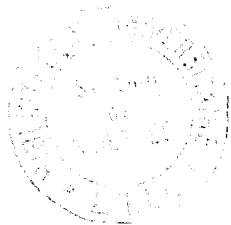


50376
1977
151

N° d'ordre : 401



50376
1977
151

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

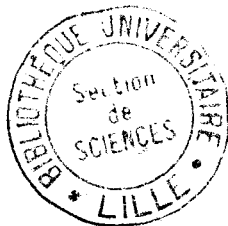
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude CAZE

**COPOLYMERISATION DE SYSTEMES A BASE
D'ANHYDRIDE MALEIQUE.
INFLUENCE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES**



Soutenue le 29 novembre 1977, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM.

A. LABLACHE-COMBIER	président
A. GUYOT	
C. LOUCHEUX	rapporteurs
P. SIGWALT	
R. ARNAUD	examineur
E. GOETHALS	
A. KEPES	membres invités

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

A mes parents,

En hommage affectueux et reconnaissant

A Anne-Marie, ma femme

En reconnaissance de son dévouement,
de sa patience et de ses avis éclairés
et en témoignage de ma profonde affection

A Sylvain,

Avec toute ma tendresse

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a toujours témoigné.

Monsieur A. LABLACHE-COMBIER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille nous fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer nos plus respectueux remerciements.

Messieurs A. GUYOT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et P. SIGWALT, Professeur à l'Université Pierre et Marie CURIE (Paris VI) ont accepté d'examiner ce travail. Nous leur témoignons notre plus profonde gratitude.

L'application des méthodes quantiques n'aurait pu être menée à bien sans la collaboration très effective de Monsieur R. ARNAUD, Maître-Assistant à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble. Nous lui exprimons notre plus sincère reconnaissance pour sa participation à ce jury ainsi que pour le temps et la patience qu'il nous a accordés.

Nous remercions très sincèrement Messieurs E. GOETHALS, Professeur à l'Université de Gand et A. KEPES, Directeur Adjoint des recherches à la Société C.d.F. Chimie d'avoir accepté de participer à ce jury.

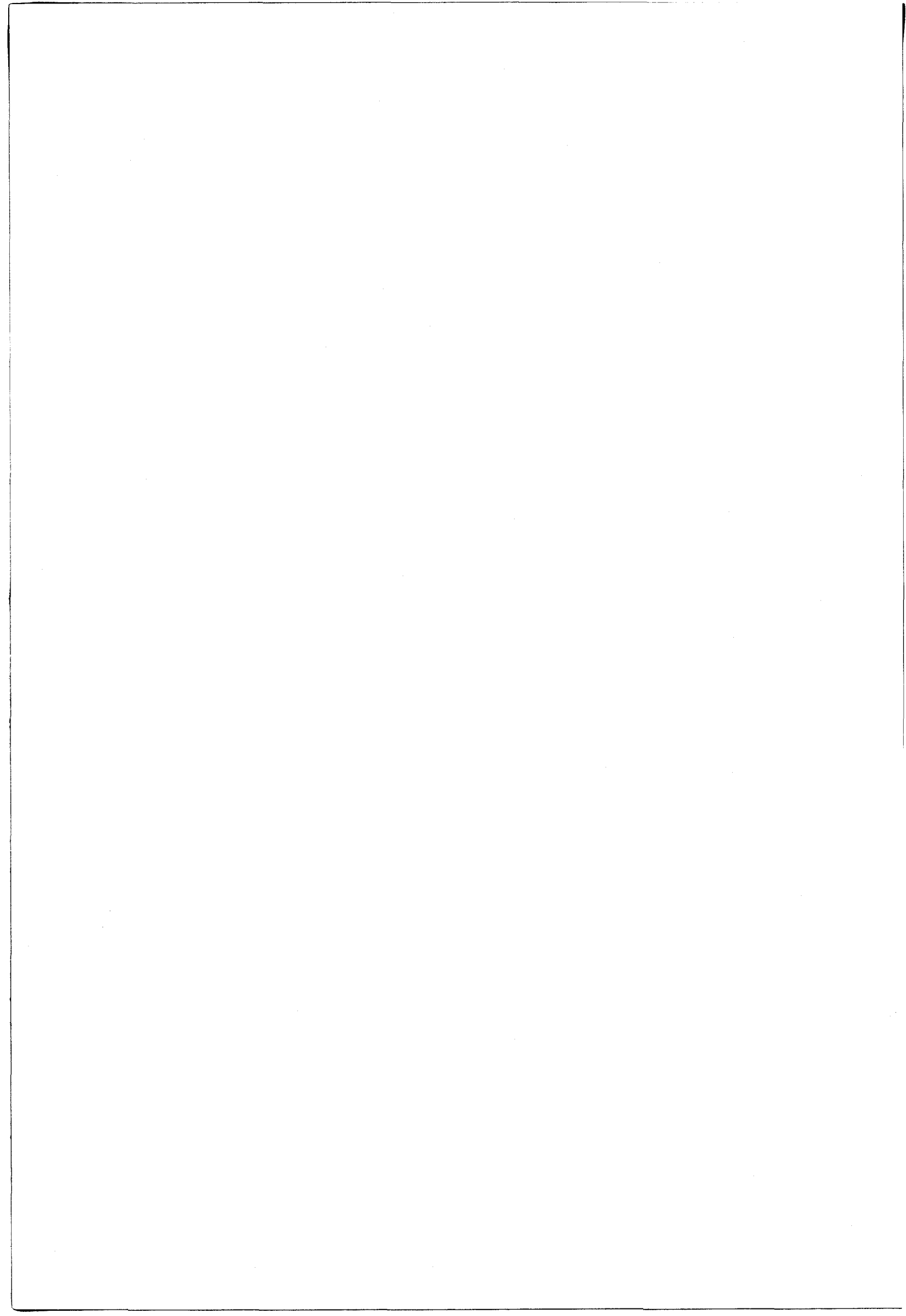
La confiance et l'aide matérielle que nous a accordées la Société C.d.F. Chimie nous ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elle en soit remerciée.

La réalisation expérimentale de ce travail a nécessité la collaboration bienveillante de nombreux laboratoires et plus particulièrement celle du Laboratoire de R.M.N. Hautes Résolutions du C.E.N. Saclay où Monsieur D. GHESQUIERE a réalisé les spectres R.M.N., du Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et du Laboratoire de Cristalochimie de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille pour l'analyse thermogravimétrique. Nous les associons dans une même pensée amicale et leur présentons nos plus vifs remerciements.

Mademoiselle A. OLIVIER a réalisé avec soin et minutie la dactylographie, Madame CAZE les travaux graphiques et Madame SAINLEGER l'impression de ce mémoire. Qu'elles en soient très sincèrement remerciées.

Que mes camarades de Laboratoire et tous mes amis trouvent ici l'assurance de ma très grande sympathie.

I N T R O D U C T I O N

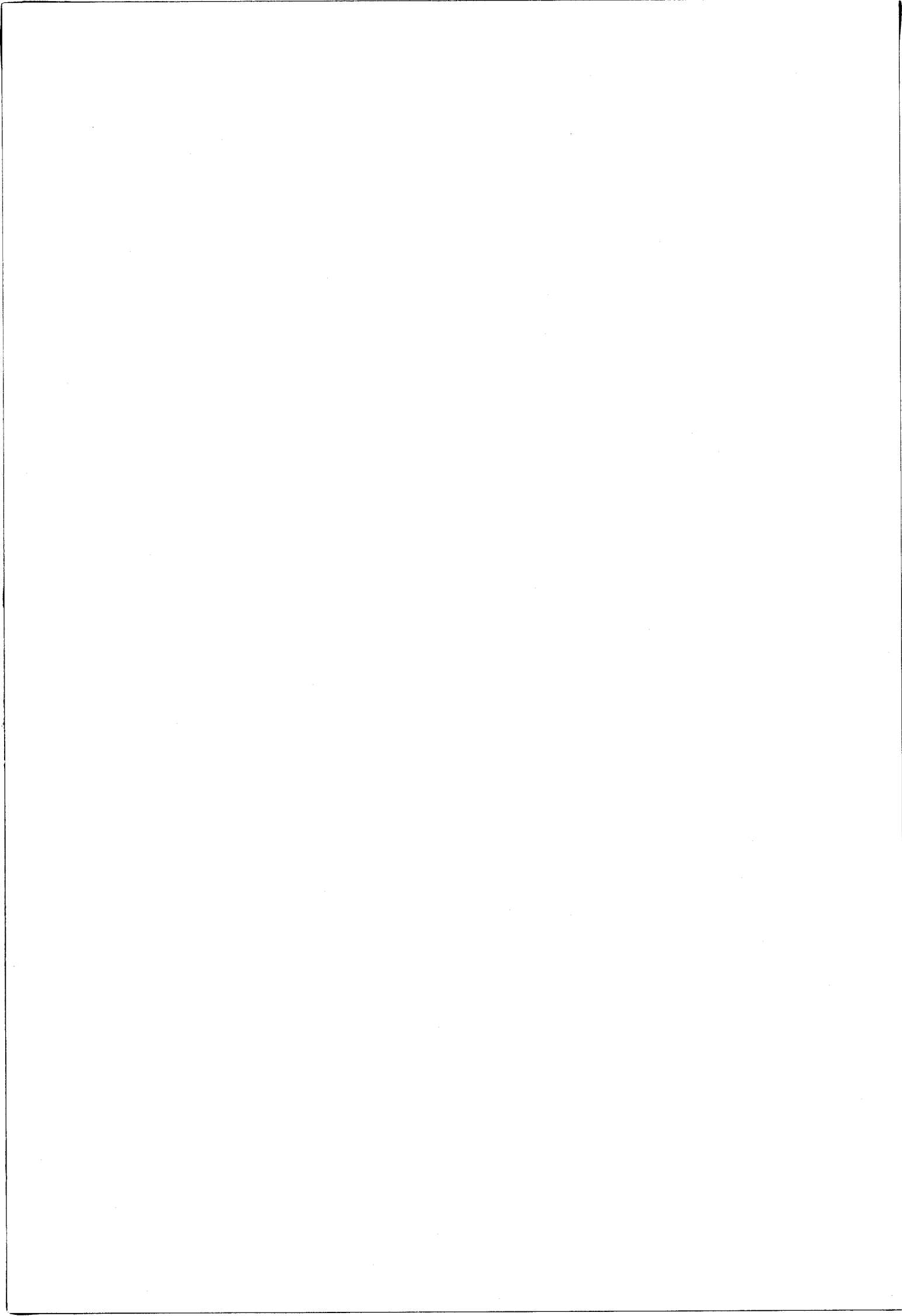


La copolymérisation radicalaire de monomères vinyliques permet la préparation de composés macromoléculaires possédant des propriétés particulières par rapport aux homopolymères correspondants. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses applications industrielles.

Suivant le mode de synthèse, il est possible d'obtenir des copolymères possédant, dans la chaîne polymérique, diverses répartitions des unités monomères conduisant à des copolymères statistiques, alternés, en bloc, greffés.... Dans notre travail, nous nous sommes intéressé aux mécanismes de copolymérisation qui conduisent d'une part à des copolymères alternés, d'autre part à des copolymères statistiques, l'un des comonomères étant l'anhydride maléique. Ce monomère est couramment employé du fait de son faible prix de revient et des possibilités de modification des copolymères obtenus par l'intermédiaire des fonctions anhydride d'acide introduites dans la chaîne. Il a de plus la particularité de ne pas homopolymériser dans les conditions habituellement utilisées lors des copolymérisations.

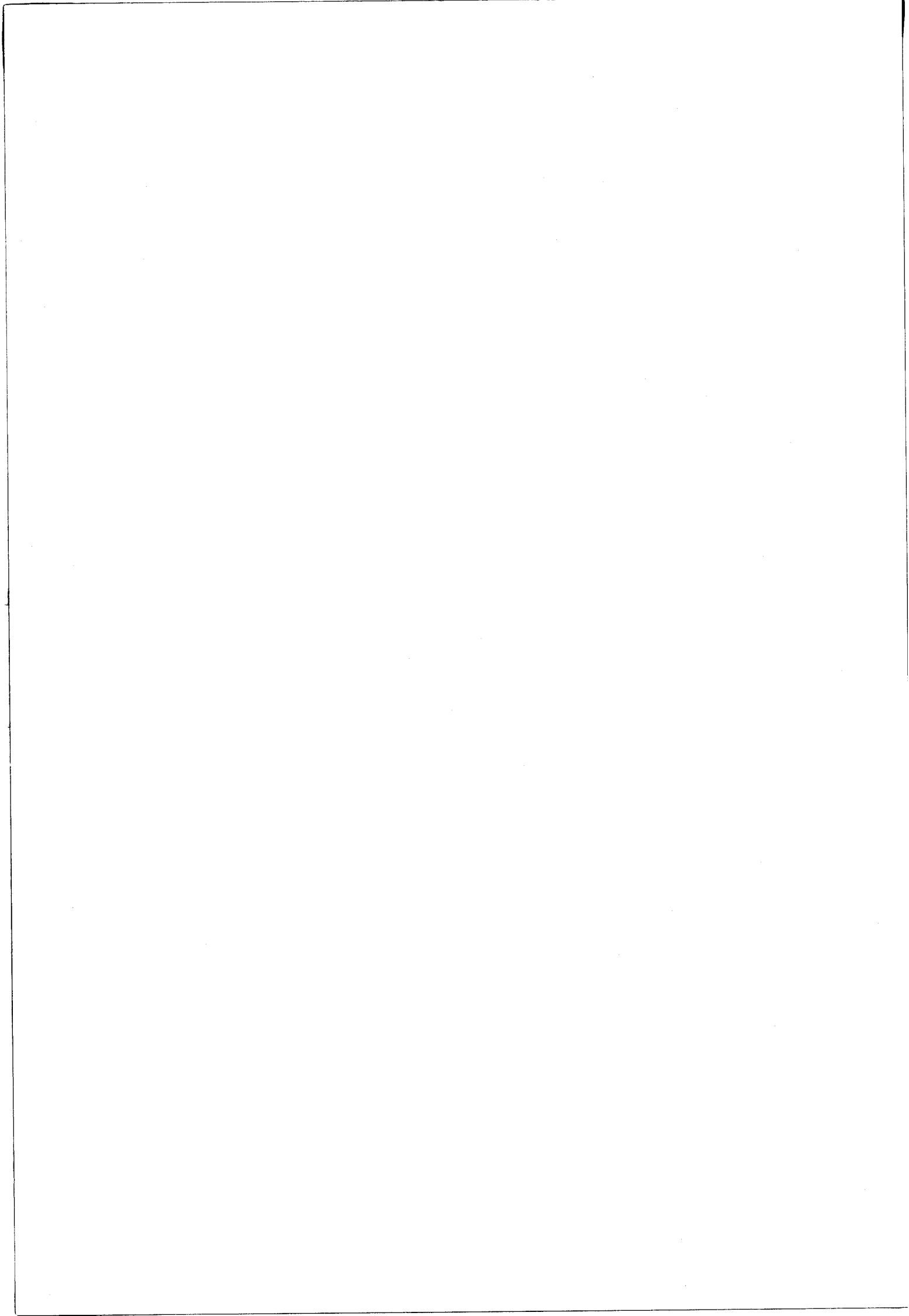
Il est possible d'obtenir des copolymères alternés soit par copolymérisation directe des comonomères, soit par adjonction d'un sel métallique complexant de l'un des comonomères. Nous nous sommes intéressé au premier type de copolymérisation et plus particulièrement au cas du système anhydride maléique - acétate de vinyle.

Il est également possible d'obtenir des copolymères statistiques où l'anhydride maléique est l'un des comonomères. Ce type de copolymères est connu depuis longtemps mais la nature des réactions intervenant dans la cinétique de copolymérisation n'est pas entièrement élucidée. Nous avons décidé l'étude du couple anhydride maléique - méthacrylate de méthyle car les copolymères obtenus se prêtent bien aux études physicochimiques.



P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE DE LA COPOLYMERISATION ALTERNEE DU
COUPLE ANHYDRIDE MALEIQUE ACETATE DE VINYLE.



I - INTRODUCTION

II - ETUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION

- 1 - Généralités
- 2 - Détermination des courbes de copolymérisation
- 3 - Etude cinétique en milieu benzénique
 - A - Influence de la concentration en initiateur
 - B - Influence de la composition du mélange réactionnel
- 4 - Etude cinétique en milieu acétonique
- 5 - Interprétation des résultats obtenus

III - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

- 1 - Généralités
- 2 - Etude expérimentale du complexe à transfert de charge formé par l'anhydride maléique et l'acétate de vinyle.
 - A - Généralités
 - B - par résonance magnétique nucléaire
 - a - du proton
 - b - du carbone 13
 - C - par l'étude des spectres électroniques
 - a - spectre d'absorption
 - b - spectre d'émission
- 3 - Etude théorique de la conformation du complexe
 - A - Généralités
 - B - Rappels théoriques
 - a - méthode CNDO/2
 - b - méthode PCILO

C - Etude du complexe

a - Géométrie des molécules

b - Etude conformationnelle du complexe associatif

α) complexe de type "coplanaire"

β) complexe de type "perpendiculaire"

γ) complexe de type "sandwich"

c - Structure électronique du complexe. Corrélation avec les résultats expérimentaux.

α) orbitales moléculaires

β) charges totales

γ) corrélation avec les résultats expérimentaux

d - Conclusion de l'étude

D - Conclusions

IV - ETUDE DE LA CONFORMATION DU COPOLYMERE

A - Introduction

B - Etude par voie chimique

a - Introduction

b - Décomposition isotherme

c - Décomposition en programmation de température

d - Renseignements structuraux obtenus

C - Etude par R.M.N. du proton

a - Etude du copolymère sous forme anhydride

b - Etude du copolymère sous forme sel de sodium

c - Renseignements structuraux obtenus

V - CONCLUSIONS : DISCUSSION DU MECANISME DE LA COPOLYMERISATION

I - INTRODUCTION

Différentes théories ont été émises dans le but d'expliquer le mécanisme particulier des copolymérisations radicalaires alternées.

1) Les interactions électrostatiques entre les différents monomères polarisés et les radicaux diminuent l'énergie d'activation, favorisant ainsi la propagation de chaîne alternée (1).

2) La stabilisation par résonance de complexes à transfert de charge entre les radicaux et les monomères donne un état de transition promouvant la copolymérisation alternée (2).

3) La copolymérisation alternée serait due essentiellement au fait que les constantes de vitesse de propagation croisées sont supérieures aux autres constantes de vitesse (3).

4) Dans ce type de copolymérisation, interviendrait un complexe moléculaire de type transfert de charge entre les comonomères. Le mécanisme de la copolymérisation différerait alors, suivant la stabilité du complexe :

- pour des complexes très stables, c'est-à-dire dont la constante de formation K est supérieure à 5 (couple 4 vinyl pyridine-p-chloranil) on n'a pas de copolymérisation (4).

- pour des complexes stables (K compris entre 1 et 5), on aurait copolymérisation ionique spontanée (5) (couple N-vinylcarbazole-p-chloranil).

- enfin dans le cas des complexes peu stables (K compris entre 10^{-2} et 1), on a copolymérisation alternée

en présence d'amorceur radicalaire (couples cyclohexène-SO₂, Paradioxène - anhydride maléique). Dans ce dernier cas, le mécanisme de la copolymérisation est relativement controversé, on aurait:

- soit homopolymérisation du complexe à transfert de charge (7-12).

- soit participation dans la réaction de copolymérisation, à la fois des monomères libres et du complexe à transfert de charge, ce dernier pouvant :

 - . s'additionner comme une entité entière sur la chaîne en croissance (13-18).

 - . ne pas s'additionner entièrement sur la chaîne en croissance (19-20).

Une étude détaillée de la cinétique de copolymérisation permet généralement d'attribuer un de ces mécanismes au système étudié. Néanmoins, cette attribution n'est généralement pas univoque. Dans le but d'approfondir les connaissances sur ce sujet, nous nous sommes intéressé au couple anhydride maléique (AM), acétate de vinyle (AV), ce système conduisant à un copolymère alterné (21). De plus l'anhydride maléique n'homopolymérise pas dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées (22).

II - ETUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION

1 - GENERALITES

Les vitesses de copolymérisation sont définies de la manière suivante :

$$R_p = - \frac{1}{2} \frac{d}{dt} ([M_1] + [M_2])$$

$[M_i]$ est la concentration en mole/litre du monomère i , les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à l'acétate de vinyle et à l'anhydride maléique. Les temps sont exprimés en secondes.

Nous définirons également :

- F_i : fraction molaire du monomère i (rapportée aux seuls comonomères) dans le mélange réactionnel de départ.
- T : concentration totale en comonomère dans le mélange réactionnel.
- f_i : fraction molaire du constituant i dans le copolymère.

Dans un premier temps, nous vérifierons que, dans nos conditions expérimentales, nous formons bien un copolymère alterné. Nous étudierons ensuite l'influence sur la vitesse de copolymérisation de :

- la concentration en amorceur
- la concentration totale en comonomères
- la fraction molaire des constituants
- la nature du solvant
- la température.

Les polymérisations sont effectuées en ballon scellé sous vide, dans un bain d'huile thermostaté à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Les solutions sont préalablement dégazées sous 10^{-5} Torr par congélations suivies de réchauffements. L'anhydride maléique (Merck) est purifié par recristallisation dans le chloroforme suivie d'une distillation sous vide. Le benzène est déthio-phéné par lavage à l'acide sulfurique, séché sur chlorure de calcium puis distillé sur sodium. L'acétone est distillée puis séchée sur tamis moléculaire. L'acétate de vinyle est purifié par distillations successives. Le polymère est précipité dans l'éther de pétrole, redissous dans l'acétone et reprécipité. Il est ensuite séché sous vide à 40°C jusqu'à poids constant. La vitesse est déterminée par pesée du copolymère obtenu en fonction du temps (la variation est linéaire si le taux de transformation est inférieur à 10 %).

2 - DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION.

Nous étudions la composition du copolymère formé en fonction de la composition du mélange réactionnel.

Les copolymérisations sont effectuées, soit dans le benzène à 60°C , soit dans l'acétone à 70°C , l'amorceur est l'azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.) à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

La composition du copolymère est déterminée par dosage conductimétrique des fonctions anhydride en milieu acétone/eau (75/25), l'agent titrant est la soude aqueuse 0,1 N (21, 22).

Le graphe de la figure 1 représente f_2 en fonction de F_2 .

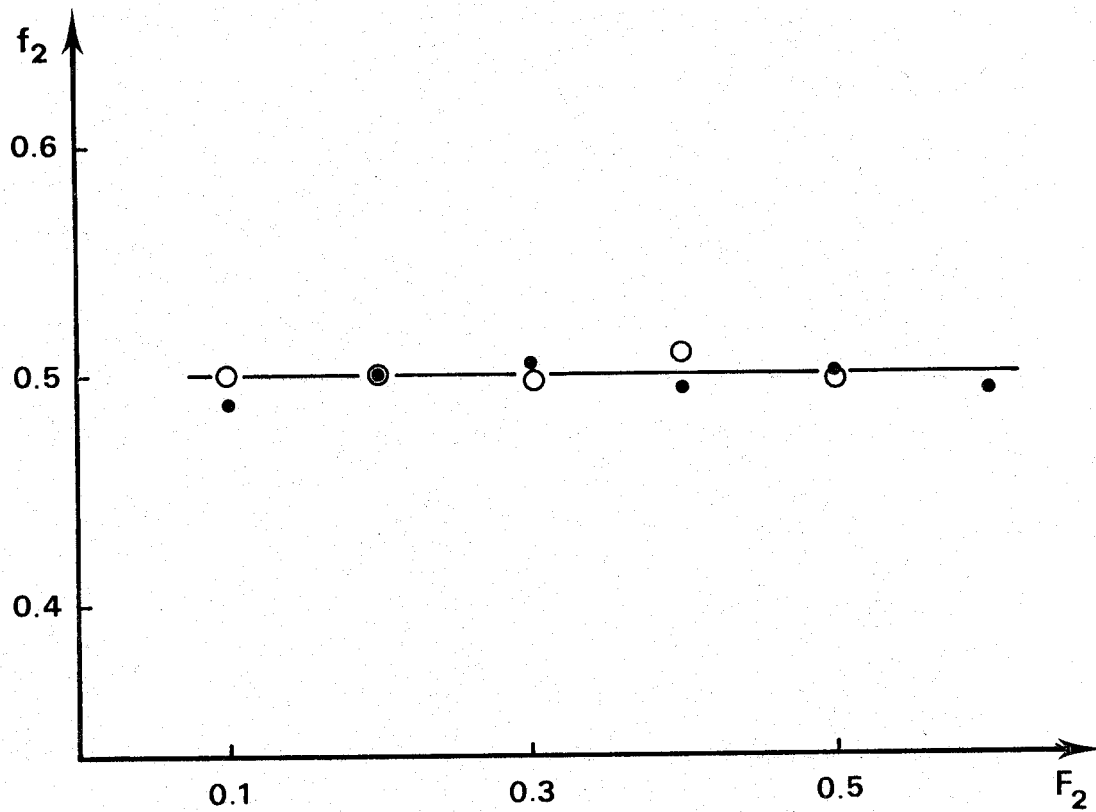


Figure 1 : Courbe de copolymérisation du système AM/AV

• milieu benzénique

$T = 2 \text{ moles/l.}$

○ milieu acétonique

Dans nos conditions expérimentales, nous avons bien formation de copolymère alterné.

