Figure 1*). On obtient ainsi ce que l'on pourra appeler une micelle moléculaire*.

La *Figure 1* n'a d'autre prétention que de fournir un schéma indicatif, car la disposition des configurations dépend non seulement des énergies d'interaction entre le solvant S et chacune des chaînes A et B prises séparément mais encore des énergies d'interaction entre A et B elles-mêmes.

Au surplus les figures d'équilibre de la séquence la moins soluble, B par exemple, peuvent être différentes de celle d'un glomérule plus ou moins compact comme nous venons de l'imaginer: il n'est pas interdit de supposer que celles-ci puissent correspondre entre autres à des structures en hélice, comme on en observe fréquemment dans le cas des polypeptides par exemple¹³. Dans ce cas, il est clair que la micelle moléculaire ne présentera plus la symétrie sphérique.

Les gels mésomorphes amphipolaires

Nous ne pousserons pas plus loin ces spéculations, et nous examinerons maintenant ce qui peut se passer lorsque la concentration du copolymère A-B n'est plus infiniment faible, c'est-à-dire lorsque les interactions intermoléculaires viennent jouer un rôle important.

Dans ce cas—qui rappelle celui des savons en phase aqueuse et dont les structures ont fait l'objet de nombreux travaux¹⁴—on doit s'attendre à ce que les micelles moléculaires fusionnent pour former des arrangements spatiaux avec un ordre à longue distance et dans lesquels les séquences de l'espèce très soluble se trouvent préférentiellement au contact du solvant, les séquences de l'espèce peu soluble se groupant entre elles.

Cette prévision, de caractère assez évident, se trouve largement confirmée par l'expérience qui nous a montré qu'en choisissant convenablement la nature chimique des séquences A et B et celle du "solvant" S, on obtenait dans des conditions de concentration et de température convenables des gels mésomorphes présentant des structures en feuillets (type smectique) ou en cylindres (type nématique) dont les paramètres peuvent être déterminés par la diffraction des rayons X^{15†}.

Les séquences A et B constituant le "block-copolymer" sont respectivement une chaîne de polystyrène (A) et une chaîne de polyoxyéthylène-glycol (B) dont les degrés de polymérisation respectifs peuvent varier dans de larges limites allant de quelques dizaines à plusieurs centaines.

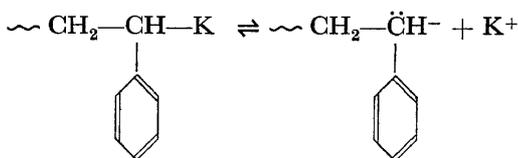
Ces copolymères ont été préparés selon les grandes lignes suivantes (la méthode indiquée dérive de celle décrite par Richards et Szwarc¹⁷).

On prépare un polystyrène par polymérisation anionique en phase homogène. Le solvant est le tétrahydrofurane et l'initiateur le phényliso-

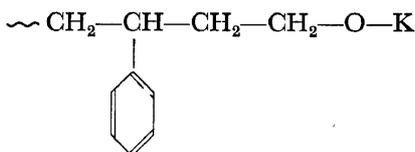
* Signalons par exemple que, dans notre laboratoire, Finaz¹³, en étudiant des solutions diluées dans l'eau de molécules de copolymères séquencés polystyrène-polyoxyéthylène-glycol à forte teneur en polyoxyéthylène-glycol, a observé que la solution traitée par le pinacyanol se colorait en violet, ce qui est une caractéristique des micelles en phase aqueuse. La coloration s'observe jusqu'aux dilutions les plus extrêmes.

† M. A. Skoulios, chargé de recherches dans mon Institut, doit donner sur ce sujet et dans le cadre de ce colloque¹⁶ un exposé d'ensemble.

propylpotassium, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot K$. On obtient ainsi une chaîne se terminant par un carbanion :

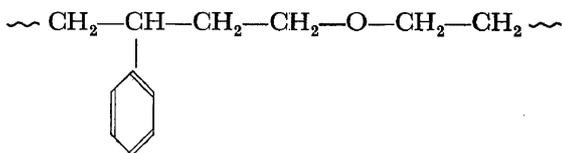


La réaction se fait à -80°C . On ajoute alors de l'oxyde d'éthylène à la solution et l'on obtient un polymère alcoolate de potassium :



La solution est alors portée progressivement à 80° (en volume limité sous pression) en présence de la quantité calculée d'oxyde d'éthylène, C_2H_4O , devant copolymériser. La durée de chauffage varie de 24 à 48 h.

On obtient alors le copolymère polyoxyéthylène-polystyrène



que l'on isole par des lavages successifs avec des solvants sélectifs des homopolymères coexistants.

Des variantes doivent être apportées à cette méthode si l'on désire obtenir des copolymères de type B-A-B. Dans le cas des copolymères A-B-A et $(AB)_n$, on procède par une méthode indirecte. C'est dans ces derniers cas que des résultats originaux ont été obtenus dans mon laboratoire par Finaz, Rempp et Parrod et doivent prochainement être publiés^{18*}.

À cause de leurs caractères polaires différents, les solubilités respectives des séquences du polyoxyéthylèneglycol et du polystyrène sont en général différentes dans la plupart des liquides et la substance se prête bien à l'expérimentation.

Si par exemple le copolymère séquencé de type A-B contenant 41 pour cent de polystyrène (A) et 59 pour cent de polyoxyéthylène (B) et de masse moléculaire globale 13 600 est mélangé à raison de 80 pour cent dans du phtalate de butyle, qui est un solvant préférentiel pour le polystyrène, on observe, à la température ambiante, la formation d'un gel de structure à feuilletés en couches alternées. Le polystyrène est réparti, en mélange intime avec le solvant, dans des couches d'épaisseur égale à 110 Å et le polyoxyéthylèneglycol—très peu soluble dans le phtalate de butyle—est rassemblé en une couche cristalline d'épaisseur 105 Å (*Figure 2*).

* M. Rempp, Maître de recherches au Centre de Recherches sur les Macromolécules, parlera en fin du symposium des polymérisations anioniques en général¹⁹.

POLYMÈRES ORGANISÉS

Si au contraire on choisit comme liquide S le nitrométhane dans lequel on incorpore 60 pour cent de ce copolymère, on obtient, à la température ordinaire, un gel mésomorphe de structure en cylindres parallèles. Chaque cylindre, de diamètre égal à 90 Å, est constitué par du polystyrène (insoluble dans le nitrométhane) alors que l'espace compris entre les cylindres—la distance entre les axes de deux cylindres adjacents étant de 163 Å—est rempli par la solution de polyoxyéthylèneglycol dans le nitrométhane (*Figure 2*).

Enfin des recherches sont en cours sur les systèmes dans lesquels le copolymère amphipolaire A-B est constitué par des séquences de natures diverses: par exemple, une séquence de polystyrène associée à une séquence de poly-*p*-bromostyrène, ou de poly-4-vinylpyridine ou de polyisoprène, ou de poly(méthacrylate de méthyle) ou de polyméthacrylonitrile; ou encore par une séquence de motifs méthacrylate de méthyle associée à une séquence de motifs méthacrylonitrile.

Les premiers résultats obtenus sont positifs et tendent à prouver que, pour obtenir des phases mésomorphes, il n'est pas besoin de recourir à un système dont l'amphipolarité est très marquée, comme c'était le cas, par exemple, du copolymère polystyrène-polyoxyéthylèneglycol.

Nous nous contenterons de noter ici que les paramètres qui permettent de caractériser les phases liquides cristallines—ainsi que leur type même—dépendent de la masse moléculaire de A-B, du rapport A/B, de la nature du liquide S, de la concentration et de la température. En particulier, on peut considérer que les gels de certaines "micromolécules" telles que les molécules d'arkopal:



déjà étudiés par ailleurs²⁰ entrent comme cas limite dans cette catégorie de substances.

Ce que nous voudrions conclure de ces observations c'est que, par la préparation de gels mésomorphes, nous avons obtenu la possibilité de bâtir des milieux structurés présentant des espaces interstitiels de géométrie différente, de dimensions presque à volonté variables et qui, selon les cas, s'échelonnent entre quelques dizaines et quelques centaines d'Å, espaces dans lesquels se trouve logé un liquide monomoléculaire (qui contient d'ailleurs la séquence soluble).