3 - ETUDE CINÉTIQUE EN MILIEU BENZENIQUE.

A - Influence de la concentration en amorceur.

Le graphe de la figure 2 représente la variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur dans les conditions expérimentales suivantes : $T = 2 \text{ moles/l.}$, $t = 60^\circ\text{C}$,

$$F_1 = F_2.$$

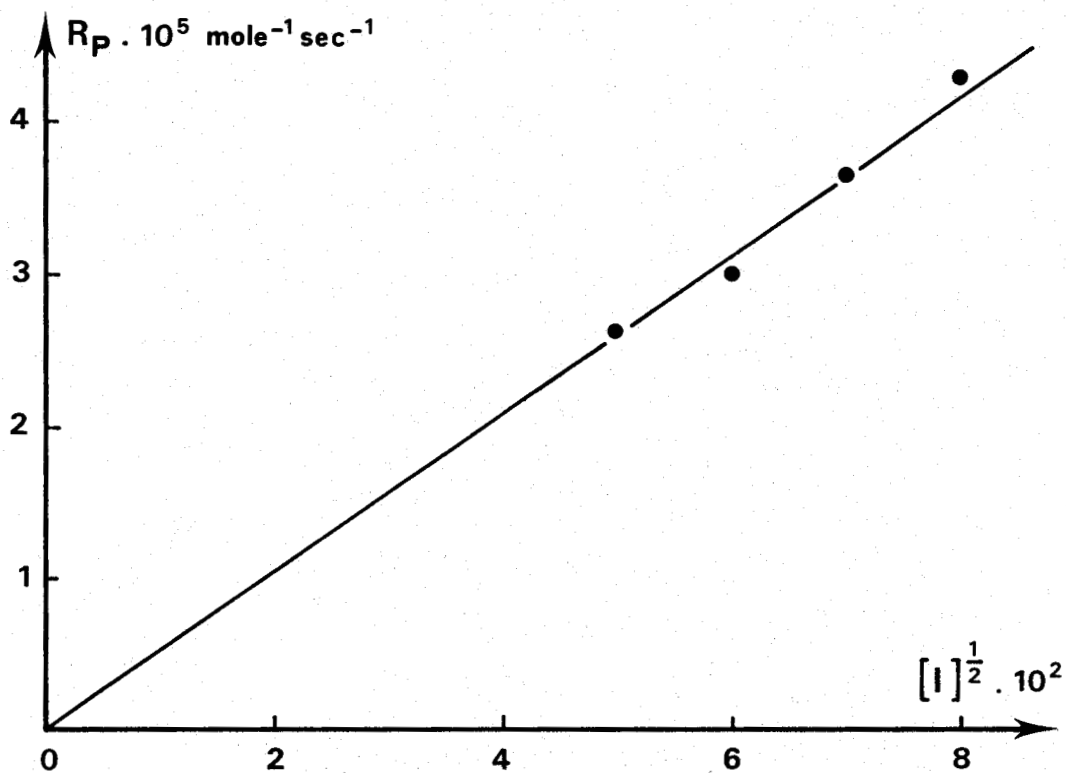
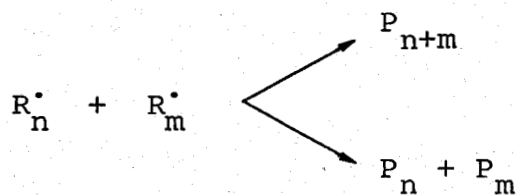


Figure 2 : Variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur.

On obtient une relation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et la racine carrée de la concentration en amorceur, ce qui indique que les réactions de terminaison sont biradicalaires, c'est-à-dire du type :



B - Influence de la composition du mélange réactionnel.

Nous allons déterminer l'influence, sur la cinétique de copolymérisation, de la fraction molaire en anhydride maléique pour différentes concentrations totales en

comonomères. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 3. Les courbes présentent un maximum de vitesse pour une fraction molaire en anhydride maléique donnée. La position de ce maximum dépend de la concentration totale en comonomères dans le sens indiqué par le tableau 1.

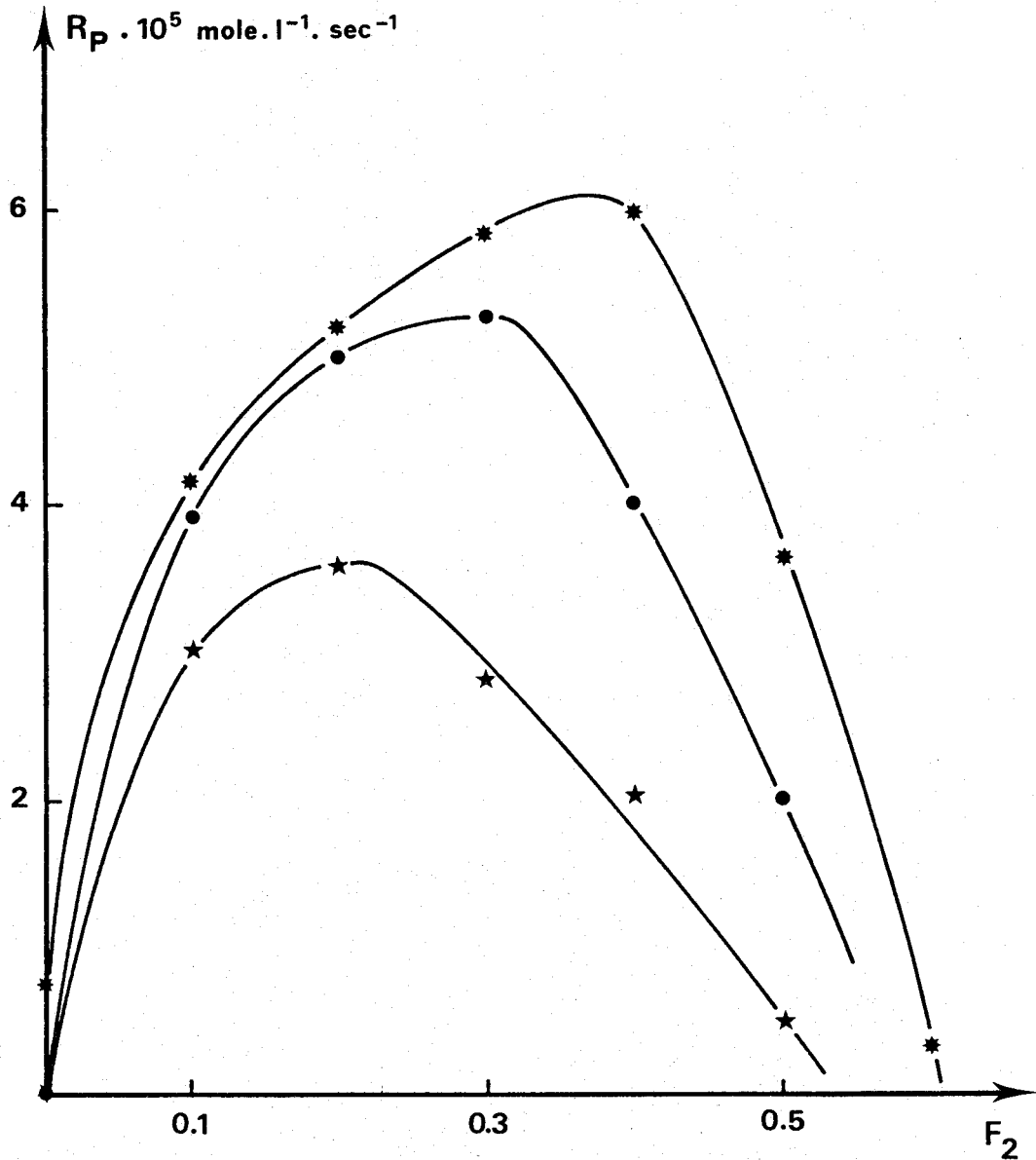


Figure 3. Influence de la fraction molaire en anhydride maléique et de la concentration totale en comonomères sur la cinétique de copolymérisation. $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, $t = 60^{\circ}C$. Solvant : benzène.

* T = 2 moles/l • T = 1,5 mole/l ★ T = 1 mole/l.

T	$(F_2)_{\max}$
1	0,21
1,5	0,32
2	0,37

Tableau 1. Position du maximum de vitesse en fonction de la concentration totale en comonomères.

4 - ETUDE CINETIQUE EN MILIEU ACETONIQUE

Comme précédemment, nous allons déterminer l'allure des courbes $R_p = f(F_2)$ dans les conditions expérimentales suivantes : $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$, $T = 2 \text{ moles.l}^{-1}$, $t = 60^\circ\text{C}$ et 70°C (respectivement courbes A et B de la figure 4).

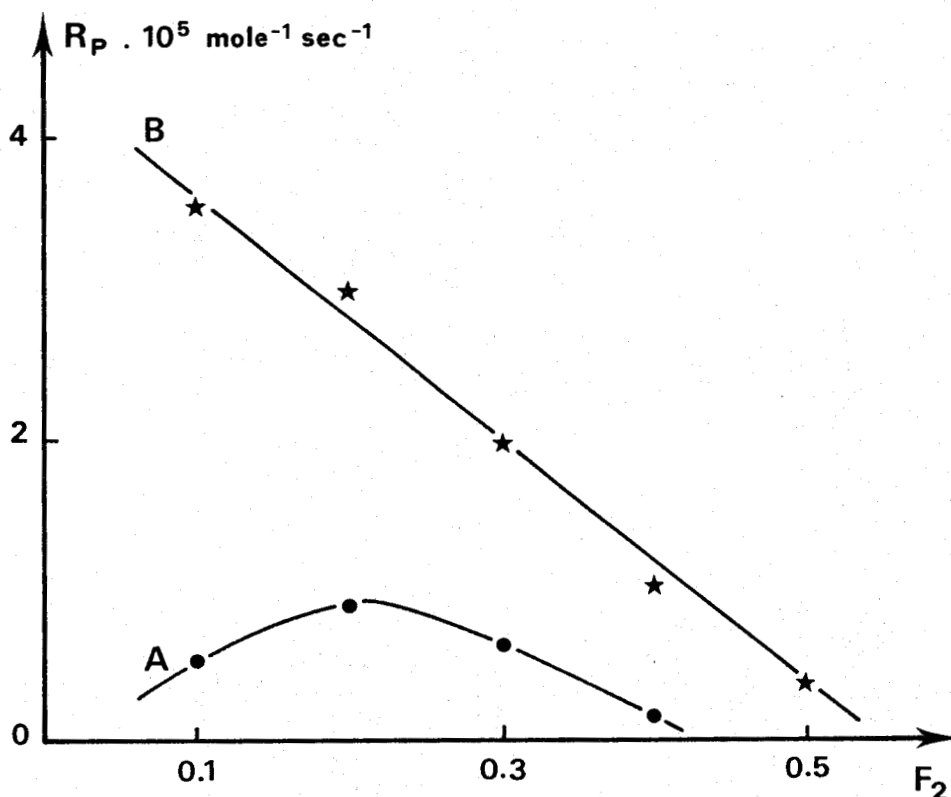


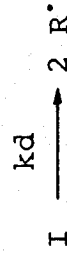
Figure 4. Influence de la fraction molaire en anhydride maléique et de la température sur la cinétique de copolymérisation. Solvant : acétone. $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$, $T = 2 \text{ moles/l}$ A : 60°C , B : 70°C .

La vitesse de copolymérisation à 60°C présente un maximum pour une fraction molaire en anhydride maléique égale à 0,2. A 70°C, on obtient par contre une variation linéaire de la vitesse de copolymérisation.

5 - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

Les différents mécanismes proposés pour expliquer l'aspect particulier des copolymérisations alternées font intervenir soit les monomères libres, soit un complexe à transfert de charge entre comonomères, soit les deux. On peut donc écrire un mécanisme général qui se simplifie dans chacun des cas particuliers (17) :

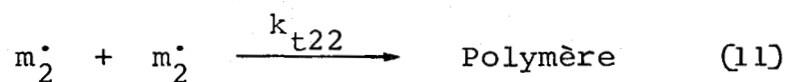
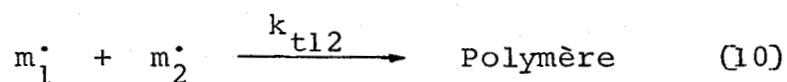
phase d'amorçage



phase de propagation



phase de terminaison



où m_i^\cdot représente une chaîne en croissance terminée par l'unité i et C représente le complexe associatif entre les deux comonomères. La vitesse est donnée par la relation :

$$R_p = - \left(\frac{1}{2} \right) \frac{d}{dt} ([M_1] + [M_2])$$

soit :

$$R_p = \frac{1}{2} k_{12} [m_1^\cdot] [M_2] + \frac{1}{2} k_{21} [m_2^\cdot] [M_1] + k_{12} [m_1^\cdot] [C] + k_{2C} [m_2^\cdot] [C] \quad (12)$$

En appliquant le principe de l'état stationnaire aux différents radicaux, on obtient :

$$k_{12} [m_1^\cdot] [M_2] = k_{21} [m_2^\cdot] [M_1] \quad (13)$$

$$2 f k_d [I] = 2 k_{t11} [m_1^\cdot]^2 + 2 k_{t12} [m_1^\cdot] [m_2^\cdot] + 2 k_{t22} [m_2^\cdot]^2 \quad (14)$$

où f représente la constante d'efficacité de l'amorceur ; cette constante est définie comme étant le rapport de la vitesse d'amorçage des chaînes polymériques au double de la vitesse de décomposition de l'amorceur.

Les relations (12), (13) et (14) permettent d'écrire :

$$R_p = k_{21} [m_2^\cdot] [M_1] + \left(\frac{k_{1C} k_{21} [M_1]}{k_{12} [M_2]} + k_{2C} \right) [m_2^\cdot] [C] \quad (15)$$

$$R_p = \frac{(fk_d [I])^{1/2} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2]}{(k_{t11} k_{21}^2 [M_1]^2 + k_{t12} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2] + k_{t22} k_{12}^2 [M_2]^2)^{1/2}}$$

+

$$\frac{(fk_d [I])^{1/2} (k_{2C} + \frac{k_{1C} k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]}) k_{12} K [M_2]^2 [M_1]}{(k_{t11} k_{21}^2 [M_1]^2 + k_{t12} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2] + k_{t22} k_{12}^2 [M_2]^2)^{1/2}} \quad (16)$$

$$\text{où} \quad K = \frac{[C]}{([M_1] - [C]) ([M_2] - [C])}$$

En considérant K petit :

$$[C] \# K [M_1] [M_2]$$

La relation (16) est la somme de deux termes, l'un comportant la contribution des seuls monomères libres, l'autre la contribution de l'espèce associée. Cette équation établie par SHIROTA et coll. (17) ne permet pas une comparaison directe avec les résultats expérimentaux. Nous allons envisager quelques hypothèses simplificatrices.

La vitesse d'homopolymérisation de l'acétate de vinyle n'est pas nulle dans les conditions expérimentales employées, on a donc la relation $k_{12} \gg k_{11}$. Il est alors raisonnable de penser que les réactions (6) et (8) sont les réactions les plus lentes : elles détermineront donc la vitesse. Dans ces conditions, la concentration des radicaux de type m_2^{\cdot} est plus importante que celle du type m_1^{\cdot} . Les réactions de terminaison s'effectueront essentiellement par l'intermédiaire des radicaux m_2^{\cdot} . La relation (14) devient alors :

$$fk_d [I] = k_{t22} [m_2^{\cdot}]^2 \quad (17)$$

et (15) se met sous la forme :

$$R_p = k_{21} [m_2] [M_1] + k_{2C} [m_2] [C] \quad (18)$$

ce qui nous conduit à la relation (19) qui est la relation (16) simplifiée :

$$R_p = \frac{(fk_d [I])^{1/2} k_{21} [M_1]}{(k_{t22})^{1/2}} + \frac{(fk_d [I])^{1/2} k_{2C} K [M_1] [M_2]}{(k_{t22})^{1/2}} \quad (19)$$

Si l'on se place dans des conditions telles que :

$$[M_1] + [M_2] = T, \text{ nous avons alors :}$$

$$[M_2] = F_2 T ; [M_1] = F_1 T = (1 - F_2) T$$

l'équation (19) devient :

$$R_p = \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}}\right)^{1/2} k_{21} (1-F_2) T + \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}}\right)^{1/2} k_{2C} K (1-F_2) F_2 T^2 \quad (20)$$

Si la copolymérisation s'effectue uniquement par l'intermédiaire des monomères libres, k_{2C} est nul et l'équation (20) devient :

$$R_p = \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}}\right)^{1/2} k_{21} (1-F_2) T \quad (21)$$

ce qui nous conduit à une relation linéaire décroissante entre la vitesse de copolymérisation et la fraction molaire d'anhydride maléique dans le milieu réactionnel.

Si la copolymérisation s'effectue uniquement par l'intermédiaire du complexe associatif, k_{21} est nul et l'équation (20) devient :

$$R_p = \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}}\right)^{1/2} k_{2C} K (1-F_2) F_2 T^2 \quad (22)$$

équation qui conduit à un maximum de vitesse (en fonction de F_2) pour $F_2 = 0,5$. En effet :

$$\frac{\partial}{\partial F_2} (Rp) = \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}} \right)^{1/2} k_{2C} K T^2 (1-2F_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial F_2} (Rp) = 0 \text{ pour } 1 - 2 F_2 = 0 \quad (F_2)_{\max} = \frac{1}{2}$$

Si la copolymérisation s'effectue par l'intermédiaire des monomères libres et du complexe associatif, la vitesse de copolymérisation est donnée par la relation (20) ce qui conduit à un maximum de la vitesse de copolymérisation en fonction de F_2 :

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{2 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T} \quad (23)$$

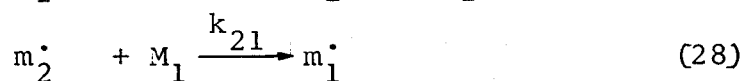
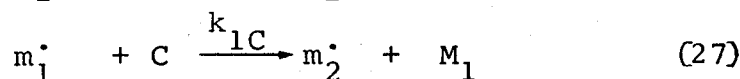
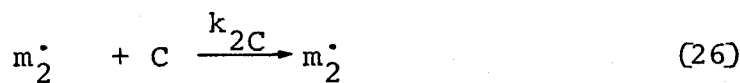
La position du maximum est ici une fonction linéaire de l'inverse de la concentration totale en comonomères.

TSCHUCHIDA et TOMONO (20) ont proposé un mécanisme qui, s'il fait intervenir les monomères libres et le complexe associatif, diffère néanmoins dans la manière d'additionner le complexe :

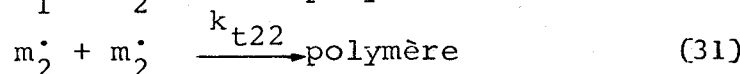
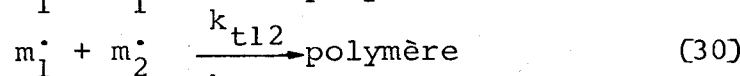
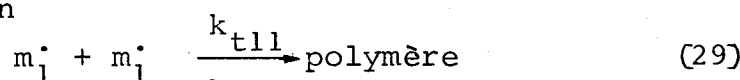
phase d'amorçage :



phase de propagation :



phase de terminaison



Pour ces auteurs, la réaction (27) s'explique par le fait qu'un macroradical terminé par un radical anhydride maléique est plus stable qu'un macroradical terminé par le monomère 1 et que, par conséquent, le complexe à transfert de charge va s'additionner de manière à former le macroradical le plus stable.

Si l'on fait les mêmes hypothèses que celles décrites dans le mécanisme précédent soit : $k_{1C} \gg k_{2C}, k_{21}$, on aboutit aux mêmes conclusions et la vitesse de copolymérisation est alors décrite par les relations (32) et (33).

$$R_p = k_{2C} [m_2^*] [C] + \frac{k_{21}}{2} [m_2^*] [M_1] \quad (32)$$

$$R_p = \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}} \right)^{1/2} k_{2C} K [M_1] [M_2] + \left(\frac{fk_d [I]}{k_{t22}} \right)^{1/2} \frac{k_{21}}{2} [M_1] \quad (33)$$

La relation (33) est identique à la relation (19) et la position du maximum sera du même type pour les deux mécanismes ;

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{4 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T} \quad (34)$$

Lorsque l'on compare les différentes théories et les résultats expérimentaux, il apparaît que la copolymérisation :

- ne peut s'effectuer uniquement par l'intermédiaire d'un complexe associatif entre les comonomères

- peut s'effectuer uniquement par l'intermédiaire des monomères libres dans l'acétone à 70°C

- peut s'effectuer, dans les autres cas, par l'intermédiaire du complexe et des monomères libres. Il est impossible de choisir entre les mécanismes proposés

par SHIROTA et coll. et par TSCUCHIDA et coll. En effet, du point de vue cinétique, ces deux mécanismes conduisent à la même conclusion : relation linéaire entre la position du maximum et l'inverse de la concentration totale en comonomère.

La figure 5 représente $(F_2)_{\max}$ en fonction de T^{-1} dans le cas des copolymérisations effectuées en milieu benzénique et à la température de 60°C . Nous obtenons une relation linéaire dont l'extrapolation à $T^{-1} = 0$ donne une valeur de F_2 égale à 0,5, ce qui est en bon accord avec les relations (23) et (34). Néanmoins, avant d'interpréter de manière détaillée les résultats cinétiques, nous allons étudier expérimentalement et théoriquement les associations intermoléculaires présentes dans les milieux réactionnels envisagés. En effet, l'interprétation des résultats cinétiques passe par l'existence d'une association intermoléculaire entre les comonomères.

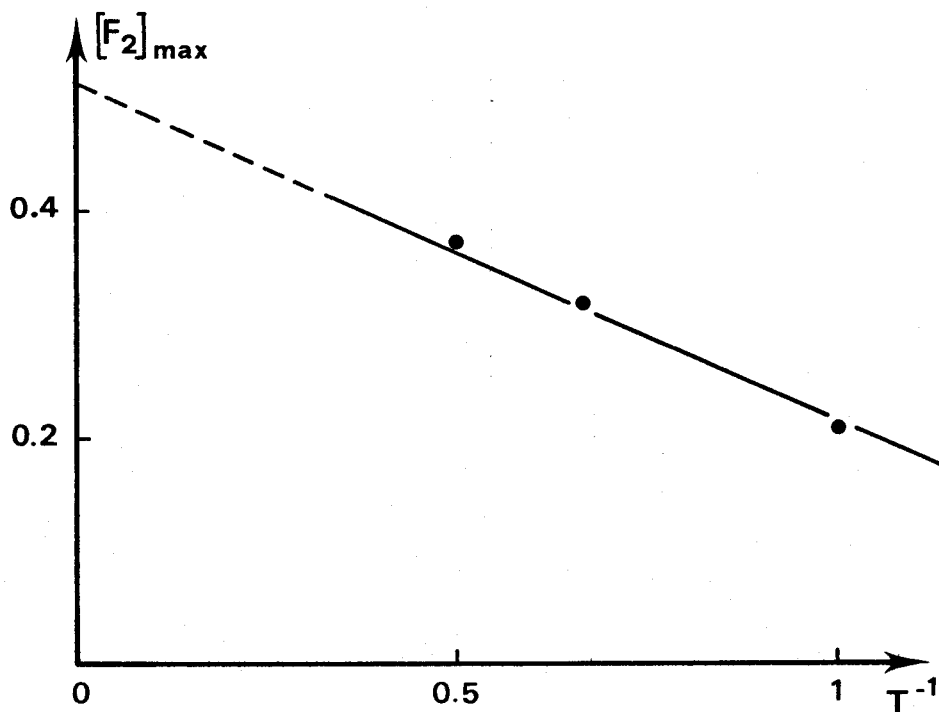


Figure 5. Position du maximum de vitesse en fonction de l'inverse des concentrations totales en comonomères, dans le cas des copolymérisations effectuées en milieu benzénique à 60°C .

III - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

1 - GENERALITES

Les associations intermoléculaires résultant de l'interaction entre un donneur et un accepteur d'électron sont connues depuis longtemps (23). MULLIKEN (24) suggère que l'on a promotion d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus facilement ionisable du donneur vers l'orbitale moléculaire inoccupée, de plus basse énergie, de l'accepteur. Ce transfert d'électron se traduit généralement par une nouvelle bande d'absorption apparaissant dans le visible ou le proche U.V. appelée bande de transfert de charge intermoléculaire. Les complexes ainsi obtenus sont considérés comme des entités particulières, stabilisées principalement par des forces dues au transfert de charge. Des travaux plus récents (25 - 26) ont montré qu'en fait la contribution du système par les forces classiques de VAN DER WAALS LONDON n'était pas négligeable par rapport à la contribution due au seul transfert de charge et ce plus particulièrement pour les complexes moléculaires faibles. Dans ce dernier cas, la stabilisation de l'entité intermoléculaire est due à une somme de contributions (forces classiques et transfert de charge) et l'appellation complexe à transfert de charge est abusive. Néanmoins, c'est cette appellation que nous utiliserons tout au long de notre exposé.

Nous nous intéresserons à l'association intermoléculaire entre l'acétate de vinyle et l'anhydride maléique. Ce dernier possède une affinité électronique d'environ 0,57 eV (27) ; c'est dans la classification donnée par MULLIKEN (28) un accepteur Π , l'électron transféré allant dans une orbitale antiliante de type Π . Ces complexes possèdent des propriétés physicochimiques particulières permettant de les mettre en évidence. L'examen de ces propriétés fait l'objet du paragraphe 2. Nous avons ensuite envisagé, à partir d'une approche

théorique (16, 29-32), l'étude de la géométrie et de la structure électronique du système anhydride maléique - acétate de vinyle.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPLEXE A TRANSFERT DE CHARGE
FORME PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE ET L'ACETATE DE VINYLE.

A - Généralités

Si l'on considère un accepteur A et un donneur D d'électron, nous avons l'équilibre :



où C représente l'espèce associée. L'apparition de l'espèce C se traduit par une variation des propriétés physicochimiques de la solution et en particulier par :

- le déplacement chimique des protons de l'accepteur et du donneur par rapport aux protons des composés libres (33)

- la variation du moment dipolaire de la solution (26)

- l'apparition d'une bande de transfert de charge intermoléculaire dans le spectre d'absorption ultra violet ou visible (23) ainsi que d'une bande d'émission de fluorescence (26).

A l'équilibre (35), on peut associer une constante de formation du complexe définie par la relation :

$$K = \frac{a_C}{a_A \cdot a_D} \quad (36)$$

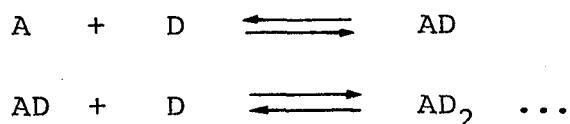
où a_i représente l'activité de l'espèce i. La détermination de la quantité K est délicate et nécessite un certain nombre d'approximations.

La relation (36) peut se mettre sous la forme

$$K = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D} \cdot \frac{[C]}{[A][D]}$$

où γ_i représente le coefficient d'activité de l'espèce i , et $[X]$ la concentration de l'espèce X . Pratiquement et bien que les solutions utilisées expérimentalement soient très concentrées, on considère que le rapport $\frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D}$ est égal à l'unité. Certains auteurs (34) corrigent les valeurs de K en tenant compte de l'activité du constituant le plus concentré dans la solution mais il a été montré que cette correction n'apporte aucune amélioration sur la précision des valeurs des constantes d'association (35).

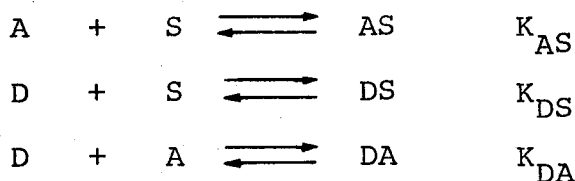
Généralement, et du fait de leurs faibles valeurs, les constantes de formation des complexes par transfert de charge sont déterminées dans des conditions telles que l'un des constituants soit en très gros excès par rapport à l'autre (le plus souvent le donneur, car les accepteurs sont généralement peu solubles dans les milieux considérés) et l'on mesure une quantité proportionnelle à la concentration en espèce associée. Cette méthode générale de détermination de K est critiquable si l'on a un fort excès de donneur, car on pourrait alors être en présence de complexes associatifs d'ordre supérieur (36) :



Certains auteurs (37) ont émis l'hypothèse que les propriétés attribuées à la présence d'un complexe associatif pourraient être en partie dues à des "complexes de contact", ceux-ci se produisant lors des chocs thermiques entre les molécules de donneur et d'accepteur. Néanmoins et même dans le cas de complexes peu stables, cette hypothèse n'a pas été vérifiée (26).

Le solvant peut également intervenir quantitativement dans la réaction de complexation, soit comme molécule

solvatante participant à l'équilibre (38), soit comme agent complexant des solutés (39-42). On aurait dans ce dernier cas les équilibres compétitifs suivants :



où S représente le solvant. Il faudra donc tenir compte du solvant lors de la détermination quantitative des constantes de formation des complexes par transfert de charge.

Les conditions optimales de détermination de K dépendent des concentrations initiales en donneur et en accepteur utilisées. PEARSON (43) a montré que la concentration du composé en excès doit satisfaire à la condition $[X] > \frac{0,1}{K_C}$. DERANLEAU (44) a complété cette condition en introduisant la notion de fraction de saturation s, définie par la relation

$$s = \frac{[C]}{[X]_0}$$

où $[X]_0$ représente la concentration initiale du composé en défaut.

Une évaluation correcte de la constante d'association doit correspondre à une zone de concentration telle que s soit compris entre 0,2 et 0,8, les mesures devant couvrir plus de 75 % de la courbe de saturation.

B - Etude par résonance magnétique nucléaire.

a - du proton

Quand l'environnement moléculaire d'un noyau obéit à une réaction d'équilibre rapide, la fréquence de résonance magnétique nucléaire de ce noyau représente une position

moyenne résultant de ses caractéristiques magnétiques dans chaque environnement. Dans le cas d'un équilibre simple entre AD et ses composants A et D et si l'on suit le déplacement chimique d'un proton de l'accepteur, on obtient la relation (37):

$$\delta_{\text{obs}}^A = \delta_1^A \frac{[A]}{[A]_0} + \delta_C^A \frac{[C]}{[C]_0} \quad (37)$$

δ_{obs}^A , δ_1^A , δ_C^A sont respectivement les fréquences de résonance du proton de l'accepteur dans l'état partiellement complexé, non complexé et totalement complexé.

M.W. HANNA et A.L. ASBAUGH (33) ont proposé une méthode de calcul de la constante d'association d'un tel système dans le cas où l'on est en excès de donneur.



Soit

$$\Delta_{\text{obs}} = \delta_1^A - \delta_{\text{obs}}^A$$

$$\Delta_C = \delta_1^A - \delta_C^A$$

on obtient la relation :

$$\frac{1}{[D]_0} = \Delta_C K \frac{1}{\Delta_{\text{obs}}} - K \quad (38)$$

Le graphe $\frac{1}{[D]_0} = f\left(\frac{1}{\Delta_{\text{obs}}}\right)$ permet de déterminer simultanément Δ_C et K .

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude du système anhydride maléique, acétate de vinyle, le solvant utilisé est le cyclohexane ; son caractère inerte nous permet de supposer qu'il ne donne pas lieu à des interactions spécifiques avec les molécules de donneur et d'accepteur. Les spectres de résonance magnétique

nucléaire ont été effectués à l'aide d'un appareil CAMECA 250 MHz, à 25°C. Les fréquences de résonance sont mesurées à $\pm 0,5$ Hz (l'anhydride maléique possède 2 protons équivalents, le spectre de ce composé ne présentera donc qu'un seul pic).

La figure 6 représente la variation de la relation (38) dans les conditions expérimentales suivantes :

$$[\text{AM}] = 10^{-1} \text{ mole/l} \quad 1 \leq [\text{AV}] \leq 6 \text{ moles/l}$$

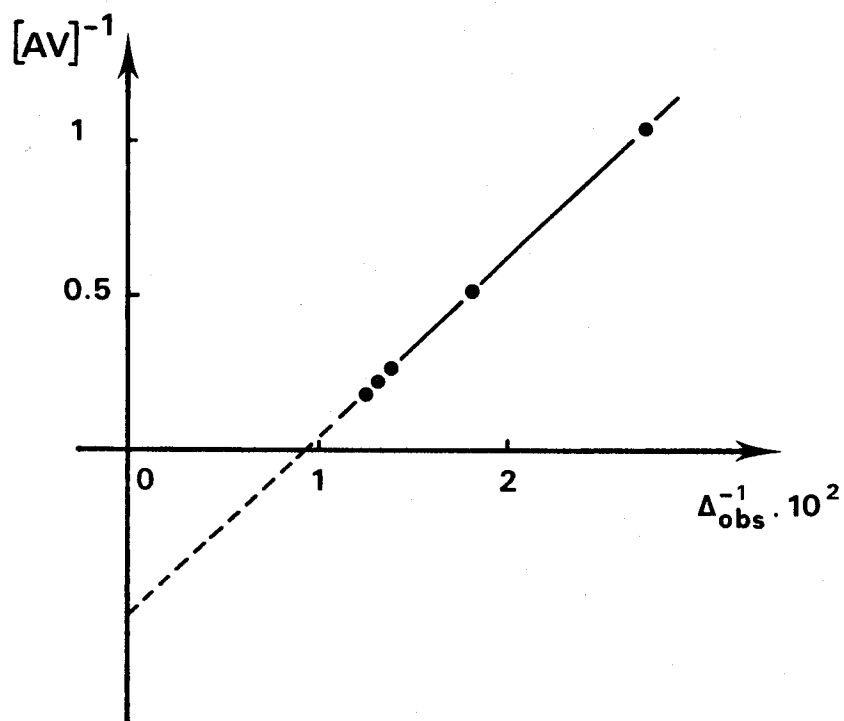


Figure 6. Détermination de la constante d'association de l'anhydride maléique et de l'acétate de vinyle par R.M.N. ^1H en milieu cyclohexane.

ce qui nous conduit au résultat :

$$K = 0,56 \text{ l.mole}^{-1} \quad \Delta_C = 106 \text{ Hz.}$$

Les conditions imposées aux concentrations des différents composés sont respectées, en effet la fraction de saturation est comprise entre 0,36 et 0,77.

Dans le but de déterminer l'influence du solvant, nous avons étudié le même système en milieu chloroforme. Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 7 conduisent aux valeurs :

$$K = 0,08 \text{ l.mole}^{-1} \quad \Delta_C = 31 \text{ Hz}$$

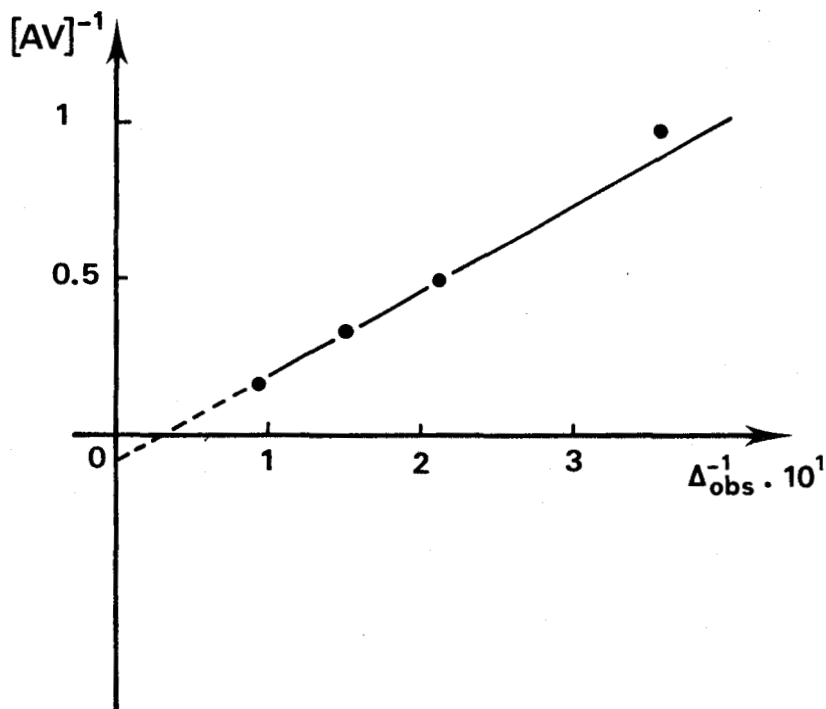


Figure 7. Etude du système anhydride maléique, acétate de vinyle en milieu chloroforme par R.M.N.¹H.

La valeur de la constante de formation ainsi obtenue est assez éloignée de celle déterminée précédemment. Dans le but d'expliquer cette différence, nous avons étudié les systèmes : anhydride maléique chloroforme (le chloroforme étant considéré comme le donneur), et acétate de vinyle chloroforme (l'acétate de vinyle étant considéré comme le donneur) dans le cyclohexane. Les résultats sont représentés sur la figure 8.

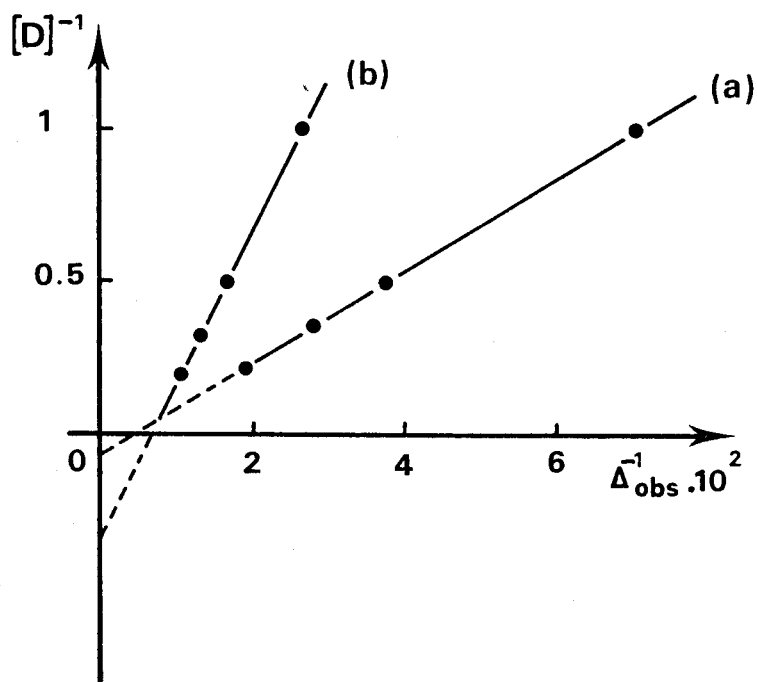
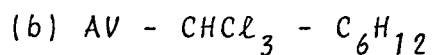
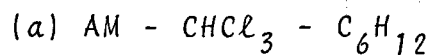


Figure 8. Etude du système AM - AV - CHCl_3



Nous obtenons :

$$K_{\text{AM-CHCl}_3} = 0,07 \quad \Delta_C = 182 \text{ Hz}$$

$$K_{\text{AV-CHCl}_3} = 0,34 \quad \Delta_C = 147 \text{ Hz}$$

Nous sommes en présence d'équilibres multiples entre le chloroforme, l'anhydride maléique et l'acétate de vinyle. La constante d'association entre ces deux derniers composés en solution dans le chloroforme n'est donc qu'une constante apparente. Nous sommes en présence de trois équilibres compétitifs et si S désigne le solvant, nous pourrions définir trois constantes de formation K_{AS} , K_{DS} , $K_{\text{AD app}}$. Il est possible,

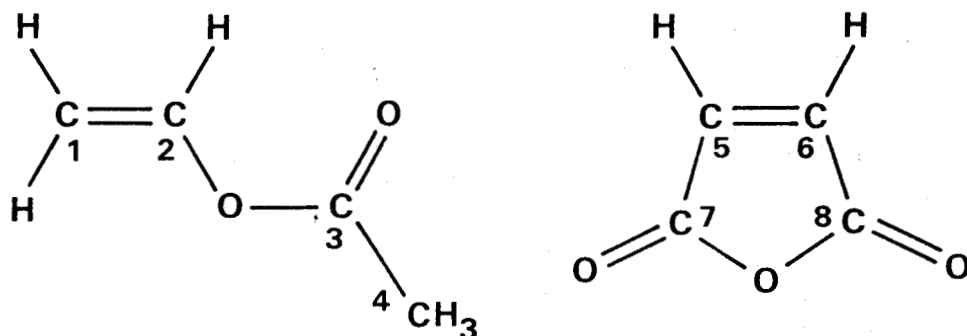
connaissant les valeurs de ces trois constantes, de calculer la constante de formation K_{AD} grâce à la relation (39) établie par BISHOP et SUTTON (45) applicable dans des conditions telles que $[D] \gg [A]$.

$$K_{AD} = K_{AD \text{ app.}} (1 + K_{AS} C_S^O) (1 + K_{DS} C_S^O) \quad (39)$$

C_S^O représente la concentration du solvant actif pur. En appliquant la relation (39), nous obtenons $K_{AD} = 0,78$. Compte tenu des incertitudes relativement importantes sur les valeurs des constantes de formation (environ 10 %), la valeur calculée est en bon accord avec celle déterminée dans le cyclohexane.

b - du carbone 13

Nous avons étudié qualitativement par résonance magnétique du ^{13}C l'influence de la formation de complexe par transfert de charge sur les fréquences de résonance des différents carbones. Les solutions utilisées sont concentrées et les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil VARIAN XL 100. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2. La numérotation des différents carbones est la suivante:



Solvant	concentration mole/l		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ C ₆	C ₇ C ₈
sans solvant	AV	δ	97,226	142,070	167,890	20,415		
	AM = 3,3 s _{AM} = 0,73	δ	97,662	141,955	168,393	20,462	137,375	165,568
	AV = 7,3 s _{AV} = 0,33	Δδ	+ 0,436	- 0,115	+ 0,503	+ 0,047		
	AM = 5 s _{AM} = 0,60	δ	97,914	141,901	168,691	20,477	137,379	165,709
AV = 5,8 s _{AV} = 0,52	Δδ	+ 0,688	- 0,169	+ 0,801	+ 0,062			
C ₆ D ₁₂	AV = 4	δ	96,779	142,116	167,399	20,286		
	AM = 1,5 s _{AM} = 0,73	δ	97,245	142,053	167,964	20,384	137,268	165,380
	AV = 6 s _{AV} = 0,18	Δδ	+ 0,466	- 0,063	+ 0,565	+ 0,098		
CDCl ₃	AV = 5	δ	97,366	141,629	167,844	20,509		
	AM = 2	δ					136,803	164,621
	AM = 1,2 s _{AM} = 0,12	δ	97,962	141,417	168,149	20,599	136,878	164,711
	AV = 2 s _{AV} = 0,07	Δδ	+ 0,596	- 0,212	+ 0,305	+ 0,090	+ 0,075	+ 0,090

Tableau 2. Etude de l'association intermoléculaire anhydride maléique acétate de vinyle par RMN du C 13 (les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, Δδ = δ complexe - δ libre)

La variation des fréquences de résonance est relativement faible. Le déplacement chimique des différents carbones est donné par la relation (37) ; cette relation peut se mettre sous la forme (40) :

$$\delta_{\text{obs}}^A = \delta_1^A + s_A (\delta_C^A - \delta_1^A) \quad (40)$$

Dans un milieu donné, le déplacement chimique observé est proportionnel à la fraction de saturation ; c'est ce que l'on observe dans le cas de l'acétate de vinyle pur. Si l'on compare les résultats obtenus dans les trois milieux, on remarque que les déplacements chimiques sont, par rapport aux fractions de saturation correspondantes, plus importantes en milieu chloroforme et cyclohexane qu'en absence de solvant.

En milieu chloroforme, nous sommes en présence d'équilibres multiples ce qui nous interdit toute comparaison quantitative avec les autres milieux.

En milieu cyclohexane, la différence de déplacement chimique entre l'espèce totalement complexée et l'espèce libre est probablement plus importante qu'en absence de solvant.

On remarque que la variation des fréquences de résonance évolue toujours pour un carbone donné dans le même sens quel que soit le solvant utilisé. Les sommets C_5 et C_6 de la molécule d'anhydride maléique donnent un signal unique de même que les sommets C_7 et C_8 .

C - Par l'étude des spectres électroniques.

a - Spectre d'absorption

De nombreux complexes à transfert de charge intermoléculaire présentent dans leur spectre d'absorption ultraviolet une bande caractéristique. Nous avons étudié par cette

technique le complexe anhydride maléique - acétate de vinyle en milieu chloroforme (dans ces conditions la constante de formation calculée sera une constante apparente). Le spectre d'absorption ne présente dans ce cas aucune bande caractéristique nouvelle, mais une variation d'absorbance due à la superposition de la bande de transfert de charge et des bandes d'absorption propres au donneur et à l'accepteur. Nous nous sommes placé dans des conditions expérimentales telles qu'à la longueur d'onde d'étude nous n'ayons que deux espèces absorbantes : le complexe à transfert de charge et l'anhydride maléique. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$d_{\lambda} = \epsilon_{C,\lambda} l [C] + \epsilon_{AM,\lambda} l [AM] \quad (41)$$

où $\epsilon_{i,\lambda}$ représente le coefficient d'absorption de l'espèce i à la longueur d'onde λ et d_{λ} la densité optique de la solution à cette même longueur d'onde.

A partir des équations (41) et (36) simplifiée et en se plaçant dans des zones de concentrations telles que $[AV] \gg [AM] \implies [AV] = Cte$, on obtient la relation (42) due à BENESSI-HILDEBRAND (23).

$$\frac{l [AM]_0}{d_{\lambda}^*} = \frac{l}{\epsilon_{C,\lambda} - \epsilon_{AM,\lambda}} + \frac{l}{\epsilon_{C,\lambda} - \epsilon_{AM,\lambda}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{[AV]} \quad (42)$$

avec $d_{\lambda}^* = d_{\lambda} - \epsilon_{AM,\lambda} l [AM]_0$

Le graphe $\frac{l [AM]_0}{d_{\lambda}^*}$ en fonction de $[AV]^{-1}$ permet de déterminer $\epsilon_{C,\lambda}$ et K . La figure 9 représente cette variation dans les conditions expérimentales suivantes :

$$[AM] = 10^{-2} \text{ mole/l} \quad 3 \leq [AV] \leq 6 \text{ moles/l.}$$

Solvant : $CHCl_3$ $t = 25^{\circ}C$

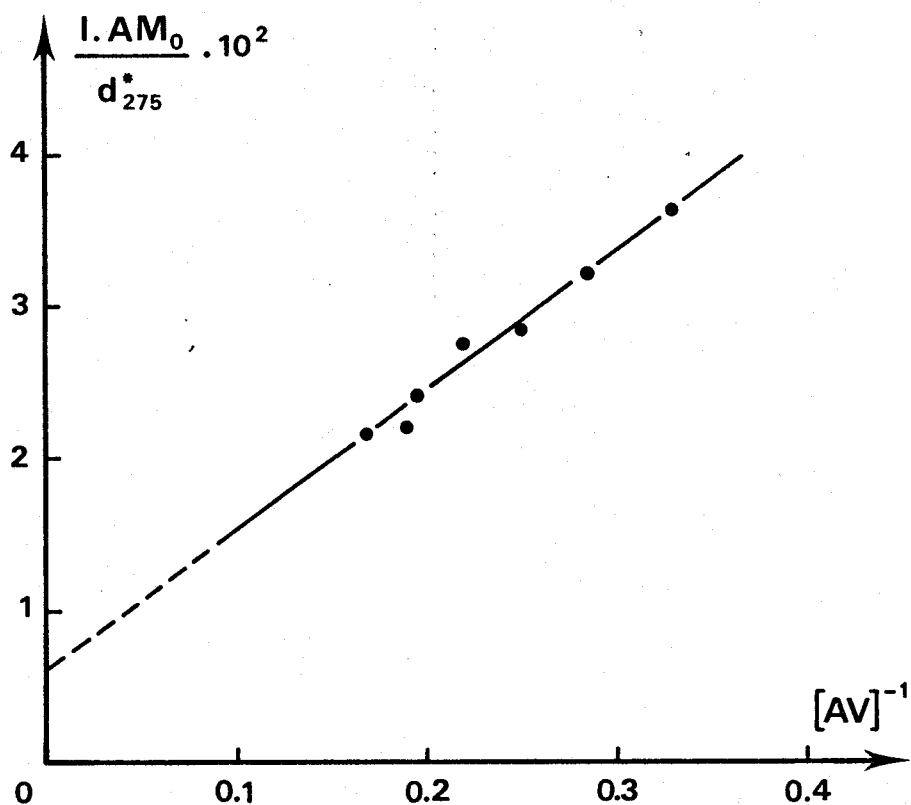


Figure 9. Etude du système AM - AV - $CHCl_3$ par spectrophotométrie ultraviolette

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

λ_{nm}	ϵ	K l.mole ⁻¹
280	150	0,066
275	217	0,063

Tableau 3. Valeurs obtenues par spectrophotométrie ultraviolette.