Nous avons donc ainsi réalisé des systèmes qui présentent des caractéristiques analogues à celles que nous avons cherchées, par exemple, dans les complexes d'insertion avec les argiles.

Par contre ici, les dimensions minima du volume offert au liquide S qui, nous l'avons vu, ne tombent pas au-dessous de quelques dizaines d'Å, sont beaucoup plus élevées que celles que nous avons réalisées dans les couches adsorbées qui ne comprenaient que quelques assises moléculaires.

LES POLYMÈRES ORGANISÉS

Les milieux mésomorphes que nous venons de décrire se présentent sous l'aspect de gels assez fluides dont—ainsi que nous l'avons déjà dit—la stabilité n'existe que dans des zones de température déterminées.

L'idée s'imposait donc de chercher à figer ces structures en un état solide qui—à cause de son organisation interne sub-microscopique—présenterait toute une série de propriétés physiques et physico-chimiques sans doute des plus intéressantes et, en tout cas, nouvelles.

Emploi des gels amphipolaires

C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'utiliser, comme solvant S, un liquide susceptible de se polymériser²¹. Le principe de nos investigations a dès lors été le suivant: on recherche les ensembles A-B, S, susceptibles de fournir des gels mésomorphes dans des conditions données de concentration et de température, puis on provoque la polymérisation de S de façon à rigidifier le gel.

On pouvait craindre que la polymérisation de S provoque la dislocation de la structure du gel, soit à cause de phénomènes thermiques (comme dans le cas de la polymérisation des monomères cristallins), soit à cause d'éventuels changements dans les solubilités partielles.

L'expérience—au moins sur la plupart des exemples que nous avons étudiés—nous a montré qu'il n'en était rien.

Les travaux que je prendrai ici comme exemple ont été effectués uniquement sur un copolymère A-B, à deux séquences, polystyrène-polyoxyéthylèneglycol contenant 59 pour cent de ce dernier constituant. Les divers monomères S utilisés, ainsi que les modes de polymérisation employés, figurent dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Polymères organisés obtenus à partir du copolymère biséquencé polystyrène-polyoxyéthylèneglycol

<i>Liquide S</i>	<i>Structure du gel</i>	<i>Mode de polymérisation</i>
Méthacrylate de méthyle	feuillets	ultra-violet
Isoprène	feuillets	trifluorure de bore (catalyseur)
Acétate de vinyle	feuillets	ultra-violet
Acrylonitrile	feuillets	ultra-violet
Oxyde de propylène	feuillets	ultra-violet + azobisisobutyronitrile
Acide acrylique (solvant du Poeg)	cylindres	ultra-violet

Dans tous ces systèmes, sauf dans le dernier, le liquide S est un solvant préférentiel du polystyrène.

Dans tous les cas cités, on observe que la polymérisation ne perturbe que très peu les paramètres de la structure, sans que celle-ci change de type.

Le copolymère A-B (polystyrène-polyoxyéthylèneglycol) est le même que celui dont nous avons décrit ci-dessus les interactions avec le phtalate de butyle ou avec le nitrométhane.

Par exemple, mélangé à raison de 32 pour cent à l'acide acrylique—solvant préférentiel du polyoxyéthylèneglycol—on obtient, à la température ambiante un gel à cylindres à l'intérieur desquels se trouve le polystyrène, l'extérieur étant rempli par le mélange polyoxyéthylène-acide acrylique.

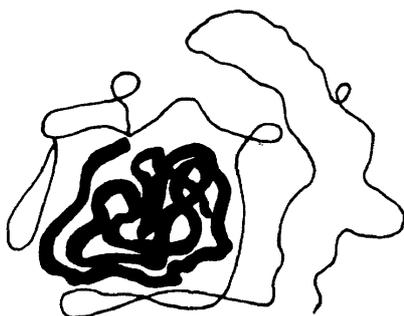


Figure 1. Schéma figuratif d'une micelle moléculaire linéaire

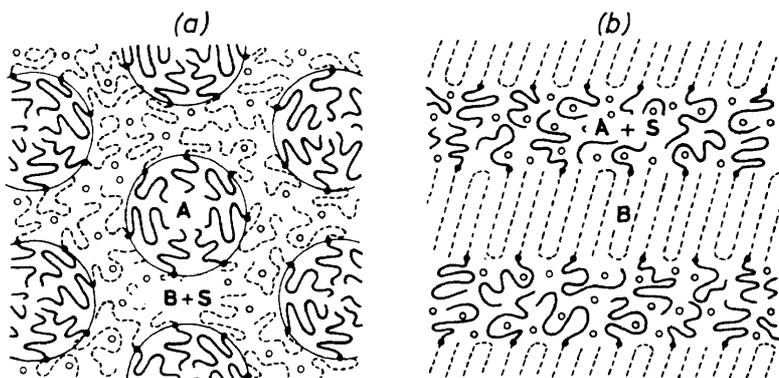


Figure 2. (a) Structure en cylindres. (b) Structure en feuillets. A, séquences polystyrène (trait plein); B, séquences polyoxyéthylène (traits discontinus); S, solvant (cercles)

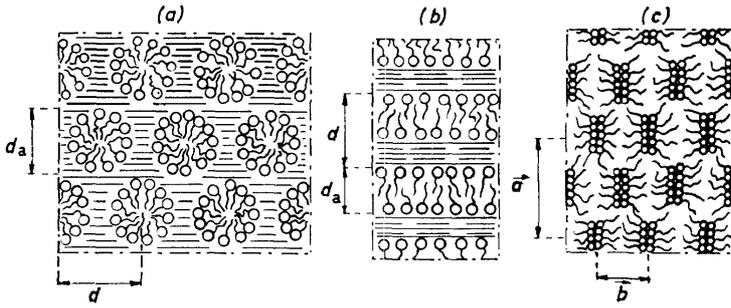


Figure 3. Les types principaux de structures dans les savons²⁴. (a) Structure en cylindres (savon médian). (b) Structure en feuillets (savon lisse). (c) Structure en rubans

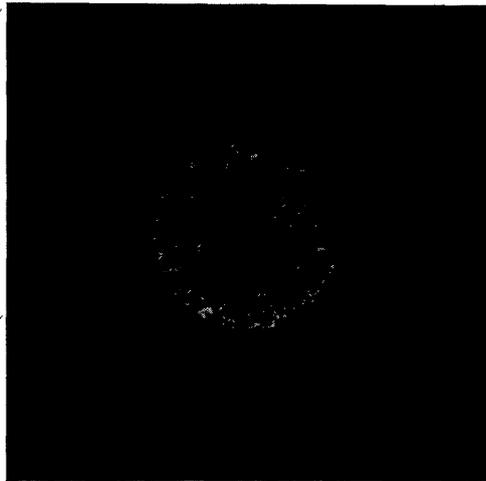


Figure 4. Lamelle d'un copolymère organisé du type à cylindres obtenu par polymérisation d'un gel de polystyrène-polyoxyéthylèneglycol dans l'acide acrylique, enfermée entre deux lames de polaroides croisées

On expose au rayonnement ultra-violet une lamelle de ce gel (pouvant renfermer un peu d'azobisisobutyronitrile comme photosensibilisateur) contenue entre deux lames de mica. La polymérisation se produit. Après 48 h environ la lamelle est rigide et solide et sa structure mésomorphe est restée inchangée (diamètre des cylindres 105 Å; distance entre les axes des cylindres adjacents 152 Å).

Cet exemple montre bien que le résultat cherché a été obtenu: la structure en cylindres est devenue évidemment solide et elle peut ainsi aisément se maintenir dans des conditions mécaniques diverses et, en plus, elle se manifeste comme particulièrement stable en fonction de la température. En effet, lorsqu'on chauffe l'échantillon, on constate que sa structure est maintenue jusqu'aux environs de 250°, température à laquelle une fusion pâteuse se produit, accompagnée d'un début de décomposition. Lorsqu'on refroidit il semble que la même structure se reconstitue, au moins partiellement.

Remarquons, à ce sujet, que dans les systèmes rigidifiés les structures lamellaires présentent, en général, une stabilité moindre que celle que présentent les phases en cylindre.

Autre moyen: emploi de savons ioniques

Dans tout ce qui précède, nous nous sommes préoccupés du blocage—en une masse solide—des structures obtenues initialement dans un gel liquide mésomorphe, lui-même préparé à partir d'un copolymère amphipolaire de type bien particulier.