Les constantes déterminées par cette technique sont identiques, à l'incertitude près, à celles obtenues par résonance magnétique du proton.

b - Spectre d'émission.

Certains complexes à transfert de charge présentent, en matrice solide ou en solution, une émission de fluorescence (46). Nous avons donc essayé de mettre cette propriété en évidence dans le cas du complexe anhydride maléique - acétate de vinyle. L'étude a été faite en présence et en absence de solvant, dans des domaines de concentrations très étendus et à de nombreuses longueurs d'onde d'excitation. Nous n'avons pas mis en évidence d'émission de fluorescence du complexe anhydride maléique - acétate de vinyle.

3 - ETUDE THEORIQUE DE LA CONFORMATION DU COMPLEXE.

A - Généralités.

Un complexe intermoléculaire formé entre un accepteur et un donneur d'électron résulte d'une série de contributions (transfert de charge, attraction électrostatique, polarisation, dispersion...) dont chacune est difficile à évaluer séparément (26). Actuellement, on traite ce problème, non plus en essayant d'estimer les différentes contributions, mais en le considérant comme un super système formé par les deux molécules (29-32). Parmi les méthodes semi empiriques incluant les électrons de valence (Extended Hückel, CNDO/2, PCILO...), la méthode PCILO s'avère la plus adaptée à l'étude conformationnelle des molécules (70). De plus elle ne fait pas appel à des processus itératifs, ce qui a pour effet de diminuer les temps de calcul ; nous l'utiliserons donc pour déterminer la géométrie du complexe. Les structures électroniques correspondant aux conformations du complexe les plus stables sont calculées dans l'approximation CNDO/2.

B - Rappels théoriques

a - Méthode CNDO/2.

La méthode CNDO/2 prend comme point de départ les équations de ROOHTHAAN (47).

$$\sum_v^m (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0$$

où :

ϵ_i représente les énergies des orbitales moléculaires ρ_i .

$S_{\mu\nu}$ les éléments de la matrice de recouvrement entre orbitales atomiques,

$F_{\mu\nu}$ les éléments de matrice de l'opérateur d'HARTREE-FOCK.

Du fait de l'approximation Z.D.O., les intégrales de recouvrement se mettent sous la forme :

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

$$\delta_{\mu\nu} = 1 \text{ si } \mu = \nu \quad \text{sinon } \delta_{\mu\nu} = 0$$

Dans cette méthode, les éléments $F_{\mu\nu}$ s'écrivent :

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)]v_{AA} + \sum_{B=A} (P_{BB} - Z_B)v_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_A^O + \beta_B^O) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} v_{AB}$$

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu}$$

Les termes $(I_{\mu} + A_{\mu})$, β_A^O , β_B^O sont des quantités atomiques et peuvent être considérés comme des paramètres empiriques.

Les intégrales de répulsion électronique v_{AB} sont déterminées théoriquement.

b - Méthode PCILO

La méthode PCILO est basée sur un traitement de perturbation (48). Des fonctions d'onde de base sont définies de manière à être totalement localisées sur les liaisons chimiques. Les orbitales de liaison sont définies comme une combinaison linéaire de deux orbitales hybrides. Soit deux atomes liés chimiquement, les orbitales atomiques hybrides de ces atomes doivent avoir un recouvrement maximum entre elles et un recouvrement nul avec les autres orbitales hybrides. Les hybrides choisies sont des combinaisons linéaires d'orbitales de SLATER. L'orbitale de liaison a comme expression :

$|i\rangle = C_{i1}|i_1\rangle + C_{i2}|i_2\rangle$ où $|i_1\rangle$ et $|i_2\rangle$ sont les orbitales hybrides atomiques. A chaque orbitale liante ainsi définie, on associe une orbitale antiliante $|i^*\rangle$ qui lui est orthogonale

$$|i^*\rangle = -C_{i2}|i_1\rangle + C_{i1}|i_2\rangle$$

Les orbitales liantes permettent de définir un déterminant de SLATER d'ordre 0 pour l'état fondamental de la molécule. Les orbitales antiliantes permettent de construire des déterminants de SLATER correspondant aux configurations excitées. Celles-ci se répartissent en deux catégories selon que les excitations sont accompagnées ou non de transfert d'électron d'une liaison vers l'autre. Dans la base de tous les déterminants, on fait une interaction de configuration. On se place dans le cadre de l'approximation Z.D.O. L'énergie d'ordre 0 est corrigée au 2ème et 3ème ordre (49) par la méthode des perturbations.

C - Etude du complexe

a - Géométrie des molécules

L'étude conformationnelle d'une association intermoléculaire nécessite au préalable la connaissance de la géométrie des composants. Les géométries des molécules d'anhydride maléique et d'acétate de vinyle ont été décrites dans la littérature (50, 51) et sont reproduites sur les figures 10 et 11, les longueurs sont exprimées en angström, les angles en degré.

Dans le cas de l'acétate de vinyle, un des hydrogènes du groupement CH_3 éclipse la fonction carbonyle. Le conformère ainsi défini n'est pas le seul énergétiquement favorisé, il existe également une forme gauche mais dans une proportion relativement peu élevée (8 %). Dans les calculs conformationnels intermoléculaires, nous n'utiliserons que la conformation plane de l'acétate de vinyle.

b - Etude conformationnelle du complexe associatif.

Les diverses études théoriques sur les complexes à transfert de charge (32,26) ont montré que les molécules de donneur et d'accepteur se trouvent généralement placées dans deux plans parallèles ; cette conformation particulière est appelée "sandwich". Nous avons donc étudié les possibilités de ce type d'association en vérifiant néanmoins que des associations de nature différente (coplanaires, plans perpendiculaires) nous conduisent à des énergies de stabilisation moindres. On effectue l'approximation suivante : les molécules de donneur et d'accepteur gardent dans l'espèce associée leur géométrie propre. L'énergie de stabilisation du complexe est définie par la relation :

$$E_{st} = E_C - (E_D + E_A)$$

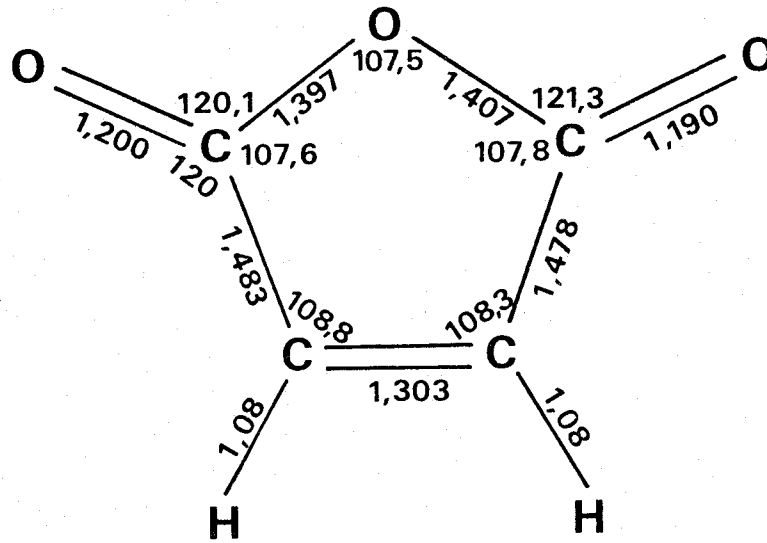


Figure 10. Géométrie de la molécule d'anhydride maléique.

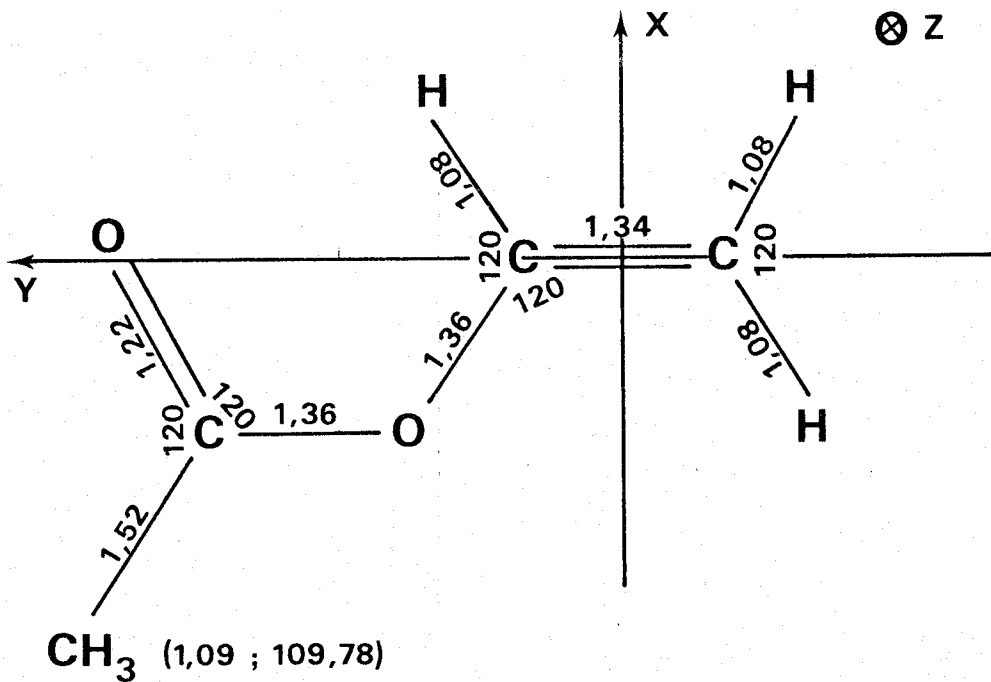


Figure 11. Géométrie de la molécule d'acétate de vinyle.

où E_C , E_D et E_A représentent les énergies de chacune des espèces. Les énergies de stabilisation ainsi déterminées (et ce, quelle que soit la méthode de calcul, variationnelle ou perturbative utilisée) sont généralement trop élevées. DANDEY et coll. (71) ont montré qu'une partie des contributions énergétiques calculées est d'origine intramoléculaire. Pour améliorer les résultats obtenus, ces auteurs ont proposé de prendre des bases "élargies" pour A et D et de calculer $E_A + E_D$ en prenant pour A par exemple une nouvelle base comprenant les orbitales liantes de A, les orbitales antiliantes de A et les orbitales antiliantes de D. Néanmoins, pour deux géométries d'un même complexe, ces effets de base sont certainement compensés et les différences d'énergie observées entre deux conformations peuvent être considérées comme significatives.

a) complexe de type "coplanaire"

Deux géométries ont été envisagées, elles sont décrites sur la figure 12.

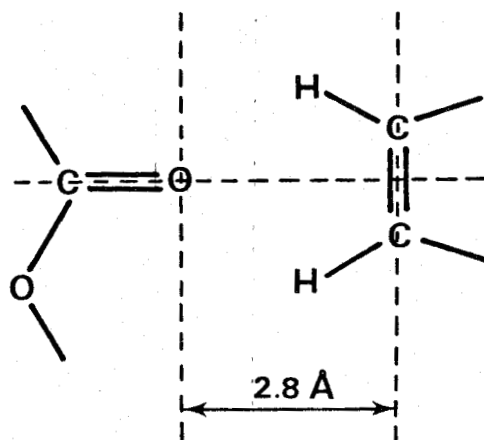


Figure 12 (A)

Géométries étudiées des complexes de type coplanaire

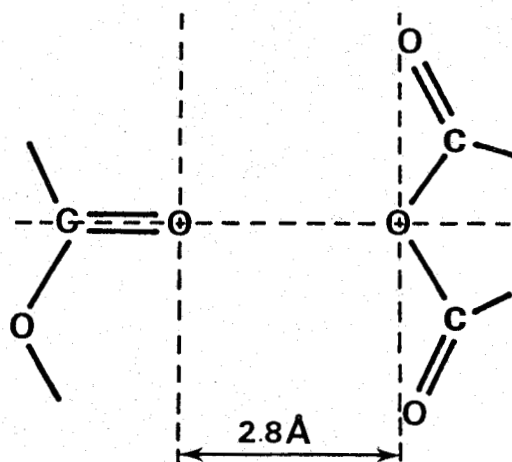


Figure 12 (B)

Géométries étudiées des complexes de type coplanaire.

Dans le cas de la géométrie A, l'énergie de stabilisation est égale à - 2,87 kcal, on a une structure légèrement associative. Par contre dans le cas de la géométrie B, l'énergie de stabilisation est positive, cette géométrie paraît donc exclue.

β) Complexe de type "perpendiculaire"

Dans ce type de géométrie, les plans des deux molécules sont perpendiculaires, l'axe passant par le milieu de la double liaison et par l'atome d'oxygène central de la molécule d'anhydride maléique étant parallèle à l'axe Y défini sur la figure 11 de la molécule d'acétate de vinyle. La fonction anhydride peut alors être dirigée soit vers les Y positifs, soit vers les Y négatifs. Les résultats obtenus dans ces différents cas sont regroupés dans le tableau 4.

	X Å	Y Å	Z Å	E _{st} kcal.
anhydride	0	0	2,6	- 1,7
tourné vers Y > 0	0	1	2,4	- 13
	0	1,5	2,4	- 14,9
	0	2,5	2,4	- 7,4
anhydride	0	2	2,4	- 10,7
tourné vers Y < 0	0	2,7	2,4	- 10,5

Tableau 4. Energie de stabilisation du complexe.

Nous sommes en présence de structures assez fortement associatives.

γ) complexe de type sandwich

Dans ce modèle, le donneur et l'accepteur se situent dans deux plans parallèles. Les axes de référence sont ceux de la figure 11. Les coordonnées sont celles du milieu de la double liaison de la molécule d'anhydride maléique, l'axe passant par cette origine et l'atome d'oxygène central de la molécule est parallèle à l'axe X.

Les différentes publications qui ont traité aux mécanismes des copolymérisations mettant en jeu un complexe par transfert de charge caractérisent généralement celui-ci par un transfert électronique de la double liaison du donneur vers la double liaison de l'accepteur (20, 52). Nous avons donc étudié un tel type de structure : les deux doubles liaisons sont superposées et la fonction anhydride peut être orientée soit du côté des X négatifs, soit du côté des X positifs. Nous nommerons respectivement ces positions "cis" et "trans". En position "trans" et pour une distance interplanaire comprise entre 2 et 4,5 Å, l'énergie de stabilisation est positive. Dans la position "cis" et pour $Z = 2,6$ Å nous avons $E_{st} = -3$ kcal, énergie de stabilisation très faible. D'après nos résultats, cette géométrie n'est donc pas privilégiée et l'hypothèse du transfert électronique entre doubles liaisons ne paraît pas devoir être retenue. Dans le même esprit, nous avons placé les molécules de manière que la double liaison C = O du donneur et la double liaison C = C de l'accepteur soient superposées : on obtient dans ce cas une structure légèrement associative ($E_{st} = -8,7$ kcal). Au vu de ces résultats, il apparaît que dans le complexe à transfert de charge il n'y a pas de site particulièrement privilégié.

Nous devons dans ces conditions étudier l'ensemble des positions relatives des deux molécules. Ces positions peuvent être définies par quatre paramètres ; 3 paramètres de translation et un de rotation.

La position de la molécule de donneur étant fixe, l'accepteur en position "cis", nous pouvons examiner les translations possibles de la molécule d'accepteur :

- dans le sens de l'axe Y
- dans le sens de l'axe X
- en faisant varier la distance interplanaire.

Nous pouvons également effectuer une rotation de la molécule d'accepteur. Dans ce dernier cas, nous prendrons comme origine le système d'axe $X' = -0,725 \text{ \AA}$ $Y' = 2 \text{ \AA}$ et l'angle θ de rotation sera défini par les sommets $X'O'C_7$. Dans ces conditions, nous pouvons étudier la variation de l'énergie de stabilisation en faisant varier un paramètre, les autres étant maintenus constants.

La figure 13 représente la variation de l'énergie de stabilisation lorsque la molécule d'accepteur est translattée dans le sens de l'axe Y, les autres paramètres étant fixes $X = 0 \text{ \AA}$; $Z = 2,4 \text{ \AA}$; $\theta = 8^\circ$. Nous obtenons un minimum de l'énergie de stabilisation voisin de $-19,5 \text{ kcal}$ pour $Y = 1,7 \text{ \AA}$.

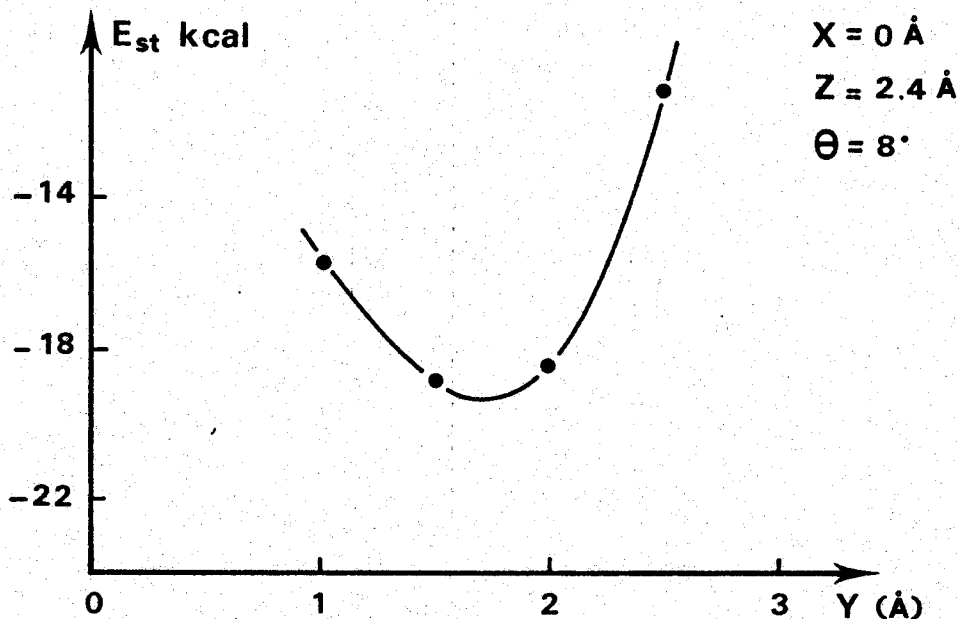


Figure 13. Variation de l'énergie de stabilisation lorsque la molécule d'anhydride maléique est translattée le long de l'axe Y.

La figure 14 représente la même fonction lorsque la molécule d'anhydride maléique est translatée dans le sens de l'axe X, les paramètres étant : $Y = 1,5 \text{ \AA}$; $Z = 2,4 \text{ \AA}$; $\theta = 8^\circ$. Nous observons un minimum de l'énergie de stabilisation de l'ordre de -28 kcal pour $X = 0,8 \text{ \AA}$.

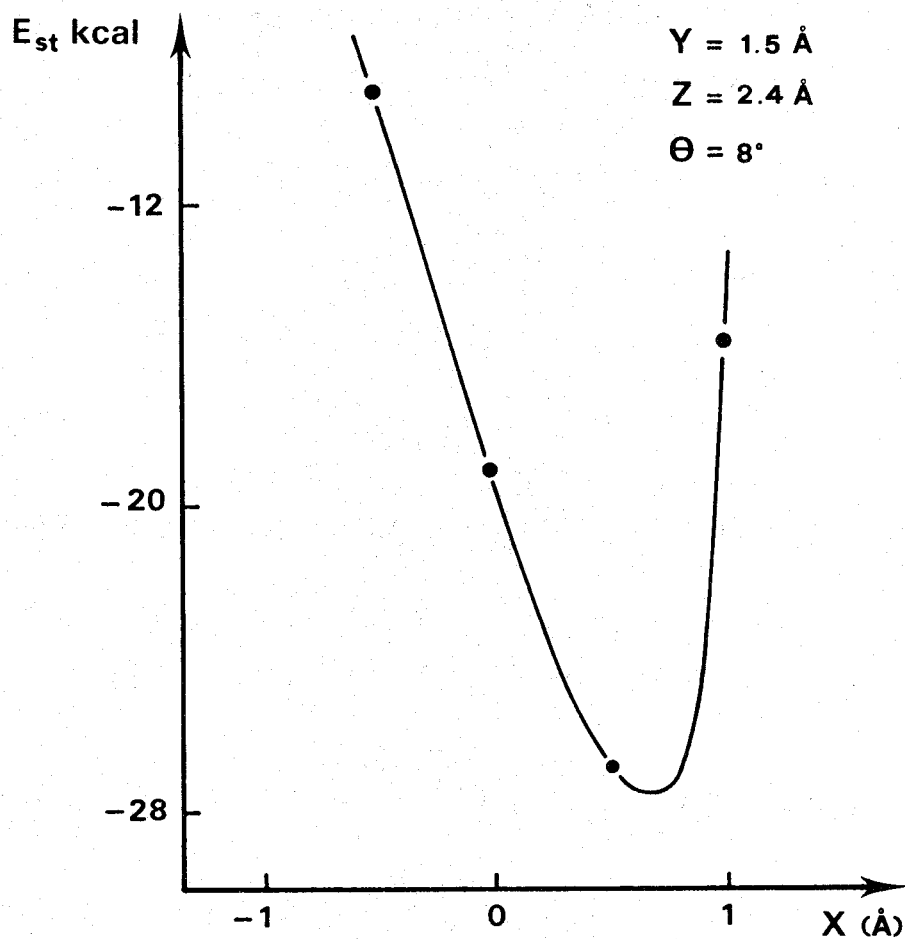


Figure 14. Variation de l'énergie de stabilisation lorsque la molécule d'anhydride maléique est translatée le long de l'axe X.

Les figures 15 et 16 représentent la variation de l'énergie de stabilisation lorsque l'on fait varier la distance interplanaire ($X = 0,5 \text{ \AA}$; $Y = 1,5 \text{ \AA}$; $\theta = 8^\circ$) d'une part, et θ d'autre part ($X = 0,5 \text{ \AA}$; $Y = 1,5 \text{ \AA}$; $Z = 2,2 \text{ \AA}$). Nous obtenons dans chacun des cas un minimum de l'énergie de stabilisation (-28 kcal ; -29 kcal) pour les valeurs $Z = 2,25 \text{ \AA}$ et $\theta = 19^\circ$.

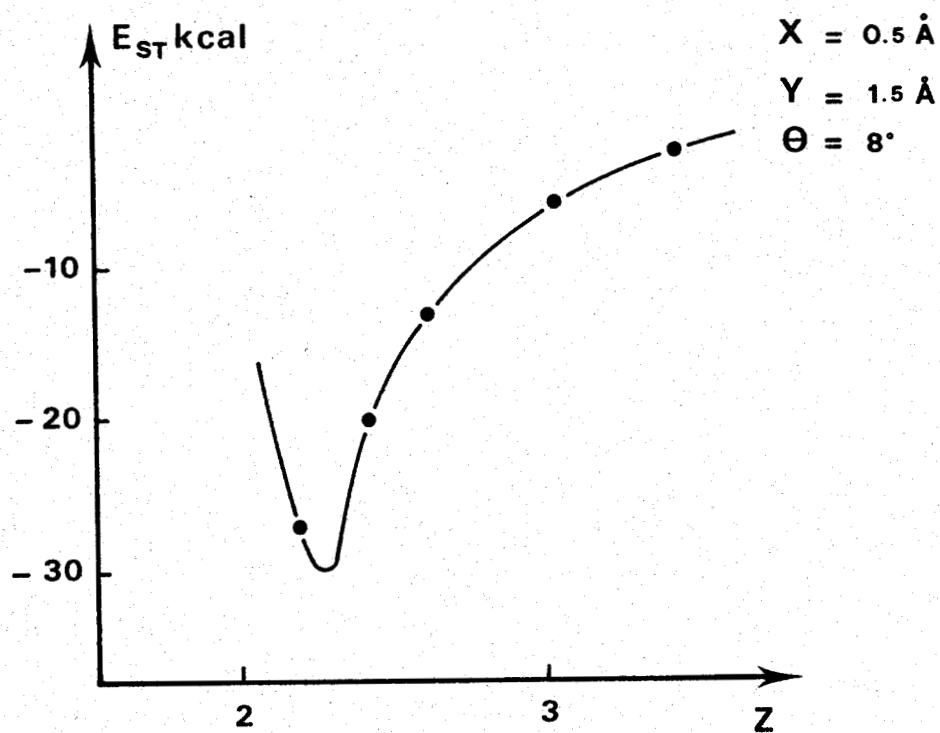


Figure 15. Variation de l'énergie de stabilisation en fonction de la distance coplanaire.