Mais on sait depuis longtemps qu'il est également possible d'obtenir des organisations du même genre par l'usage de savons. Profitant de l'expérience acquise sur ces substances dans notre laboratoire par Luzzati et ses collaborateurs^{14, 22, 23}, nous avons examiné dans quelle mesure les gels divers qu'elles peuvent former pourraient également nous conduire à la préparation de polymères organisés solides.

C'est ainsi que nous sommes parvenus à un ensemble de résultats dont je schématiserai ici l'essentiel.

Gels non aqueux

Parmi les diverses voies qui sont en ce moment explorées, nous en signalerons deux qui conduisent à des résultats particulièrement nets:

(1) Suivant la première, on cherche à incorporer au savon ionique un monomère liposoluble de telle manière que le mélange se présente sous la forme d'un gel mésomorphe²². Dans celui-ci l'une des phases est alors constituée par la chaîne liposoluble en solution dans le monomère introduit, l'autre phase est constituée par l'agglomération des parties carboxyliques de la molécule de savon. On se retrouve ainsi dans un cas analogue à celui qui se présente dans les gels amphipolaires ci-dessus étudiés: la chaîne liposoluble joue le rôle d'une séquence A, la tête carboxylique celui de l'autre séquence B et le monomère le rôle du liquide S. On peut ainsi obtenir des structures à rubans, schématisées dans la *Figure 3*. Lorsque l'on provoque la polymérisation du monomère, la structure est maintenue—avec une variation négligeable dans les grandeurs des paramètres structuraux et l'on obtient à nouveau un polymère organisé comme dans le cas de la

polymérisation des gels amphipolaires. Toute la difficulté réside dans le choix particulier de la molécule de savon qui doit, avec le monomère, former la structure choisie dans des conditions de température convenables.

(2) La deuxième voie consiste à utiliser un savon dont la chaîne paraffinique porte un groupement polymérisable. Ce sera le cas par exemple de l' ω -styrylundécanoate de sodium qui possède une chaîne linéaire ce qui oblige à travailler à des températures élevées. En effet, à 170° cette substance présente une structure à rubans de type orthorhombique (Figure 3), la chaîne hydrocarbonée se trouvant dans le milieu interstitiel. À cette température la polymérisation s'amorce et conduit à la formation d'un solide dont la structure à la température ordinaire est sensiblement la même que celle du gel. La rigidification de la structure est favorisée par la présence d'un peu de *p*-divinylbenzène.

On se retrouve ainsi dans un cas analogue à celui que nous avons étudié dans le paragraphe sur l'emploi des gels amphipolaires avec cependant les différences suivantes: d'abord il s'agit d'une structure à rubans, donc légèrement différente des structures en feuillets ou en cylindres qui étaient seules obtenues avec les copolymères amphipolaires, et ensuite, tout au moins dans le cas (1) d'un système binaire, il est possible d'extraire par l'eau chaude ou le méthanol à chaud le savon contenu dans l'échantillon solide. Le polymère restant est alors pulvérulent et fortement biréfringent: il est formé par le polymère du monomère S doué de structure lacunaire provoquée par le départ du savon.

Milieux aqueux

Considérons maintenant les milieux constitués par des savons en présence d'eau. On sait¹⁴ que dans ce cas, selon les conditions de température et de concentration, ces milieux présentent une très grande richesse de structures parmi lesquelles on distingue des structures à feuillets (appelées savons lisses), des structures à cylindres (appelées savons médians) et de nombreuses structures intermédiaires que Luzzati et ses collaborateurs¹⁴ ont étudiés de façon systématique.

On pourrait, sur ces gels, envisager que soit effectuée comme ci-dessus, l'incorporation à l'eau interstitielle d'un monomère qui y soit soluble et susceptible par la suite d'être polymérisé. Les premiers essais faits dans ce sens ne sont pas encourageants. On peut au contraire essayer de rigidifier la phase hydrocarbonée par l'emploi d'un savon monomère qui sera par exemple, comme dans le cas déjà cité, de l' ω -styrylundécanoate de sodium.

L'étude des phases liquides cristallines du système constitué par ce monomère en présence d'eau a été conduite à 116°²⁴ et l'on constate la formation d'une structure en feuillets pour des concentrations en savon de 70-80 pour cent, et d'une structure en cylindres pour des concentrations en savon de 40-65 pour cent.