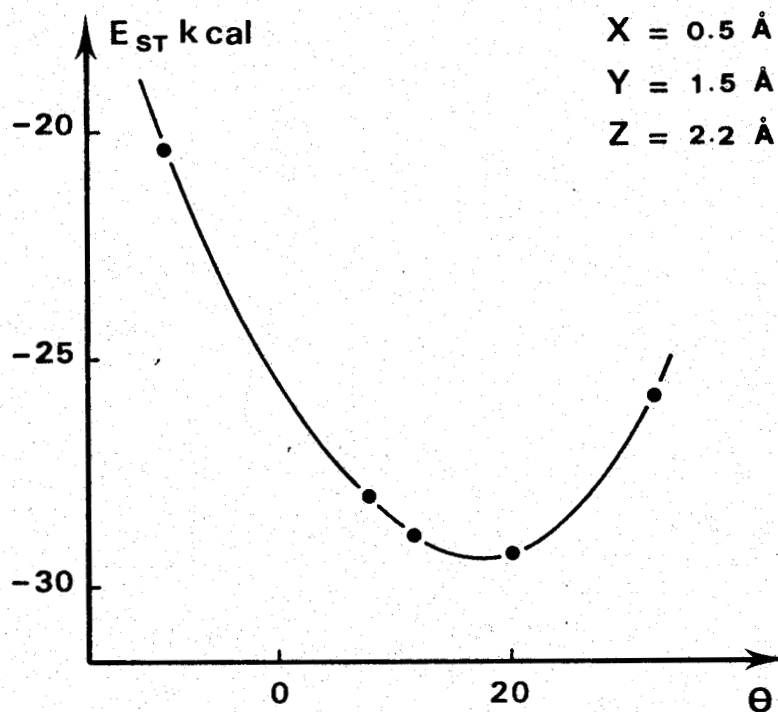


Figure 16. Variation de l'énergie de stabilisation en fonction de l'angle θ .

Nous pouvons envisager le cas où la molécule d'anhydride maléique se trouve en position trans ; nous avons étudié quelques géométries de ce type, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

X Å	Y Å	Z Å	E _{st} Kcal
0	0	2,0 < R < 4,5	> 0
0	1,5	2,8	- 3,8
0	1,5	2,4	- 5,2

Tableau 5. Energie de stabilisation du complexe, l'anhydride maléique se trouvant en position trans.

Parmi toutes les géométries envisagées, les calculs prévoient que ce sont celles de type "sandwich" qui correspondent à une énergie de stabilisation maximale. Le complexe correspondant à l'énergie de stabilisation la plus grande est caractérisée par les paramètres :

$$X = 0,8 \text{ Å}, \quad Y = 1,7 \text{ Å}, \quad Z = 2,25 \text{ Å}, \quad \theta = 19^\circ$$

Une telle conformation est représentée sur la figure 17.

Toutefois, nos calculs s'adressent à des molécules dans le vide, les interactions avec le solvant n'étant pas prises en compte ; par suite la géométrie du complexe en solution "s'écarte" certainement de la géométrie la plus probable "calculée". En particulier, compte tenu de la forme de la figure 16, on peut prévoir des variations de θ de part et d'autre de la valeur de la position d'équilibre.

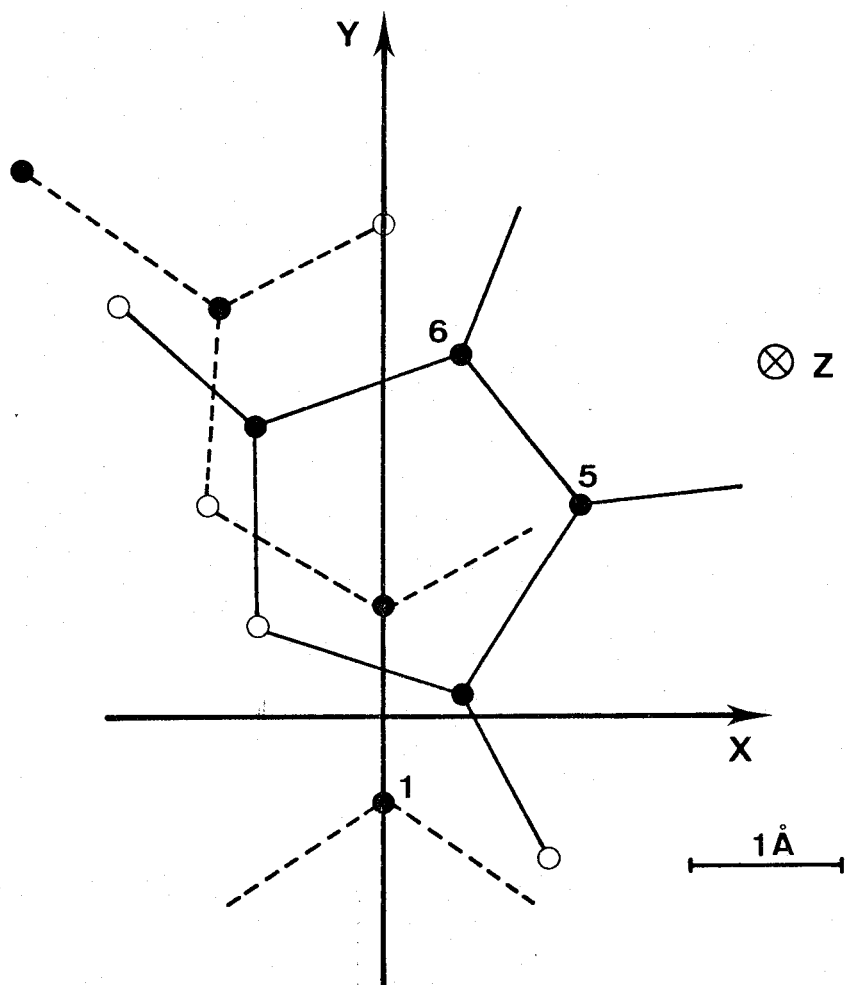


Figure 17 : Conformation du complexe associatif
anhydride maléique - acétate de vinyle.

c - Structure électronique du complexe. Corrélation avec les résultats expérimentaux.

Les calculs ont été effectués dans l'approximation CNDO/2. Les paramètres fixant la géométrie sont les suivants :

$$X = 0,5 \text{ \AA}, Y = 1,5 \text{ \AA}, Z = 2,2 \text{ \AA}, \theta = 20,2^\circ$$

a) orbitales moléculaires

Le tableau 6 A donne les niveaux énergétiques des différentes orbitales moléculaires du complexe et des molécules libres. Les niveaux énergétiques sont fortement perturbés. L'énergie de la plus haute orbitale occupée (p.h.o.o.) est plus basse que celle de la p.h.o.o. du donneur. Par contre, le niveau énergétique de la plus basse orbitale libre (p.b.o.l.) est plus haut que celui de la p.b.o.l. de l'accepteur.

Nous pouvons calculer le poids relatif du donneur (D_i) et de l'accepteur (A_i) dans l'orbitale i .

$$D_i = \sum_{\mu=1}^{Nd} C_{i\mu}^2$$

N_d : nombre d'orbitales atomiques du donneur.

N_a : nombre d'orbitales atomiques de l'accepteur.

$$A_i = \sum_{\mu=N_d+1}^{N_d+N_a} C_{i\mu}^2$$

$C_{i\mu}$: coefficient de l'orbitale $\chi_{i\mu}$ du complexe

Nous obtenons dans le cas des orbitales frontières :

p.h.o.o. $D = 0,743$ $A = 0,256$

p.b.o.l. $D = 0,136$ $A = 0,864$

La p.h.o.o. du complexe est fortement localisée sur la molécule de donneur, la p.b.o.l. est fortement localisée sur la molécule d'accepteur.

Complexe	anhydride maléique	acétate de vinyle
- 2,1125	- 1,9628	
- 1,7803		- 1,8109
- 1,7349	- 1,6480	
- 1,6193	- 1,5895	
- 1,5600		- 1,5650
- 1,4974	- 1,4782	
- 1,3663		- 1,3988
- 1,3463		- 1,3471
- 1,1623	- 1,1556	
- 1,0965	- 1,1009	
- 1,0813		- 1,0318
- 1,0389		- 0,9899
- 1,0190	- 0,9722	
- 0,9511	- 0,9581	
- 0,8954		- 0,9093
- 0,8652		- 0,8683
- 0,8501	- 0,8669	
- 0,8247		- 0,8235
- 0,7715	- 0,7676	
- 0,7581		- 0,7526
- 0,7293		- 0,7509
- 0,7103	- 0,7465	
- 0,6828	- 0,7031	
- 0,6751	- 0,6736	
- 0,6666		- 0,6610
- 0,6522		- 0,6494
- 0,6274	- 0,6349	
- 0,6255	- 0,6307	
- 0,5765		- 0,5892
- 0,5489		- 0,5674
- 0,5275	- 0,5403	
- 0,5196	- 0,5209	
- 0,5052		- 0,5178
- 0,4927	- 0,5178	
- 0,4337		- 0,4884
<hr/>		
+ 0,0469	+ 0,0440	
+ 0,1390		+ 0,1541
+ 0,1847		+ 0,2010
+ 0,2207	+ 0,2359	
+ 0,2360	+ 0,2417	
+ 0,2406		+ 0,2507
+ 0,2526	+ 0,2622	

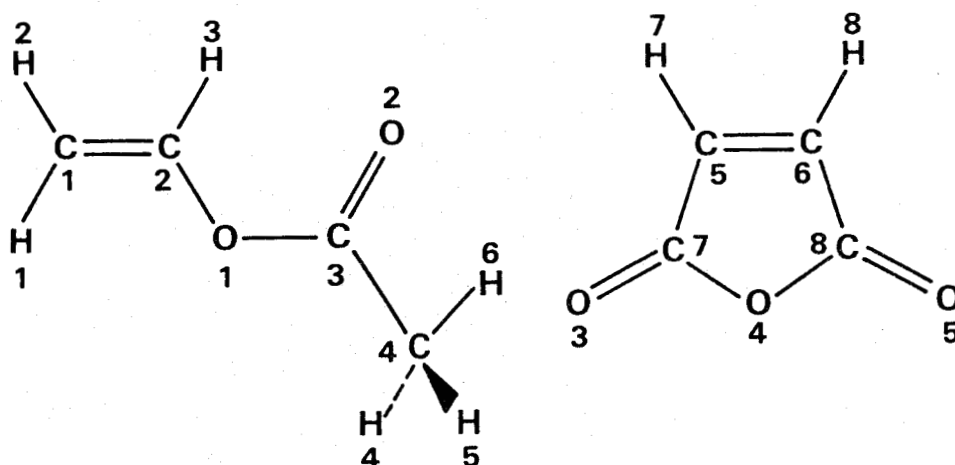


Tableau 6 A.

Niveaux énergétiques (en u.a.) des orbitales moléculaires.

β) charges totales

Nous avons regroupé dans le tableau 6 B les valeurs des charges nettes totales (la charge nette d'un atome est égale à son nombre d'électrons de valence diminué de sa charge totale), ainsi que la variation ΔQ qui représente la différence entre la charge nette d'un atome dans la molécule isolée et la charge nette d'un atome dans l'état complexé. La numérotation des atomes est la suivante :



Les charges nettes des différents atomes sont modifiées par la complexation. La quantité de charge transférée du donneur vers l'accepteur est de 0,03 électron.

γ) Corrélation avec les résultats expérimentaux

Le déplacement chimique des noyaux en résonance magnétique du ^{13}C est relié à la densité de charge du carbone considéré (53). De nombreuses études ont été faites sur la corrélation entre les densités de charges et les déplacements chimiques dans des familles homologues (54, 55). En règle générale, une augmentation de la charge électronique totale induit sur un carbone de structure donnée une diminution du déplacement chimique.

Atome		molécules isolées	molécules complexées	(a) ΔQ	(b) $\Delta \delta^{13}C$
D O N N E U R	C ₁	- 0,1184	- 0,1039	+ 0,0145	+ 0,596
	C ₂	+ 0,1734	+ 0,1633	- 0,0101	- 0,212
	C ₃	+ 0,3915	+ 0,4108	+ 0,0193	+ 0,305
	C ₄	- 0,0860	- 0,0835	+ 0,0025	+ 0,090
	H ₁	+ 0,0290	+ 0,0352	+ 0,0062	
	H ₂	+ 0,0265	+ 0,0430	+ 0,0165	
	H ₃	+ 0,0034	+ 0,0010	- 0,0024	
	H ₄	+ 0,0373	+ 0,0423	+ 0,0050	
	H ₅	+ 0,0381	+ 0,0633	+ 0,0252	
	H ₆	+ 0,0381	+ 0,0265	- 0,0116	
	O ₁	- 0,2195	- 0,2213	- 0,0018	
	O ₂	- 0,3135	- 0,3349	- 0,0214	
A C C E P T E U R	C ₅	- 0,0377	- 0,0353	+ 0,0024	
	C ₆	- 0,0353	- 0,0459	- 0,0106	
	C ₇	+ 0,3851	+ 0,3863	+ 0,0112	
	C ₈	+ 0,3893	+ 0,4324	+ 0,0431	
	H ₇	+ 0,0412	+ 0,0486	+ 0,0074	
	H ₈	+ 0,0394	+ 0,0423	+ 0,0029	
	O ₃	- 0,2573	- 0,2843	- 0,0269	
	O ₄	- 0,2667	- 0,2789	- 0,0122	
O ₅	- 0,2578	- 0,3144	- 0,0566		

Tableau 6 B.

Charge nette des différents atomes dans l'état isolé et complexé.

Il est donc possible de corrélérer qualitativement la variation du déplacement chimique observé à la variation de la densité de charge calculée (colonne a et b du tableau 6 B). Les déplacements chimiques reportés sont ceux observés dans C_6D_{12} . La corrélation n'est possible que pour les atomes de carbone appartenant à la molécule d'acétate de vinyle ; en effet la très faible solubilité de l'anhydride maléique dans le cyclohexane ne nous a pas permis de déterminer les fréquences de résonances des atomes de carbone de cette molécule (même avec un très grand nombre d'accumulations). Néanmoins, on peut remarquer que les carbones C_5 , C_6 , C_7 et C_8 ne possèdent pas dans l'état complexe la même densité de charge calculée. Par contre, on n'observe en R.M.N. qu'un seul pic pour chacun des couples C_5C_6 et C_7C_8 , ceci est dû au fait que le temps d'observation du phénomène est supérieur à la durée de vie de l'état complexé et l'on observe en fait la moyenne de l'ensemble des conformations.

Nous obtenons pour la molécule d'acétate de vinyle la variation attendue ce qui nous apporte une confirmation expérimentale de la conformation théorique du complexe.

Nous avons néanmoins vérifié que les variations des densités de charge calculées sont sensibles à la conformation du complexe. Cette vérification a été effectuée dans le cas où l'on fait varier l'angle θ ($X = 0,5 \text{ \AA}$, $Y = 1,5 \text{ \AA}$, $Z = 2,2 \text{ \AA}$). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 18.

Nous remarquons que suivant les valeurs de θ on peut avoir inversion de la variation de la densité de charge. Ce résultat montre qu'effectivement le calcul des densités de charge est sensible à la conformation imposée et de ce fait la corrélation Δq , $\Delta \delta$ est significative.

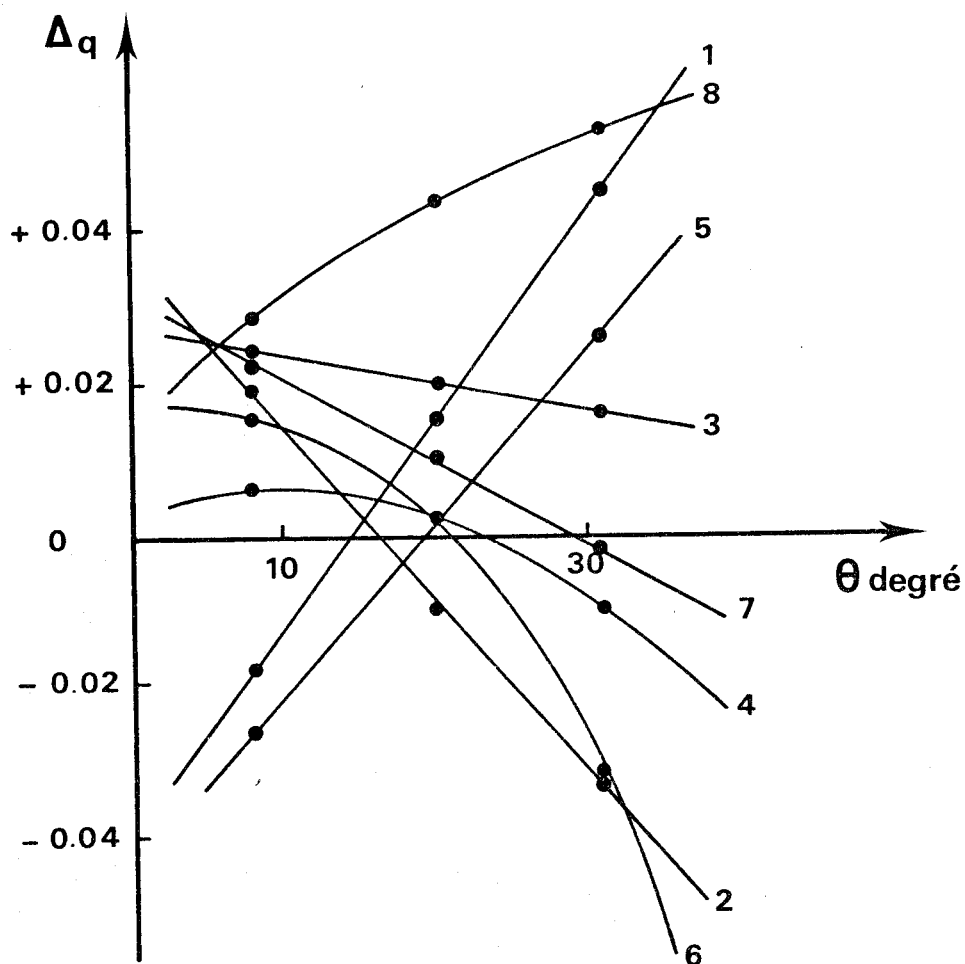


Figure 18. Variation des densités de charge calculées en fonction de l'angle θ .

d - Conclusions de l'étude

Nous avons pu montrer que l'existence d'un complexe associatif entre l'anhydride maléique et l'acétate de vinyle mis en évidence expérimentalement est énergétiquement favorisée. Cette association répond à une conformation que nous avons pu décrire. Les résultats expérimentaux, en particulier

ceux obtenus par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C , sont en bon accord avec les résultats théoriques. Nous effectuons l'approximation que la conformation de l'association en solution est identique à celle déterminée par le calcul.

D - Conclusions.

Les schémas réactionnels faisant intervenir un complexe à transfert de charge se différencient par le fait que ce dernier peut :

- s'additionner globalement sur la chaîne en croissance
- s'additionner partiellement sur la chaîne en croissance.

Du fait que l'espèce associée possède une conformation particulière, nous pouvons penser observer une différence dans la conformation de la chaîne suivant que le complexe s'additionne globalement ou non. C'est cette conformation que nous allons maintenant déterminer.

IV - ETUDE DE LA CONFORMATION DU COPOLYMERE

A - Introduction

Les techniques d'étude de la conformation des macromolécules sont essentiellement des techniques physico-chimiques :

- l'absorption infra rouge (56)
- la résonance magnétique nucléaire du proton (57) et du carbone 13 (58).

Il est parfois possible d'aborder ce type de problème par voie chimique :

- réaction chimique intramoléculaire (le plus souvent cyclisation entre groupements réactifs) (59).
- analyse des segments de chaîne produits par la décomposition thermique des macromolécules (60).

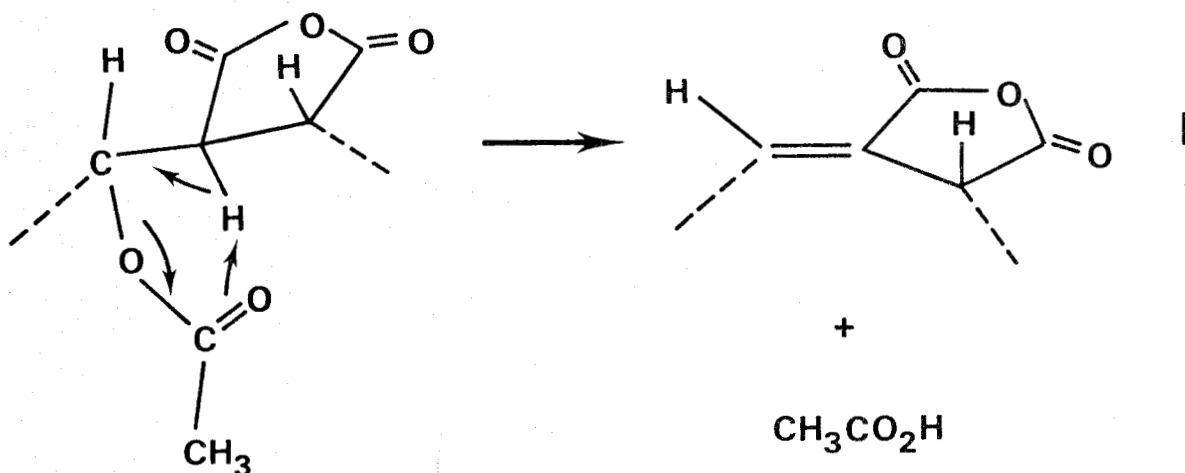
Dans notre cas l'absorption infra rouge ne nous a pas conduit à des conclusions positives et nous avons étudié la conformation du copolymère par voie chimique et par résonance magnétique nucléaire.

B - Etude par voie chimique

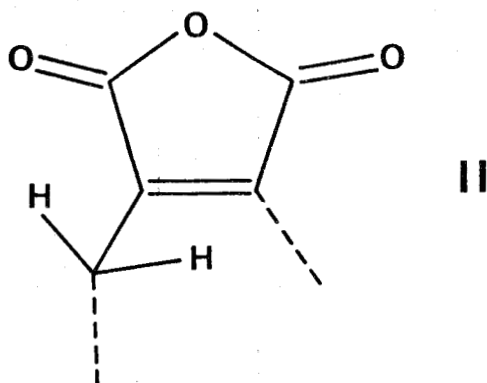
a - Introduction

L'homopolyacétate de vinyle se décompose thermiquement à partir de 230°C en éliminant une molécule d'acide acétique par motif (61). Cette réaction peut également se produire dans le cas de copolymères contenant des motifs acétate de vinyle. S. MATSUI et H. AIDA (62) ont étudié plus particulièrement la décomposition thermique du copolymère

alterné anhydride maléique acétate de vinyle. Ces auteurs ont montré par une étude thermogravimétrique sous azote que le copolymère perd quantitativement une mole d'acide acétique par motif suivant la réaction :



La cinétique de cette réaction est d'ordre 1 par rapport au polymère. L'espèce I subit un réarrangement conduisant à l'espèce II. Cette transposition est identique à celle de l'anhydride itaconique qui mène à l'anhydride citraconique.



Ces auteurs n'ont étudié que l'effet de la température sur la constante de vitesse de la réaction de décomposition en milieu inerte (azote) ou en présence d'air.

Nous avons pensé que la réaction envisagée étant une cis élimination, la cinétique devait dépendre de la position relative de la fonction ester et de l'hydrogène

en α appartenant au motif anhydride. En effet s'il existe différentes conformations susceptibles d'éliminer avec des constantes de vitesse différentes une molécule d'acide acétique, nous aurons :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{dt} = \sum_{i=1}^n \alpha_i P k_i = P \sum_{i=1}^n \alpha_i k_i = P \cdot K_{\text{app}}$$

d'où : $\text{Log} \left(1 - \frac{184}{60} \frac{\Delta m}{m_0} \right) = - K_{\text{app}} \cdot t$

avec

- n : nombre de conformations
- k_i : constante de vitesse de décomposition de la $i^{\text{ème}}$ conformation.
- α_i : fraction molaire de la $i^{\text{ème}}$ conformation
- P : concentration molaire du motif acétate
- t : temps en seconde
- m_0 : poids de polymère au temps $t = 0$.
- Δm : poids d'acide acétique formé au temps t .

et, en décomposition isotherme, nous observerons une cinétique d'ordre 1, la constante de vitesse mesurée étant alors une constante apparente.

Si deux copolymères alternés présentent des constantes de vitesse (mesurées dans les mêmes conditions expérimentales) non identiques, nous pourrions dire que ces copolymères présentent une différence au niveau des conformations susceptibles de perdre une molécule d'acide acétique. Nous avons donc étudié la décomposition isotherme de copolymères préparés dans des conditions expérimentales variées.

b - Décomposition isotherme

Dans un premier temps nous avons vérifié que la réaction correspond bien à la perte d'une molécule d'acide acétique par motif et que la réaction est quantitative. Les spectres infrarouges de la figure 19 montrent la disparition totale de la bande acétate d'un film de copolymère alterné après chauffage à 180°C pendant 10 heures : la perte de poids est de 32,6 % ce qui correspond bien au résultat attendu. L'étude structurale détaillée du polymère obtenu n'est malheureusement pas possible du fait de sa réticulation partielle par les doubles liaisons introduites dans la chaîne.

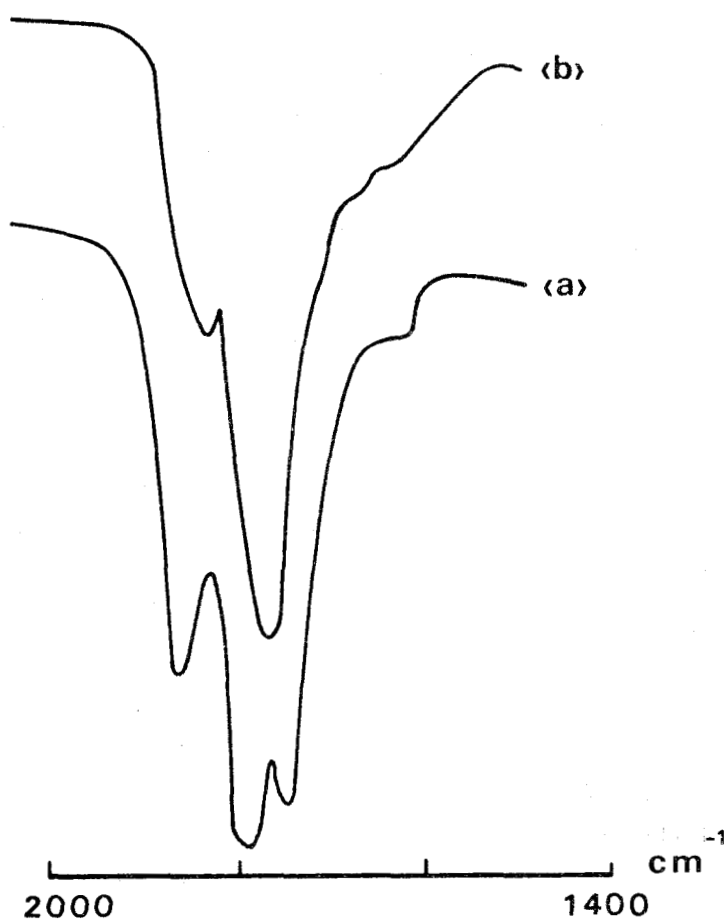


Figure 19. Evolution du spectre infra rouge d'un copolymère alterné (a) après chauffage à 180°C pendant 10 heures (b).

Nous avons étudié la cinétique de décomposition isotherme sous azote de quelques copolymères alternés. Les courbes a et b de la figure 20 représentent les pertes de poids en fonction du temps aux températures respectives de 160 et 180°C pour un copolymère A synthétisé dans les conditions expérimentales suivantes :

solvant : benzène, $t = 60^\circ\text{C}$,

$T = 2$ moles/l., $F_2 = 0,4$,

$[\text{AIBN}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

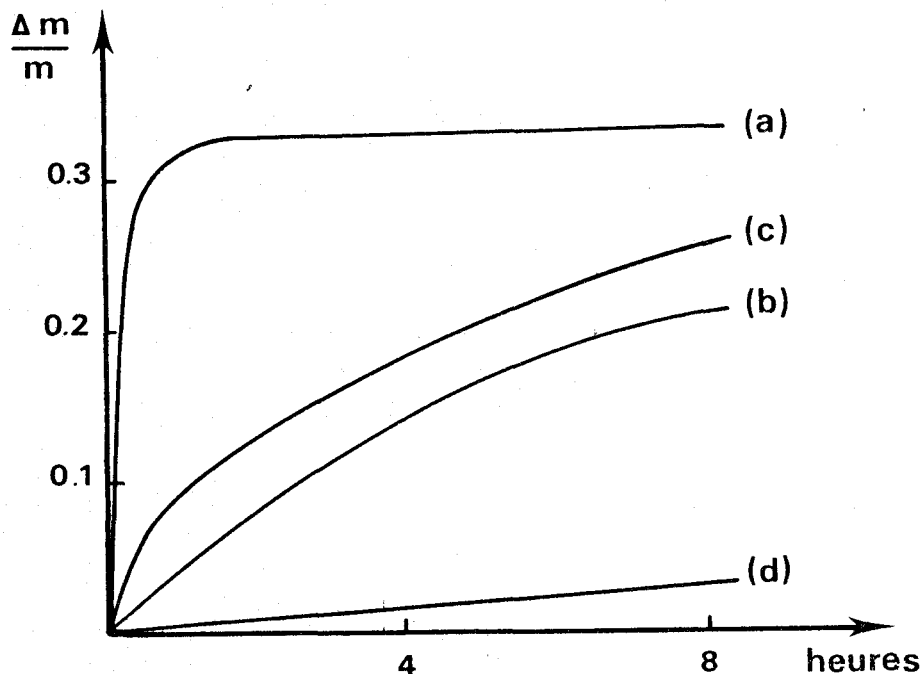


Figure 20. Décomposition isotherme de copolymères alternés.
copolymère A a = 180°C, b = 160°C
copolymère B c = 180°C, d = 160°C.

Les courbes c et d de la même figure représentent les mêmes variations dans le cas d'un copolymère B synthétisé dans les conditions expérimentales :

solvant : acétone, $t = 70^\circ\text{C}$,

$T = 2$ moles/l., $F_2 = 0,5$,

$[\text{AIBN}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Les constantes de vitesse correspondantes sont reportées dans le tableau 7.

Température °C	160	180	
K	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$> 2 \cdot 10^{-3}$	A
K	$3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	B

Tableau 7. Constantes de vitesse de décomposition (en s^{-1}) des copolymères A et B.

Les constantes de vitesse de décomposition des deux copolymères (à une même température) sont différentes ; ils ne possèdent donc pas la même conformation. Il est alors peut-être possible de mettre en évidence ces différentes conformations par analyse thermogravimétrique en programmation de température.

c - Décomposition en programmation de température.

La figure 21 représente la perte de poids du copolymère B en fonction de la température, sous azote pour des programmations de 4,24 et 80 degrés celsius par heure.

Les différentes étapes de la réaction sont très nettement différenciées lorsque la décomposition est effectuée avec une programmation de température de 24°C heure ; elles sont au nombre de quatre. A des températures supérieures à 215 degrés Celsius, nous observons une décomposition du copolymère formé. Dans ces conditions expérimentales, nous avons étudié la décomposition des copolymères A et B ainsi que celle d'un troisième copolymère alterné (échantillon C) préparé dans les conditions suivantes :

en masse, $t = 50^\circ\text{C}$
 $F_2 = 0,5$, $[\text{AIBN}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

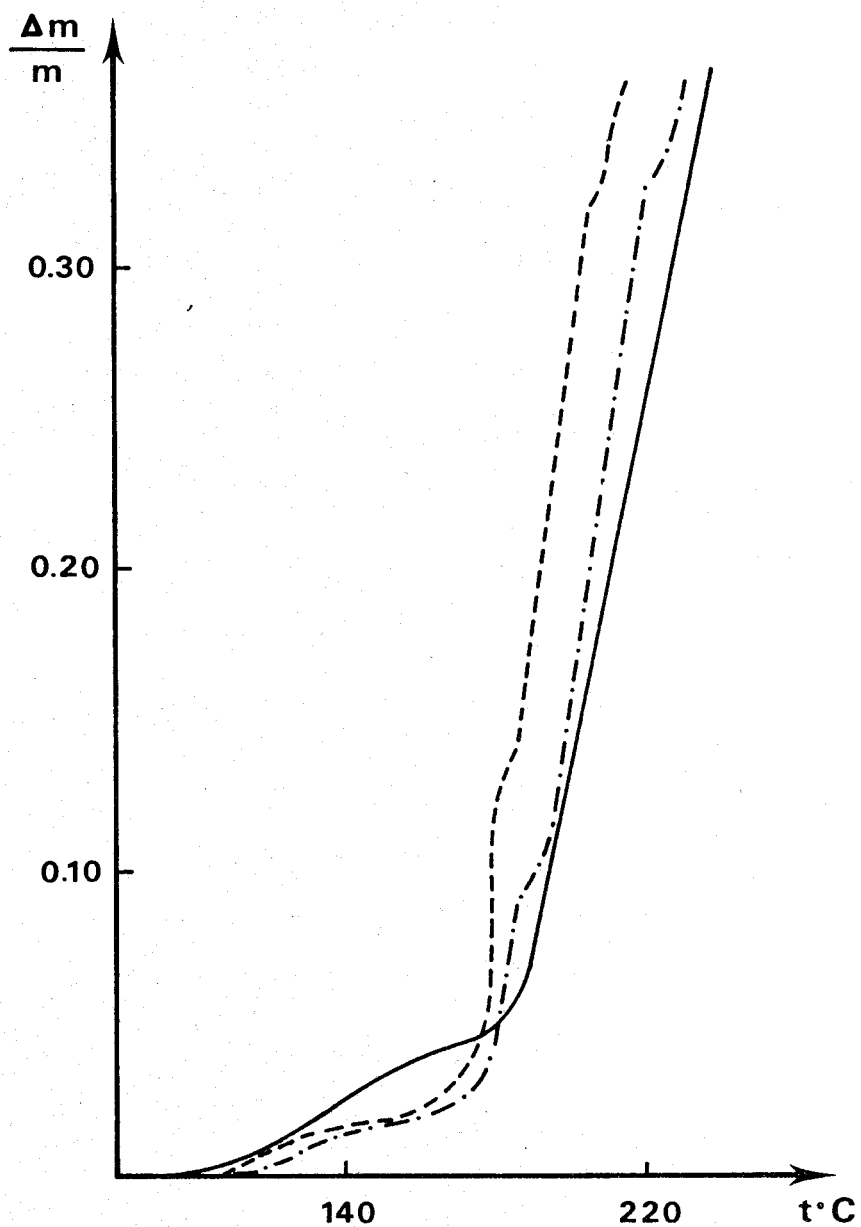


Figure 21. Décomposition thermique du copolymère B en programmation de température.

- 4° heure
- . - . 24° heure
- 80° heure

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 22.

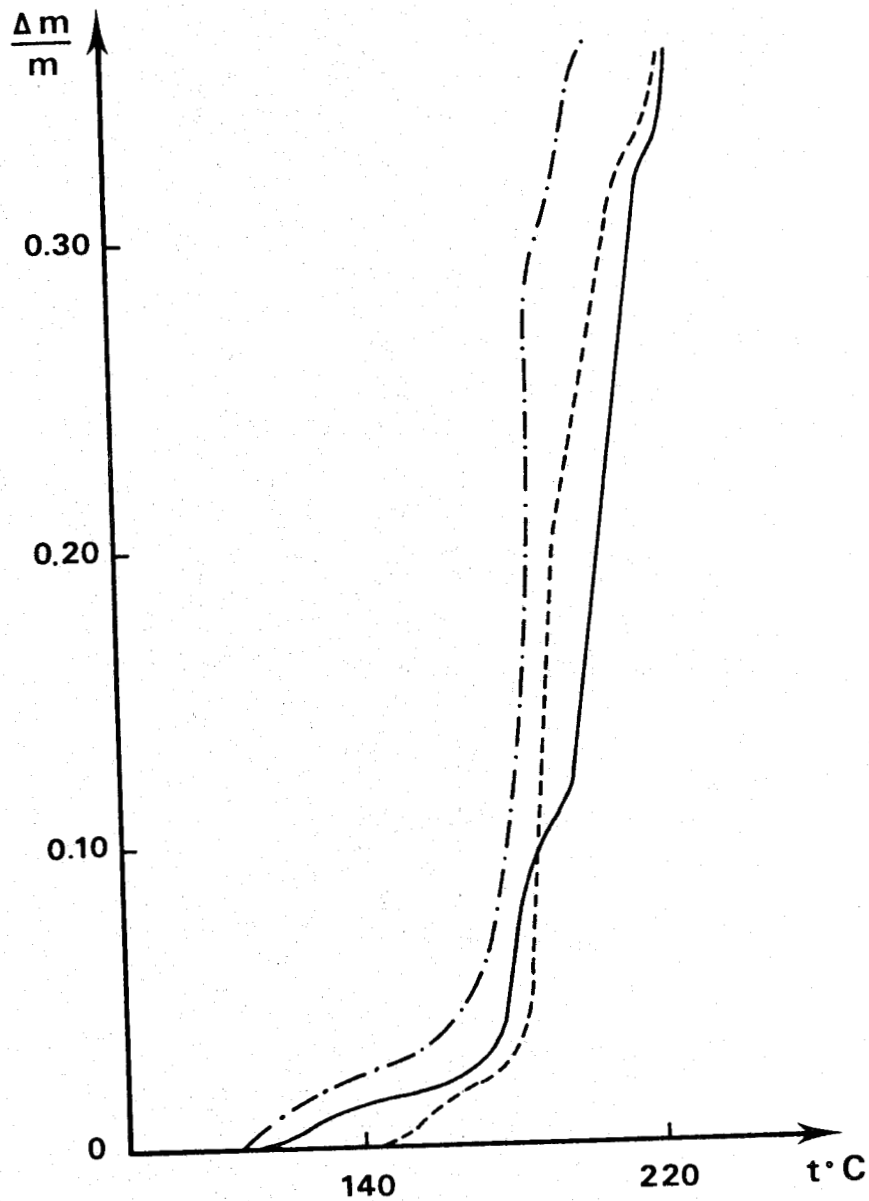


Figure 22. Décomposition thermique de copolymères en programmation de température : 24°C/heure.

- · — · — copolymère A
- copolymère B
- copolymère C

La décomposition s'effectue suivant les mêmes étapes pour les différents copolymères, mais dans des proportions

relatives différentes. Les pertes de poids s'effectuent dans des zones de température de 110-165, 165-178, 178-185, 185-215 degrés Celsius, les proportions relatives des différentes étapes sont données dans le tableau 8.

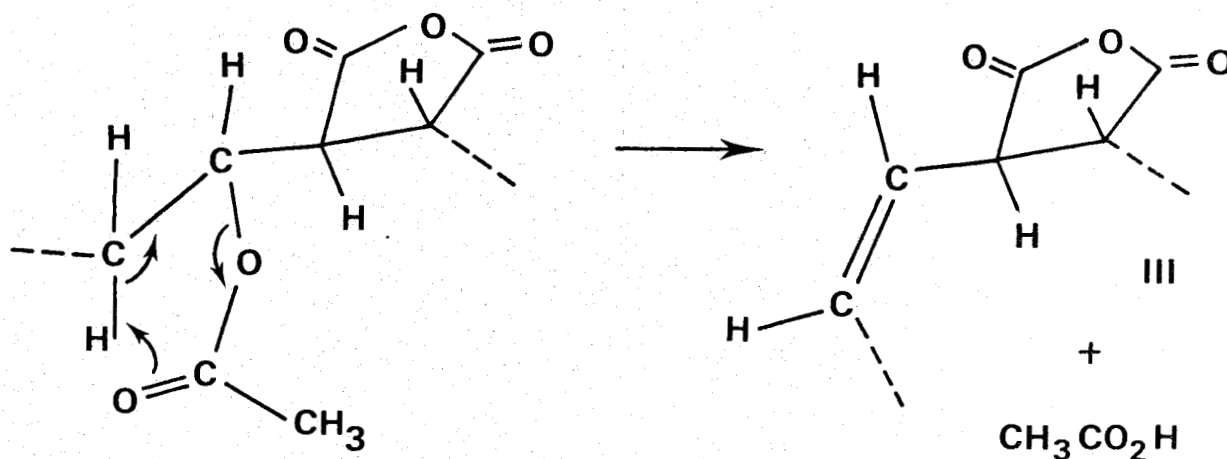
t°C	110 - 165	165 - 178	178 - 185	185 - 215
A	12,2 %	12,2 %	64,4 %	11,2 %
B	6,1 %	4,6 %	16,9 %	72,4 %
C	6,2 %	6,2 %	49 %	38,6 %

Tableau 8. Décomposition thermique des copolymères A, B, C.

d - Renseignements structuraux obtenus.

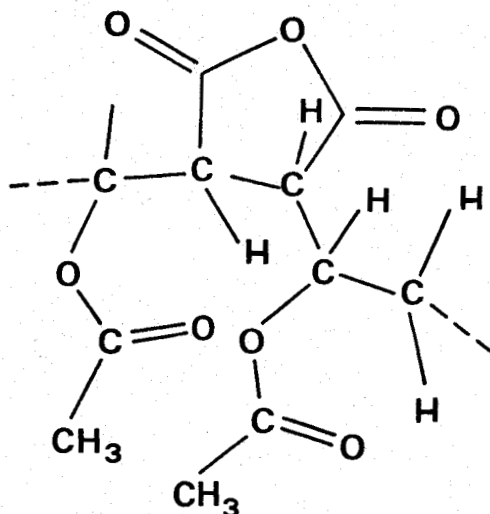
Les diverses étapes mises en évidence précédemment peuvent nous fournir certains renseignements quant à la structure de la chaîne du copolymère. Néanmoins, l'élimination d'une molécule d'acide acétique peut s'effectuer :

- soit par l'intermédiaire d'un hydrogène du motif anhydride
- soit par l'intermédiaire d'un hydrogène du groupement - CH₂ - suivant le schéma :



- soit par les deux ; on obtiendrait dans ce cas un mélange des structures I, II, III.

- Une des étapes de la dégradation pourrait être due à la présence d'enchaînements anormaux du type :



ce qui conduirait également à un mélange des structures I, II et III.

L'infra rouge nous permet de différencier les structures I, II de la structure III. En effet, les groupements C = O des fonctions anhydride d'acide (linéaires ou cycliques) présentent 2 vibrations de valence correspondant aux mouvements antisymétriques et symétriques dans le plan des groupes carbonyles par rapport à l'axe de symétrie C₂ de la molécule. Leurs absorptions respectives sont notées ν_{AS} et ν_S . Quand l'anhydride comporte une double liaison située en position 2 par rapport à un groupement carbonyle, la conjugaison entraîne un abaissement des nombres d'ondes d'absorption de 20 à 40 cm⁻¹ (63), abaissement qui n'est pas observé dans le cas où l'insaturation n'est pas conjuguée. Le tableau 9 donne à titre d'exemple les nombres d'ondes d'absorption de quelques anhydrides d'acide possédant les structures décrites.

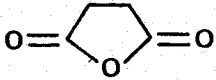

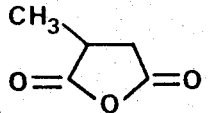
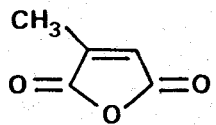
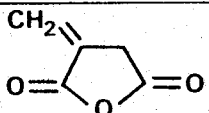
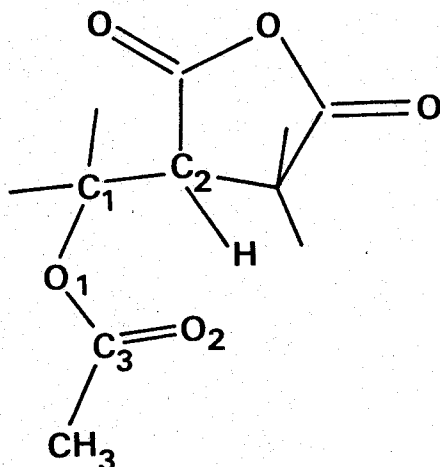
composé	$\nu_S \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{AS} \text{ cm}^{-1}$
	1872	1797
	1852	1783
	1860	1785
	1830	1760
	1840	1765

Tableau 9. Nombres d'ondes d'absorption I.R.
d'anhydrides modèles.

Les copolymères A, B, C présentent des valeurs de ν_S et ν_{AS} égales à 1857 et 1780 cm^{-1} (identiques pour les trois échantillons). Après élimination de l'acide acétique, ν_S et ν_{AS} sont respectivement égaux à 1825 et 1760 cm^{-1} (identiques pour les trois échantillons). On note un déplacement $\Delta\nu_{AS} = 20 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\nu_S = 32 \text{ cm}^{-1}$; ce qui nous montre que la double liaison créée est conjuguée avec le groupement carbonyle. Les structures I ou II sont donc très prédominantes (la technique utilisée ne permettant pas de les différencier). De plus, l'élimination conduisant à la structure III n'a lieu qu'à des températures plus élevées.

L'élimination de l'acide acétique s'effectue donc bien par réaction du groupement acétate avec l'hydrogène en α porté par le motif anhydride. Dans ces conditions, on peut relier les différentes étapes de la réaction à la géométrie des macromolécules et en particulier :

- à l'angle dièdre ψ défini par les plans C_1C_2H et $C_2C_1O_1$
- à l'angle dièdre θ défini par les plans C_1C_2H et $O_1C_3O_2$.



L'angle ψ caractérise la position relative dans l'espace des groupements anhydride et ester. Pour que la réaction soit possible, il faut que l'hydrogène soit du même côté du plan que la fonction acétate, les groupements ester et anhydride se trouvent alors dans une position approximativement cosyndio. Les possibilités de variation de l'angle ψ sont faibles, il faut donc admettre, puisque la réaction d'élimination s'effectue, qu'initialement les groupements latéraux R et H sont dans un même plan ou que l'angle entre ces plans est faible. Les groupements ester et anhydride sont donc en position cosyndio. Les diverses étapes de la réaction ne dépendent alors, à angle ψ constant, que de la valeur de l'angle θ . Si θ est nul, les groupements réactifs sont dans le même plan, la réaction sera alors très facile, la position la plus défavorable correspondant à $\theta = \pi$. L'état de transition de la réaction d'élimination sera atteint par :

- rotation autour de la liaison O_1C_3 , la liaison O_1C_1 étant fixe

ou

- par rotation autour de la liaison O_1C_1 , la liaison O_1C_3 étant fixe

ou

- par variation de l'angle ψ .

Cette étude nous permet de penser que :

- l'enchaînement AV - AM est dans cet ordre voisin d'un enchaînement cosyndio.

- dans cette conformation il existe quatre conformères correspondant soit à des angles ψ différents soit à des angles θ différents.

- la proportion relative de ces quatre conformères dans un copolymère dépend du mode de préparation de ce copolymère.

C - Etude par R.M.N. du proton.

La résonance magnétique nucléaire du proton apporte dans certains cas des informations quant à la microstructure des chaînes de copolymères. Nous avons appliqué cette technique à l'étude de nos copolymères alternés acétate de vinyle - anhydride maléique (sous forme anhydride et sel de sodium). Les spectres de R.M.N. sont pris en solution, à l'aide d'un spectromètre CAMECA 250 MHz.

a - Etude du copolymère sous forme anhydride.

La figure 23 représente le spectre de R.M.N. du copolymère A en solution dans l'acétone hexadeutééré, le T.M.S. servant de référence. Nous observons différents massifs situés respectivement vers 2,1 ; 2,5 ; 3,5 ; et 5,5 p.p.m. attribués respectivement aux protons 1, 3, 4 et 2 de la molécule (suivant la nomenclature de la figure 23).