Dans les deux cas on a provoqué la polymérisation du monomère savon par voie thermique ou par l'action du peroxyde de di-*t*-butyle²⁵.

Dans les deux cas la polymérisation conserve la structure. Tandis que dans le polymère en feuillets on peut enlever l'eau et la réintroduire de façon réversible sans changer la structure, dans le cas de la structure en

cylindres le séchage provoque le passage à une structure lamellaire. La réintroduction de l'eau reconstitue la structure en cylindres.

Résumé

En résumé, nous avons réalisé la préparation d'échantillons polymérisés solides, en masse ou en poudre et qui présentent, de façon stable, la structure initiale du gel mésomorphe qui, par une polymérisation convenable, leur a donné naissance.

Nous pouvons rassembler les diverses opérations décrites de la manière suivante.

Polymérisation de gels de type nématique (cylindres-rubans)

On a considéré deux types de polymérisations:

Polymerisation "extérieure"—Polymérisations du milieu interstitiel entourant les cylindres ou les rubans.

(a) Cas des copolymères séquencés amphipolaires dans un liquide S monomère; nombre de constituants égal à deux (exemple: copolymère polystyrène-polyoxyéthylèneglycol dans l'acide acrylique).

(b) Cas des molécules de savon ionique avec monomère non polaire dans la zone extérieure paraffinique; nombre de constituants égal à deux (exemple en voie de publication).

(c) Cas des molécules de savon ionique dont la séquence hydrocarbonée porte un groupement polymérisable (savon monomère); nombre de constituant égal à l'unité (exemple: ω -styrylundécanoate de sodium à température élevée).

Polymérisation "intérieure"—Cas du cylindre.

Cas unique: savon-monomère en présence d'eau (exemple: ω -styrylundécanoate de sodium à concentration 40–65 pour cent dans l'eau).

Polymérisation de gels de type smectique (feuilletés)

(a) Cas de copolymères séquencés dans un monomère S polymérisé par la suite (exemples: copolymère séquencé polystyrène-polyoxyéthylèneglycol dans méthacrylate de méthyle, isoprène, etc.)

(b) Cas du savon monomère dans l'eau (ω -styrylundécanoate de sodium à concentration forte (70–80 pour cent) dans l'eau.)

Aspects physiques

Rappelons que les polymères organisés préparés comme il vient d'être dit se présentent en général sous la forme d'une masse solide.

Les solides obtenus ont tous la propriété d'être constitués par un enchevêtrement de domaines élémentaires, discernables à l'œil nu ou au microscope, et qui constituent de véritables microcristallites dont la structure est, selon les cas, du type nématique ou du type smectique.

Ces domaines, qui préexistent déjà dans le gel avant polymérisation, sont naturellement fortement anisotropes comme l'on peut s'en apercevoir à l'examen au microscope polarisant. Peut-être pourra-t-on illustrer ces propriétés par la *Figure 4*: entre deux lames de polaroïdes croisées on a enfermé une lamelle d'un copolymère organisé du type à cylindres obtenu par polymérisation d'un gel de polystyrène-polyoxyéthylèneglycol dans

l'acide acrylique. On voit nettement les domaines qui apparaissent avec des colorations diverses.

CONCLUSIONS

Ainsi donc l'emploi des gels mésomorphes nous a permis de réaliser des microdomaines de formes différentes (lamelles, cylindres, espace extérieur à des cylindres ou à des rubans régulièrement disposés) et au sein desquels la polymérisation a pu être provoquée.

Nous n'avons pas ainsi obtenu exactement des " macromolécules " individualisées dont la forme et les dimensions seraient imposées par la forme et les dimensions du moule, comme cela semble être le cas dans les expériences que nous avons rapportées sur la polymérisation dans les composés d'insertion avec les argiles. Cependant—dans certains cas (par exemple, comme nous l'avons signalé plus haut, par polymérisation à l'intérieur d'un cylindre de la queue paraffinique d'un savon-monomère dans un gel aqueux)—on peut espérer obtenir des cylindres très fins et stables constitués par un haut polymère plus ou moins réticulé portant des groupes ionisables sur sa surface extérieure.

Cependant nous avons obtenu des solides formés par l'organisation de ces " macromolécules " et dont l'intérêt nous paraît très grand à bien des titres.

Dans ces solides anisotropes où règne, entre phases hétérogènes, un ordre à grande distance dont les paramètres structuraux peuvent varier à volonté dans de larges limites, on peut prévoir que l'on pourra observer des propriétés mécaniques, optiques, électriques et même chimiques qui offrent à l'expérimentateur un champ de recherches pratiquement indéfini et qui peuvent même donner lieu à d'importantes applications dont certaines se laissent déjà deviner, au moins dans leurs contours principaux.

Enfin et pour terminer, signalons que la préparation de gels dans lesquels se trouvent, entourés par l'eau, des cylindres (ou des feuillets) de quelques dizaines d'Å de diamètre (ou d'épaisseur), dont le corps est constitué par un diélectrique (le polymère) gainé par les groupes ionisables, nous ouvre des voies d'expérimentation des plus riches, qu'il s'agisse de certaines applications dans le domaine de l'électricité, ou qu'il s'agisse encore de réaliser des modèles simples dont l'étude sera un préambule utile—si non nécessaire—à l'étude des propriétés physiques et physico-chimiques des catégories les plus importantes de certains types d'édifices biologiques qui, tels les acides nucléiques et les nucléoprotéines, jouent un rôle fondamental dans les phénomènes de la vie.

C'est justement parce que nous sommes persuadés de l'intérêt que présentent les polymères organisés dont l'étude a tant d'aspects divers, que nous nous sommes permis d'attirer l'attention de cet auditoire sur cette nouvelle catégorie de substances.

Sommaire

L'on a cherché depuis longtemps à provoquer la polymérisation de molécules de monomère disposées dans l'espace selon un certain ordre et dans des éléments de volume d'extension limitée.

POLYMÈRES ORGANISÉS

On a tenté ainsi soit de provoquer des polymérisations régulières, soit de modifier les longueurs de chaîne (ce qui doit être attendu si les dimensions du volume dans lequel se fait la polymérisation descendent au-dessous d'une certaine limite).

Après avoir rappelé quelques exemples, on examine ici un cas particulièrement intéressant —et que nous croyons entièrement nouveau— celui des polymérisations provoquées dans des phases mésomorphes. Deux types de systèmes ont été étudiés :

(1) Systèmes non ioniques. On part d'une chaîne " block copolymer " de formule A-B (ou A-B-A) où A et B représentent deux chaînes de matières différentes (par exemple, polystyrène-polyoxyéthylène-glycol). Ces chaînes, placées dans un liquide dont le pouvoir solvant est différent pour les espèces chimiques A et B, forment dans des domaines déterminés de concentration et de température, des systèmes mésomorphes dont les deux principaux modèles correspondent à des arrangements en cylindres parallèles ou en feuillets parallèles. Si le solvant est lui-même un monomère, en polymérisant celui-ci on peut figer le système selon la structure choisie. L'on a un " haut polymère organisé ".

(2) Systèmes ioniques. Le système mésomorphe est constitué par de l'eau contenant des molécules d'un savon comportant lui-même une assez longue chaîne paraffinique (par exemple, ω -styrilundécanoate de sodium) terminée par un groupe non saturé qui permet une polymérisation ultérieure. On obtient ainsi à nouveau une stabilisation de la structure. On a un haut polymère de type ionique.

Dans un autre cas, on observe que les molécules de savon peuvent s'arranger spontanément en structures mésomorphes lesquelles peuvent incorporer, sans être détruites, un monomère (par exemple, styrène, isoprène, etc.) qui à son tour, peut être polymérisé en fixant le milieu en un solide qui est un polymère organisé.

On donne une description rapide de quelques échantillons de substance.

Avant tout je tiens à remercier ici mon collaborateur M. Paul Rempp, Maître de Recherches au Centre de Recherches sur les Macromolécules pour sa précieuse collaboration lorsque j'ai rédigé cet article.