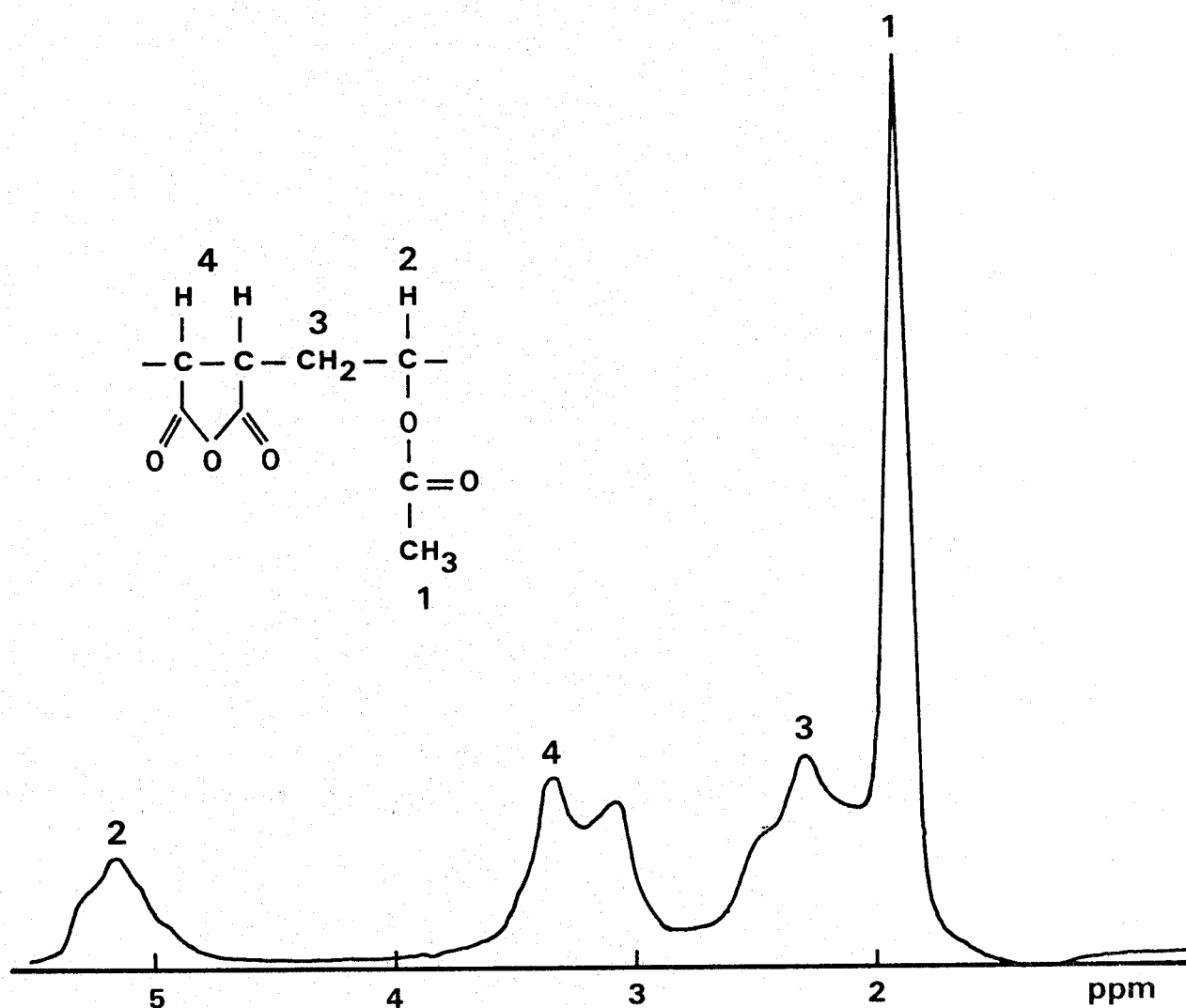


Figure 23. Spectre de R.M.N. du proton du copolymère A en solution dans CD_3COCD_3 (référence T.M.S.).

La résolution du spectre n'est pas suffisante pour déterminer d'éventuelles constantes de couplage entre les différents protons. Chaque proton de la macromolécule peut se trouver dans des environnements différents suivant la conformation de la chaîne macromoléculaire. Nous observerons de ce fait pour chacun des protons plusieurs résonances (nous ferons l'approximation qu'ils ne sont perturbés que par la position relative des unités monomériques directement adjacentes). Une décomposition des différents massifs en courbes gaussiennes (chacune des gaussiennes représentant

l'enveloppe de la multiplicité du proton étudié) nous permettra pour chacun des protons considérés de déterminer le nombre de résonances différentes. Nous aurons ainsi des informations sur la conformation de la chaîne macromoléculaire.

La décomposition du spectre s'effectue sur ordinateur à l'aide d'un programme (69) qui permet :

- de déterminer
 - . le nombre de bandes du système considéré
 - . la position du maximum de chaque bande
 - . l'intensité relative de chacune des bandes
- de décomposer le spectre en imposant le nombre de raies.

Nous avons montré dans l'étude précédente que les groupements ester et anhydride directement adjacents se trouvent en position approximativement cosyndio. La double liaison de l'anhydride maléique s'ouvre préférentiellement trans durant la polymérisation, l'ouverture cis étant stériquement défavorisée (64-65). La figure 24 représente dans ces conditions les environnements possibles d'un motif anhydride :

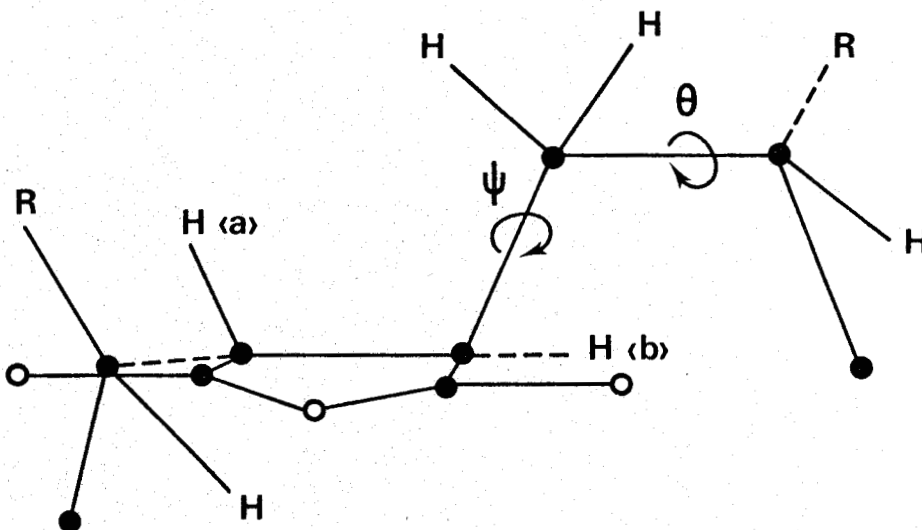


Figure 24. Différents environnements possibles d'un motif anhydride.

Les protons portés par l'anhydride (protons de type 4) doivent résonner différemment suivant les deux positions a ou b. Le proton 4 a se situe toujours dans un même environnement, il présentera donc une seule fréquence de résonance. Par contre, les protons de type 4 b sont dans des environnements différents suivant les valeurs des angles de rotation ψ et θ des liaisons C_1C_2 et C_2C_3 . Ceux-ci peuvent prendre des valeurs telles que le groupement ester, soit ou non en interaction avec le proton 4 b. Dans ces conditions, ce proton doit résonner à 2 fréquences différentes. Les deux protons de type 4 devraient donc présenter trois fréquences de résonance différentes. La courbe a de la figure 25 représente le spectre expérimental, les courbes b et c le spectre décomposé. Nous obtenons deux résonances centrées à 3,37 et 3,69 ppm, d'intensités respectives 0,28 et 0,72 (en unités arbitraires). Du fait des intensités observées, un des protons de type b résonne à la même fréquence que le proton de type a. Les conformations pouvant conduire à un environnement voisin.

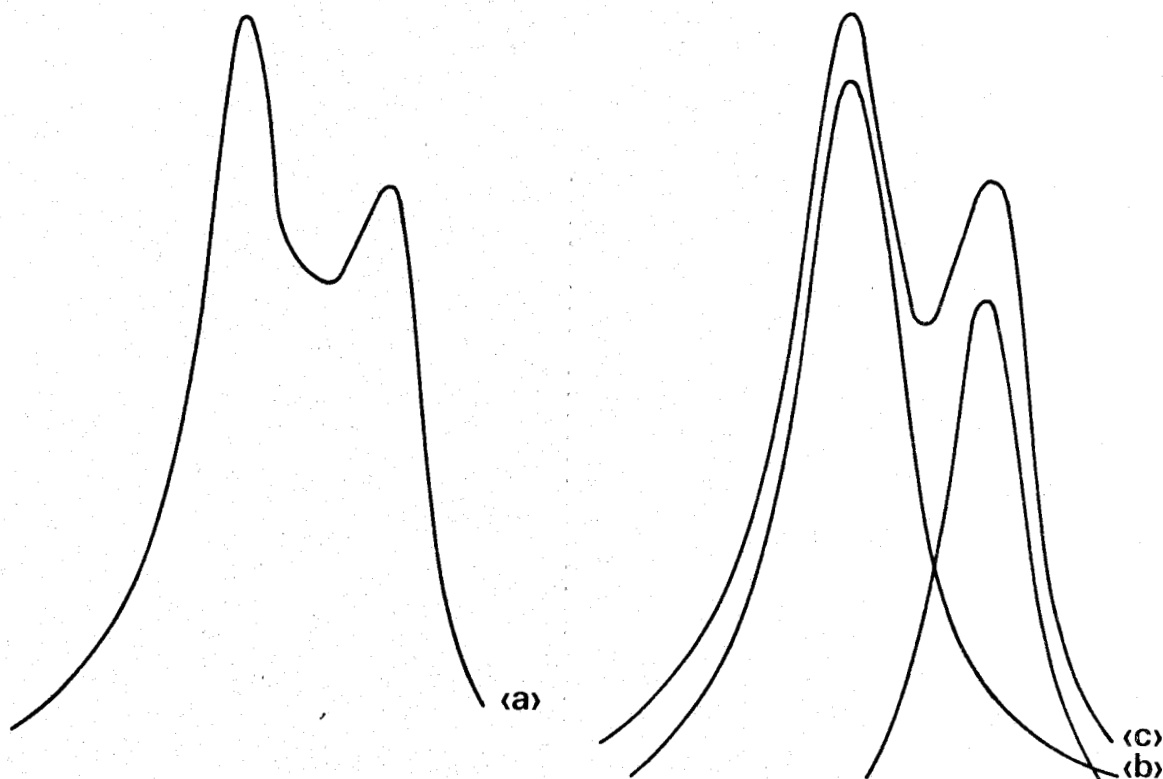


Figure 25. Spectre R.M.N. des protons 4.

(a) expérimental (b) décomposé (c) enveloppe calculée.

de celui du proton a correspondent aux cas où les angles ψ et θ ont des valeurs telles que le proton b se trouve en interaction avec le groupement acétate. Ces protons résonnent donc à 3,69 ppm, le proton de type b qui n'est pas en interaction avec le groupement ester résonne à 3,37 ppm. Nous pouvons dans ces conditions déterminer la probabilité P_m pour que deux groupements consécutifs anhydride maléique et ester apparaissent dans cet ordre dans une même configuration moyenne $P_m = 0,56$.

Les différents environnements possibles pour les protons portés par le motif acétate sont représentés par la figure 26. L'angle dièdre défini par les plans HC_1C_2 , RC_2C_1 est faible. Nous obtiendrons 2 conformations de base suivant la position du proton 2 par rapport au cycle anhydride, puis un ensemble de positions suivant les valeurs des angles ψ et θ . Les protons de type 1 ne présentent qu'une seule raie de résonance située à 2,14 ppm, ils ne semblent donc pas influencés par leur environnement.

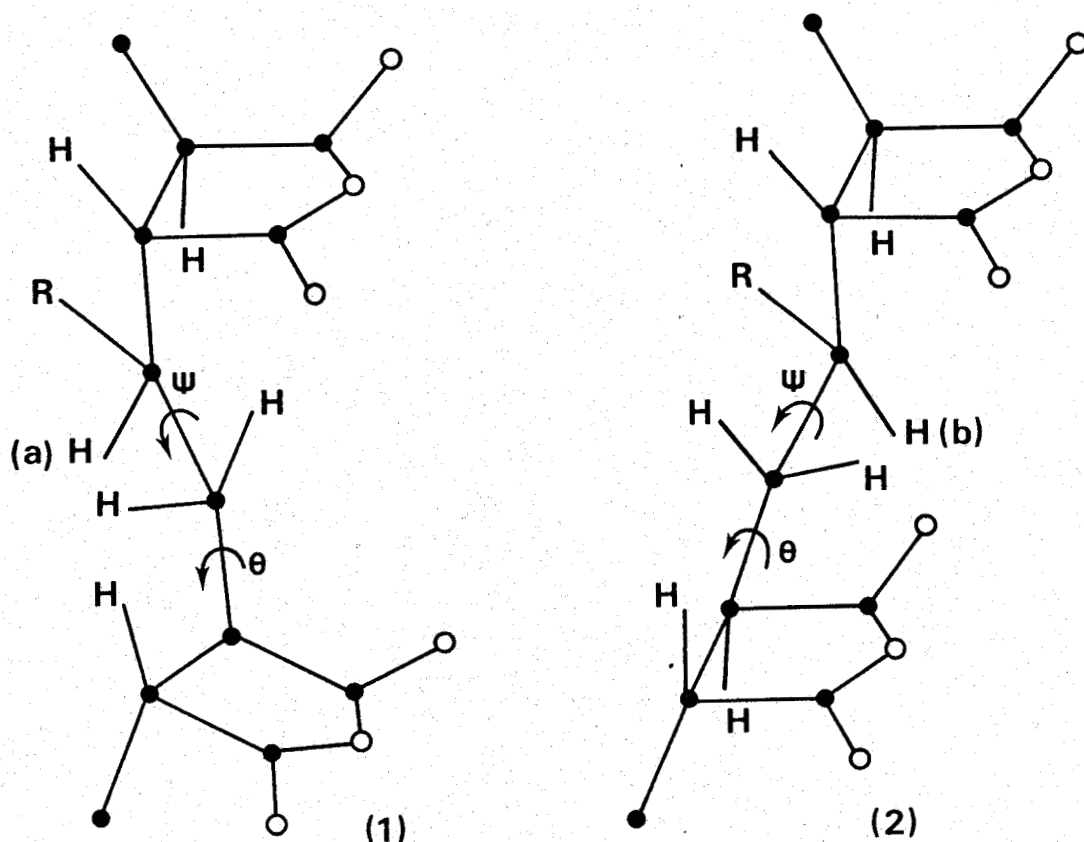


Figure 26. Différents environnements possibles d'un motif ester.

Les protons de type 3 présentent un massif complexe centré vers 2,5 ppm ; néanmoins, le recouvrement partiel de ce massif avec la raie due aux protons de type 1 ne permet pas son utilisation pour l'étude de la conformation de la chaîne. Les protons de type 2 présentent un massif complexe vers 5,7 ppm, et dont la décomposition en gaussienne mène à 3 raies centrées à 5,54, 5,66 et 5,78 ppm, d'intensités relatives 0,32, 0,46 et 0,22 en unités arbitraires, ce massif est représenté sur la figure 27.

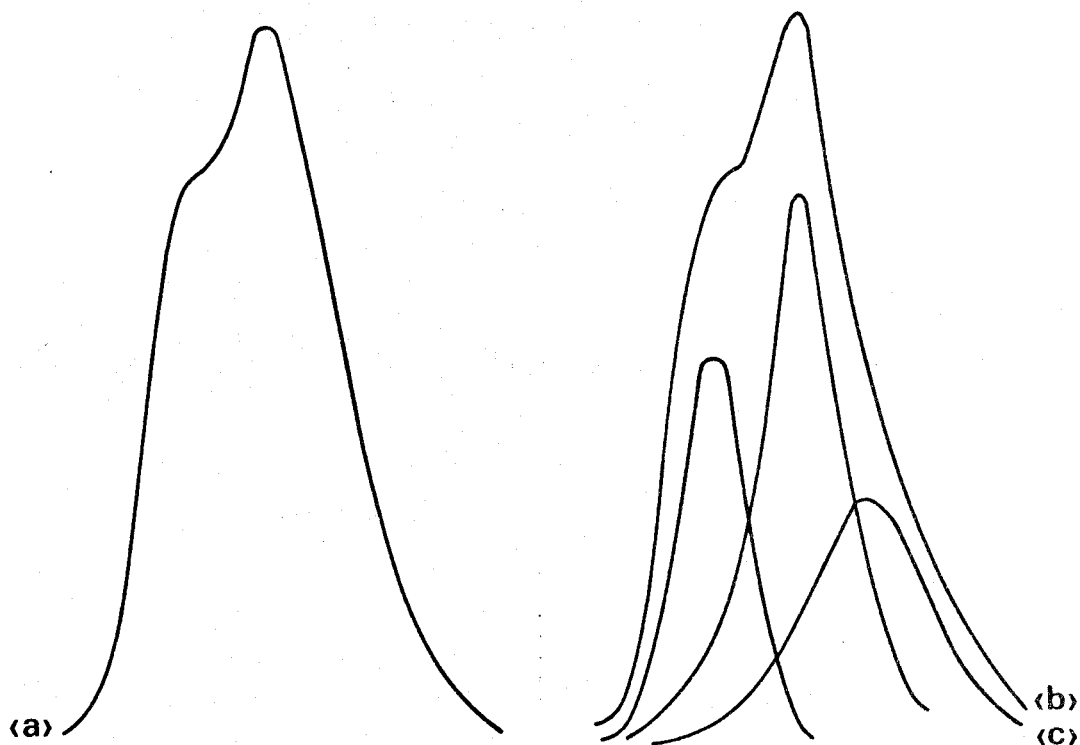


Figure 27. Massif de résonance des protons de type 2.

- (a) expérimental
- (b) décomposé
- (c) enveloppe calculée.

Suivant les valeurs de θ et ψ nous pouvons définir 4 géométries telles que les environnements du proton de type 2 soient différents. Le proton a peut être ou non en interaction avec le cycle anhydride suivant; nous obtiendrons ainsi deux positions a_1 et a_2 (figure 26-1). Le proton b quant à lui peut être en interaction avec un ou deux cycles anhydride ; nous

obtiendrons donc deux nouvelles positions b_1 et b_2 (figure 26-2). Le proton 2 devrait donc présenter quatre fréquences de résonance différentes, dans l'ordre des ppm croissants b_2, b_1, a_1, a_2 . Les conformations telles que 2 groupements adjacents anhydride et ester apparaissent dans une même conformation moyenne correspondent aux positions a_1 et b_1 . La proportion des géométries a_1 et b_1 par rapport à l'ensemble des conformations a été déterminée précédemment. Deux des conformations b_2, b_1, a_1, a_2 sont expérimentalement équivalentes. En faisant l'approximation que les deux conformations expérimentalement équivalentes sont contigües dans le classement précédent, on obtient deux séries de proportions relatives des différentes conformations que nous ne pouvons dissocier :

b_2	0,22	0,32
b_1	0,10	0,46
a_1	0,46	0,10
a_2	0,22	0,12

La figure 28 représente les spectres R M N des copolymères B et C, nous retrouvons pratiquement les mêmes spectres que dans le cas du copolymère A, avec une très légère différence pour les protons du type 2. Néanmoins la précision des mesures ne permet pas de différencier quantitativement les proportions des différentes séquences.

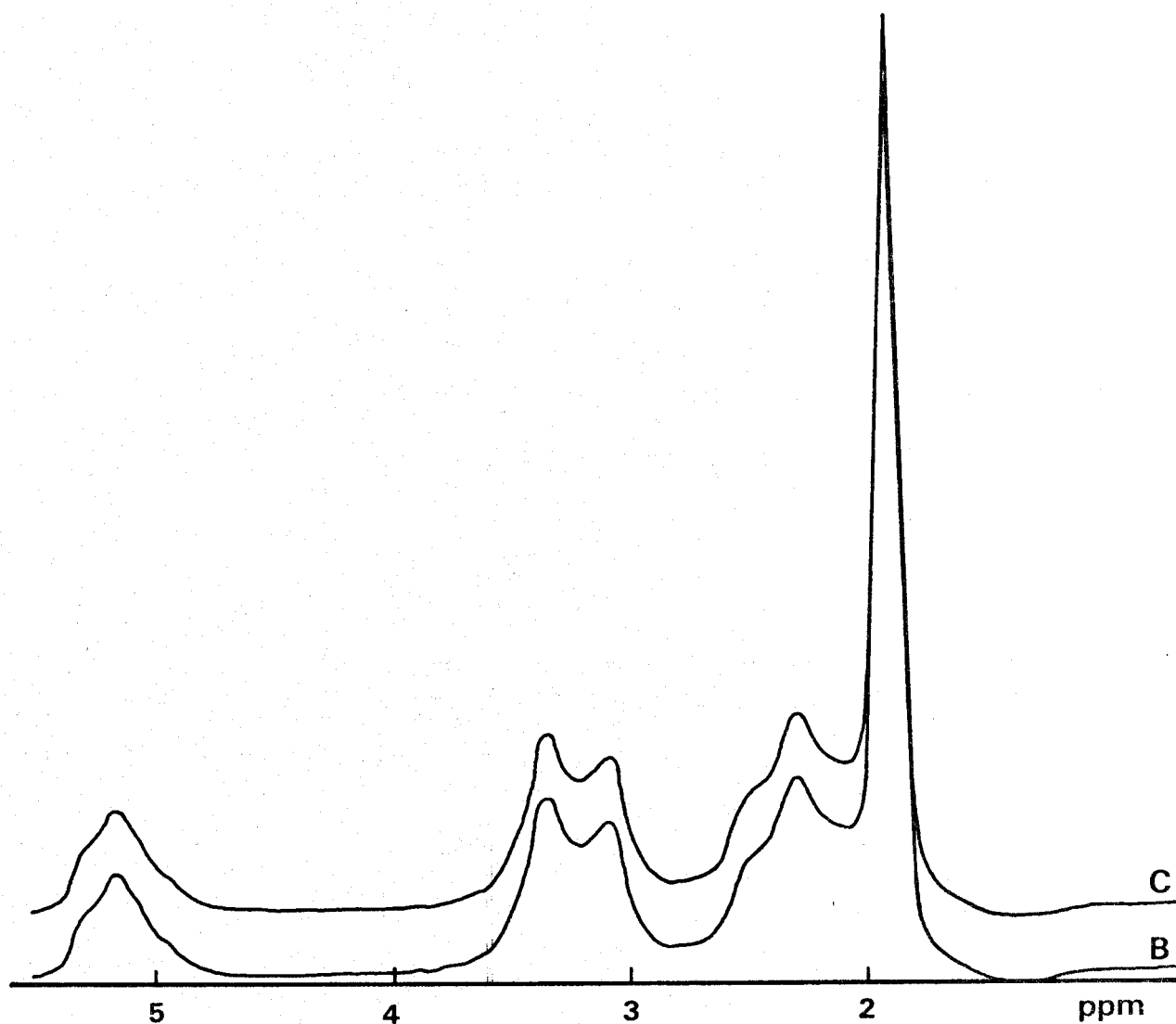


Figure 28. Spectres R M N du proton des copolymères B et C sous forme anhydride.

b - Etude du copolymère sous forme sel de sodium.

Nous avons pensé que les spectres de R.M.N. des différents copolymères sous forme sel de sodium pourraient nous donner des renseignements complémentaires quant à la connaissance de la conformation de la chaîne. Les solutions sont effectuées dans NaOD 1,3 N/D₂O. La figure 29 représente le spectre R M N du copolymère A dans ces conditions.

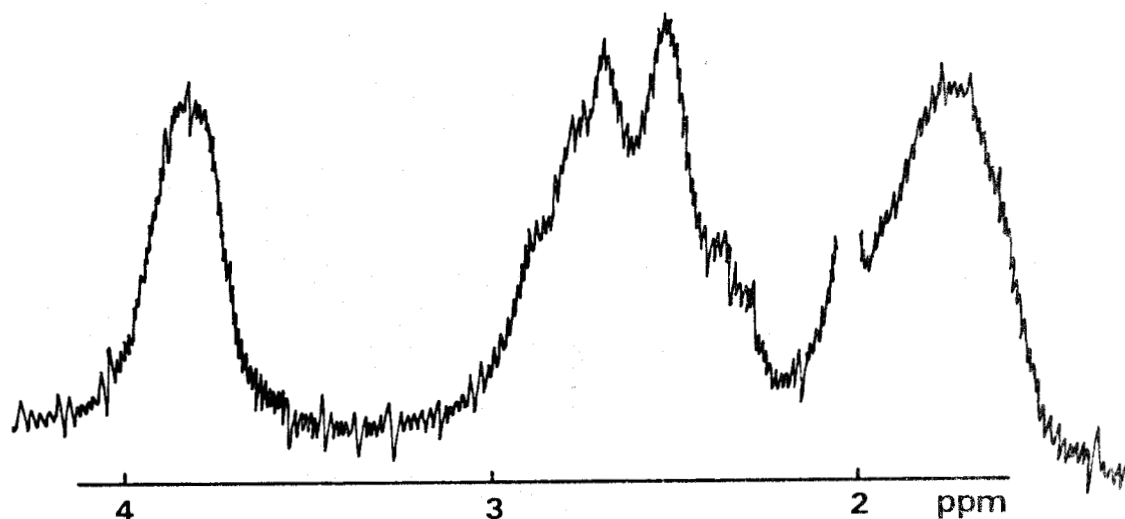


Figure 29. Spectre R.M.N. du copolymère A
sous forme sel de sodium.