Références

- ¹ A. E. Smith. *Acta Cryst.*, **5**, 224 (1952)
- H. U. Lenné. *Acta Cryst.*, **7**, 1 (1954)
- ² H. Clasen. *Z. Elektrochem.*, **60**, 982 (1956)
- J. F. Brown et D. M. White. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5671 (1960)
- D. M. White. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5678 (1960)
- ³ G. Gee et E. K. Rideal. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 996 (1938)
- G. Gee, G. B. Davies et H. W. Melville. *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1298 (1939)
- ⁴ H. W. Melville et W. F. Watson. *J. Polymer Sci.*, **11**, 299 (1953)
- ⁵ M. Szwarc. *J. Polymer Sci.*, **13**, 317 (1954)
- ⁶ A. Blumstein, J. Herz, V. Sinn et C. Sadron. *Compt. rend.*, **246**, 1856 (1958)
- A. Blumstein. *Thèse*, Strasbourg (1959); *Bull. soc. chim. France*, **1961**, 899, 906
- ⁷ R. Schulz, G. Renner, A. Henglein et W. Kern. *Makromol. Chem.*, **12**, 20 (1954)
- R. Schulz, A. Henglein, H. E. von Steinwehr et H. U. Bambauer. *Angew. Chem.*, **67**, 232 (1955)
- ⁸ H. Morawetz et T. A. Fadner. *Makromol. Chem.*, **34**, 163 (1959)
- T. A. Fadner, I. Rubin et H. Morawetz. *J. Polymer Sci.*, **37**, 549 (1959)
- T. A. Fadner et H. Morawetz. *J. Polymer Sci.*, **45**, 475 (1960)
- ⁹ M. Letort et J. Pétry. *Compt. rend.*, **231**, 519 (1950); *J. chim. phys.*, **48**, 594 (1951)
- M. Letort et P. Mathis. *Compt. rend.*, **241**, 651, 1765 (1955); **242**, 371 (1956); **249**, 274 (1959)
- ¹⁰ J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii et T. Tatano. *J. Polymer Sci.*, **36**, 546 (1959)
- ¹¹ M. Szwarc. *Makromol. Chem.*, **35**, 132 (1960); *Advances in Polymer Sci.*, **2**, 275 (1960); *Nature*, **178**, 1168 (1956)
- ¹² G. Finaz. Résultats non publiés
- ¹³ M. Idelson et E. R. Blout. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2387 (1958)
- M. Szwarc. *Chem. & Ind. (London)*, **1958**, 1589

C. SADRON

- ¹⁴ V. Luzzati, H. Mustacchi et A. Skoulios. *Nature*, **180**, 600 (1957); *Discussions Faraday Soc.*, **25**, 43 (1958)
V. Luzzati, A. Skoulios et F. Husson. *Acta Cryst.*, **13**, 660 (1960)
F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati. *Acta Cryst.*, **13**, 668 (1960)
- ¹⁵ A. Skoulios, G. Finaz et J. Parrod. *Compt. rend.*, **251**, 739 (1960)
A. Skoulios et G. Finaz. *Compt. rend.*, **252**, 3467 (1961)
- ¹⁶ A. Skoulios et G. Finaz. Communication au Symposium sur Chimie Macromoléculaire, Montréal (1961)
- ¹⁷ D. H. Richards et M. Szwarc. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1644 (1959)
- ¹⁸ G. Finaz, P. Rempp et J. Parrod. *Bull. soc. chim. France* sous presse
- ¹⁹ G. Finaz, Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod. Communication au Symposium sur Chimie Macromoléculaire, Montréal (1961)
- ²⁰ F. Husson. *Thèse*, Strasbourg (1959)
- ²¹ G. Finaz, A. Skoulios et C. Sadron. *Compt. rend.*, sous presse
- ²² A. Skoulios. *Acta Cryst.*, **14**, 419 (1961)
P. Speg. *Thèse*, Strasbourg (1961)
P. Speg, A. Skoulios et V. Luzzati. *Acta Cryst.*, **14**, 866 (1961)
- ²³ A. Skoulios et V. Luzzati. *Nature*, **183**, 1310 (1959); *Acta Cryst.*, **14**, 278 (1961)
B. Gallot et A. Skoulios. *Compt. rend.*, **252**, 142 (1961)
- ²⁴ F. Husson, J. Herz et V. Luzzati. *Compt. rend.*, **252**, 3290 (1961)
- ²⁵ J. Herz, F. Husson et V. Luzzati. *Compt. rend.*, **252**, 3462 (1961)