Du fait de l'interférence des différentes résonances, le spectre obtenu est très complexe. Ces spectres n'ont donc pas été utilisés pour l'étude de la conformation de la chaîne des copolymères. Les spectres des composés A, B et C sont dans ces conditions tout à fait identiques.

c - Renseignements structuraux obtenus.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton nous a montré que la chaîne macromoléculaire ne présente aucune stéréorégularité particulière et ce contrairement aux travaux de CUBBON (64) sur les copolymères alternés styrène - anhydride maléique et propylène-anhydride maléique, mais en accord avec l'étude R M N détaillée de R. BACSKAI et coll. (65) sur le copolymère alterné anhydride maléique - isobutène. Les résultats que nous avons obtenus ne nous permettent pas d'établir une différence structurale entre les copolymères préparés en solution dans le benzène, dans l'acétone ou en masse.

V - CONCLUSION

DISCUSSION DU MECANISME DE LA COPOLYMERISATION

De manière générale, l'anhydride maléique se comporte comme un accepteur d'électron et il est susceptible de former des complexes à transfert de charge avec des composés donneurs d'électron. En particulier, ce monomère forme avec l'acétone (42) et le benzène (66, 42) un complexe associatif dont les constantes de formation sont respectivement 0,79 et 0,24. Si l'on forme un mélange ternaire solvant donneur d'électron, acétate de vinyle, anhydride maléique, la concentration en comonomère associé dépendra :

- du rapport des concentrations en comonomère
- de la concentration totale en comonomère
- du solvant
- de la température.

La figure 30 représente la concentration de l'espèce associée entre comonomère dans les conditions de concentration utilisées lors de l'étude cinétique mais à la température de 25°C (à des températures plus élevées les concentrations en espèces associées seront plus faibles, mais resteront dans les mêmes rapports).

La cinétique de copolymérisation en milieu benzénique vérifie la relation (23) :

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - A \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{T}$$

où K représente la constante apparente de complexation dans un solvant donné et A un rapport de constantes de propagation.

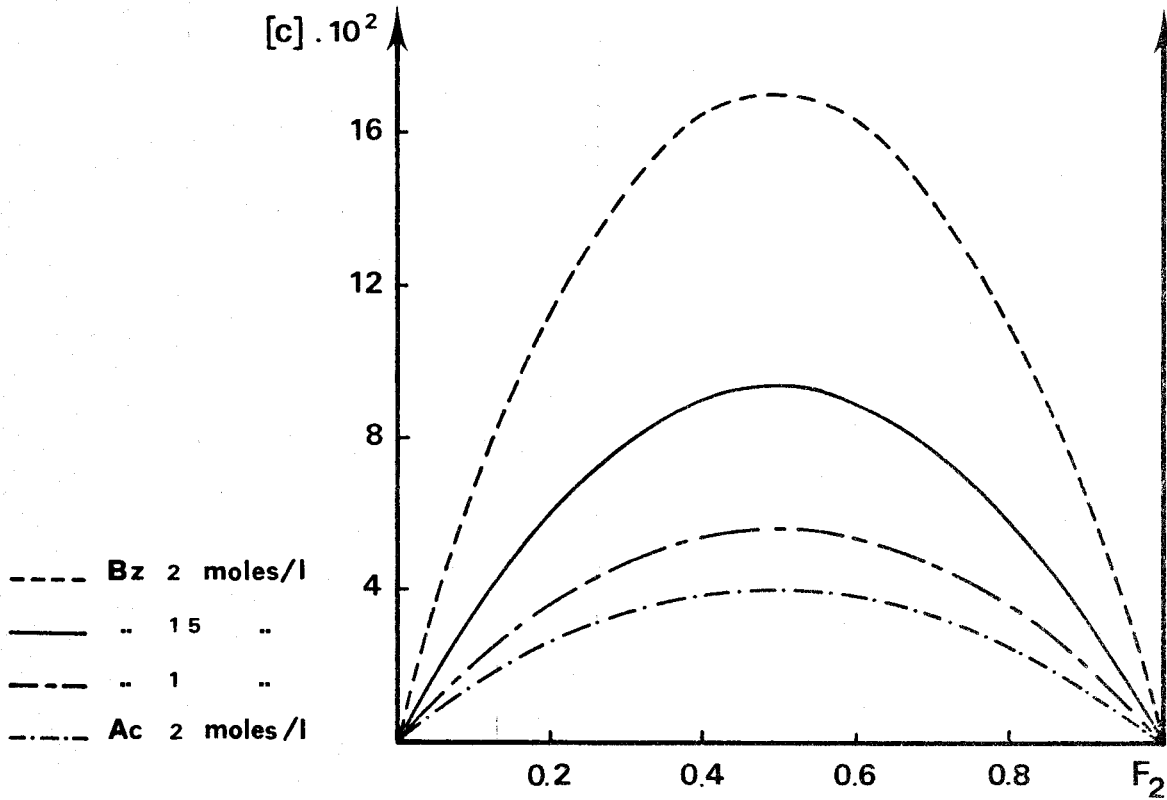


Figure 30. Concentration du complexe entre les comonomères.

En milieu acétone à 60°C et pour une concentration totale en comonomère de 2 moles par litre, nous observons un maximum de vitesse pour une fraction molaire en anhydride maléique égale à 0,2. Ce maximum est identique à celui observé en milieu benzénique à la même température mais pour une concentration totale en comonomère de 1 mole par litre. Ces deux systèmes présentant une même concentration en espèce associée, nous avons les relations :

$$K_1 = \frac{[C]}{F_2 (1-F_2) T_1^2} \qquad K_2 = \frac{[C]}{F_2 (1-F_2) T_2^2}$$

d'où :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{T_2^2}{T_1^2}$$

Le rapport A dépend donc du solvant utilisé. En effet, s'il n'en dépendait pas, nous devrions avoir la relation :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

L'écart entre les valeurs des vitesses de copolymérisation observées dans les deux milieux provient donc :

- d'une différence entre les valeurs des constantes de propagation et probablement de terminaison
- d'une différence de la valeur du facteur d'efficacité de l'amorceur (67, 18)

Les résultats cinétiques observés en milieu acétone et à la température de 70 degré Celsius s'expliquent en ne faisant intervenir que les monomères libres. Ceci est dû au fait que les réactions de complexation sont exothermiques : la concentration en espèce associée devient donc négligeable dans ce solvant à cette température.

Nous pouvons déduire, des résultats cinétiques obtenus en milieu benzénique à 60°C, la probabilité P telle qu'un macroradical terminé par une unité anhydride maléique additionne un complexe à transfert de charge en fonction des concentrations en comonomères. Cette probabilité est représentée sur la figure 31. Elle est identique pour les modèles proposés par SHIROTA et coll. (A) et par TSCHUCHIDA et coll. (20).

L'étude conformationnelle des différents copolymères par analyse thermogravimétrique a montré :

- que le nombre de conformations des enchaînements acétate de vinyle anhydride maléique est de quatre
- que la proportion relative de ces différentes conformations dépend du mode de synthèse des copolymères

- que l'ensemble de ces conformations est du type cosyndio.

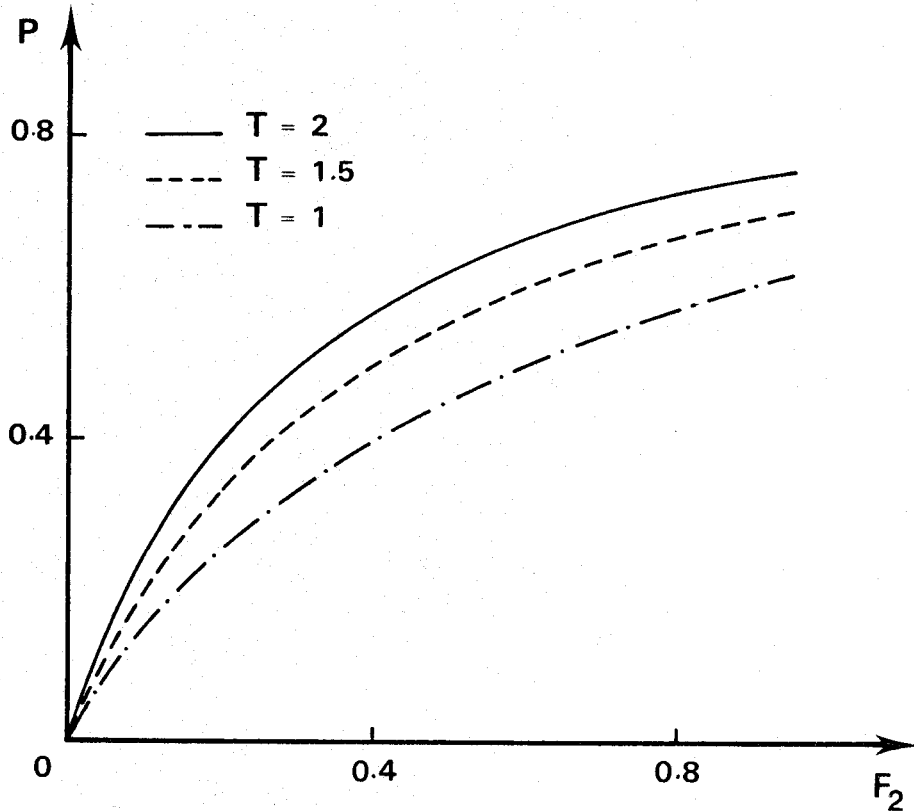
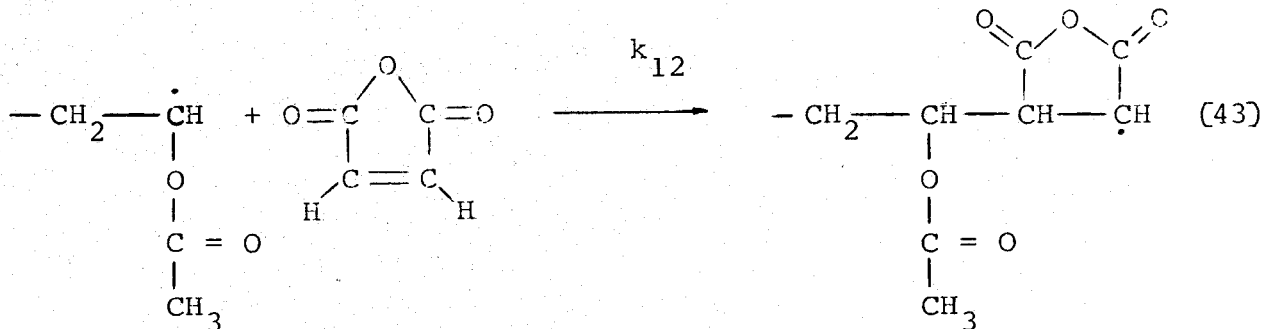
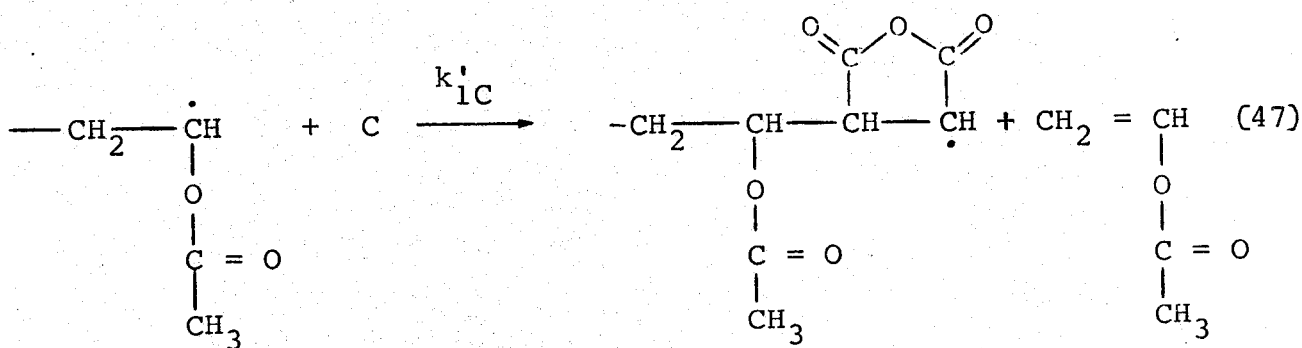
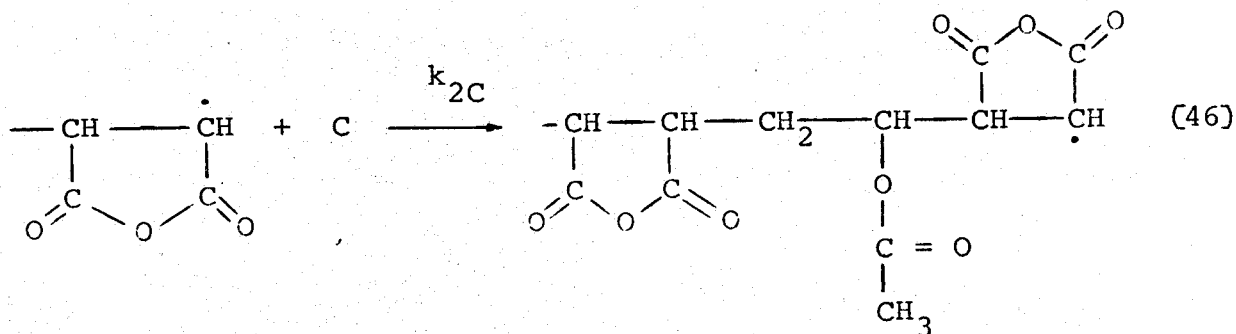
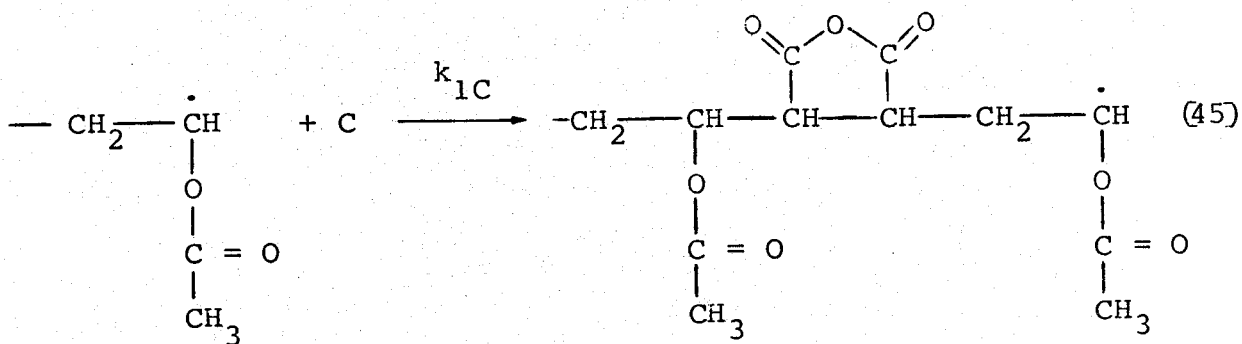
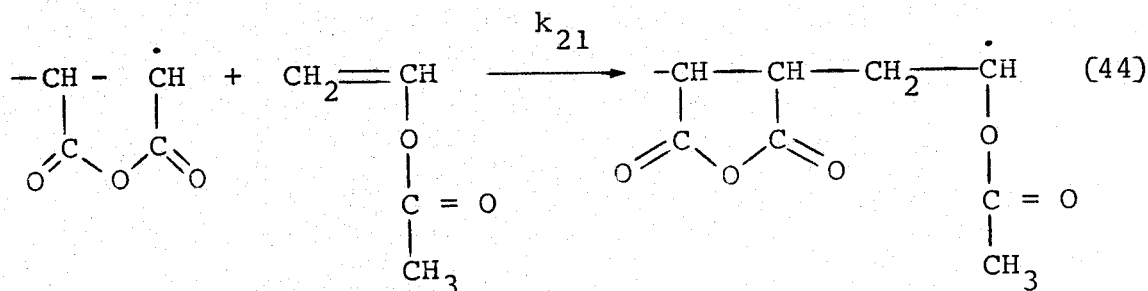


Figure 31. Variation de la probabilité P en fonction des concentrations en comonomère en milieu benzénique et à la température de 60°C.

Nous allons essayer de relier ces observations à la nature des réactions de propagation susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de la copolymérisation. Ces réactions sont au nombre de cinq :





Nous effectuerons les hypothèses suivantes :

- Un macroradical a la possibilité d'améliorer son énergie en modifiant sa géométrie avant d'additionner le monomère suivant.

- Lorsqu'un macroradical n additionne totalement une espèce associative, le radical intermédiaire n+1 n'a pas la possibilité de se réarranger avant d'additionner le deuxième comonomère du complexe. Cette deuxième addition doit être très rapide, du fait de la proximité des réactants et des interactions électroniques préexistantes.

Dans ces conditions, la conformation de l'enchaînement AV - AM créé par la réaction (46) serait donc unique et ne dépendrait que de la conformation du complexe associatif. Par contre, les enchaînements AV - AM issus des réactions (45) et (47) devraient présenter les mêmes conformations que ceux issus de la réaction (43). En effet, dans le cas de ces trois réactions, le macroradical initial a les mêmes possibilités de réarrangement.

Le copolymère A se dégrade principalement par la troisième étape (64,4 %). Nous associerons donc les enchaînements correspondants à la réaction (46). Néanmoins, la probabilité d'obtention de cette conformation par la réaction (43) n'est pas nulle, en effet la dégradation du copolymère B par cette étape est de 16,9 %.

En connaissant la probabilité P telle qu'un macroradical terminé par une unité anhydride maléique additionne une espèce associative et dans le cadre des hypothèses précédentes, nous pouvons, pour chacun des deux mécanismes proposés, calculer la proportion des conformations correspondant à la troisième étape de l'élimination.

Dans le cas du copolymère A nous obtenons :

- mécanisme de TSCHUCHIDA et coll. : 0,65
- mécanisme de SHIROTA et coll. : 0,65
- résultat expérimental : 0,644

Les mécanismes proposés rendent bien compte de la conformation des enchaînements acétate de vinyle - anhydride maléique, ce qui confirme :

- d'une part la validité des hypothèses émises

- d'autre part la présence des étapes (44) et (46) dans la réaction de copolymérisation.

L'étude conformationnelle par résonance magnétique nucléaire nous a montré que les triades AM - AV - AM et AV - AM - AV ne présentent aucune stéréorégularité particulière quel que soit le mode de synthèse des copolymères. La réaction (46) ne peut pas induire une conformation particulière des triades AM - AV - AM, en effet l'addition de la molécule d'acétate de vinyle du complexe associatif sur la chaîne en croissance s'effectue sans contrainte stérique particulière. Par contre, la réaction (45) devrait induire une stéréorégularité des triades AV - AM - AV; en effet, la diade AV-AM est cosyndio et la conformation de la diade AM-AV doit être induite par la conformation du complexe associatif.

La présence de la réaction (45) est donc incompatible avec les résultats expérimentaux.

Les réactions (43) et (44) décrivent la copolymérisation en absence du complexe associatif, elles seront également présentes dans le cas où l'on est en présence de complexe associatif.

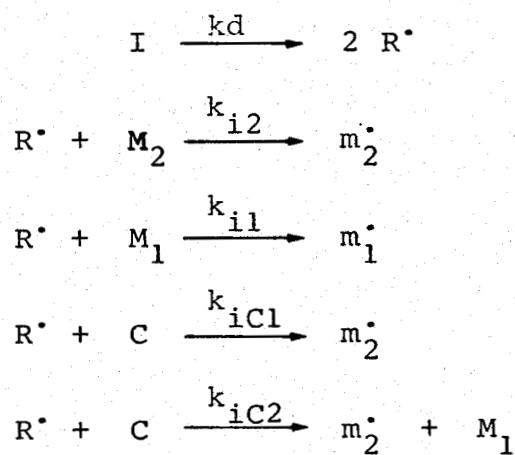
Nous n'avons aucune preuve expérimentale de la présence de la réaction (47). Néanmoins, la rencontre d'une chaîne en croissance terminée par un motif acétate de vinyle et d'un complexe associatif n'est pas nulle; la réaction (45) n'ayant pas lieu, la (47) est fortement probable. Si cette réaction s'explique par le fait que le radical créé est le plus stable, elle peut également s'expliquer par la conformation particulière du complexe associatif; l'éloignement des carbones C 5 et C 6 du site C 1 ne devant pas permettre l'addition de la molécule d'acétate de vinyle (figure 17).

Dans le cas de la réaction (46), nous avons d'abord passage de l'hybridation sp_2 à l'hybridation sp_3 du carbone C 1 ce qui crée une répulsion de la molécule d'anhydride

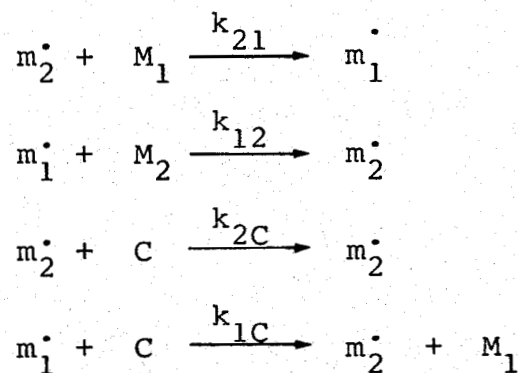
maléique, celle-ci pivotera autour de son centre de gravité (en s'éloignant) ce qui placera les atomes C 2 et C 6 dans une géométrie favorable à la réaction d'addition.

En extrapolant les réactions de propagation aux réactions d'amorçage, nous pouvons écrire les diverses étapes de la copolymérisation alternée du couple anhydride maléique acétate de vinyle.

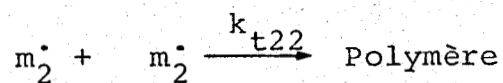
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :



Ce mécanisme vérifie :

- les résultats cinétiques :

. en milieu benzénique

$$R_p = \frac{1}{2} k_{21} [m_2^\bullet] [M_1] + \frac{1}{2} k_{12} [m_1^\bullet] [M_2] + k_{2C} [m_2^\bullet] [C] + \frac{1}{2} k_{1C} [m_1^\bullet] [C]$$

$$2 fkd[I] = 2 k_{t22} [m_2^\bullet]^2$$

$$k_{21} [m_2^\bullet] [M_1] = k_{12} [m_1^\bullet] [M_2] + k_{1C} [m_1^\bullet] [C]$$

d'où :

$$R_p = \left(\frac{fkd[I]}{k_{t22}} \right)^{1/2} (k_{21} [M_1] + k_{2C} K [M_1] [M_2])$$

et

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{2 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T}$$

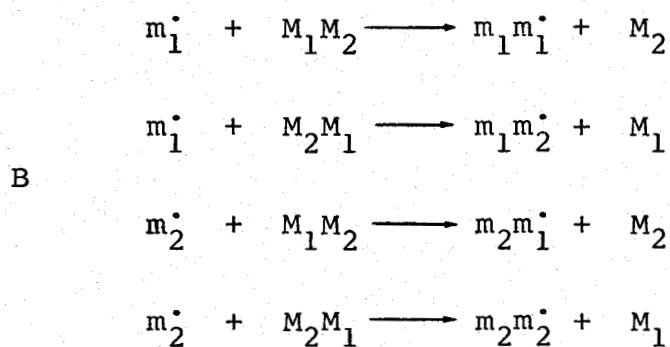
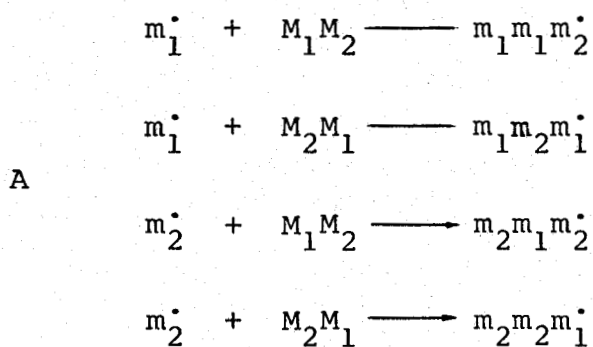
. en milieu acétone

$$R_p = \left(\frac{fkd[I]}{k_{t22}} \right)^{1/2} (k_{21} (1-F_2)^T)$$

- la conformation des enchaînements AV - AM ; en effet, la probabilité telle qu'un macroradical terminé par un motif anhydride additionne un complexe associatif est identique à celle calculée théoriquement.

- la conformation des triades AM - AV - AM et AV - AM - AV.

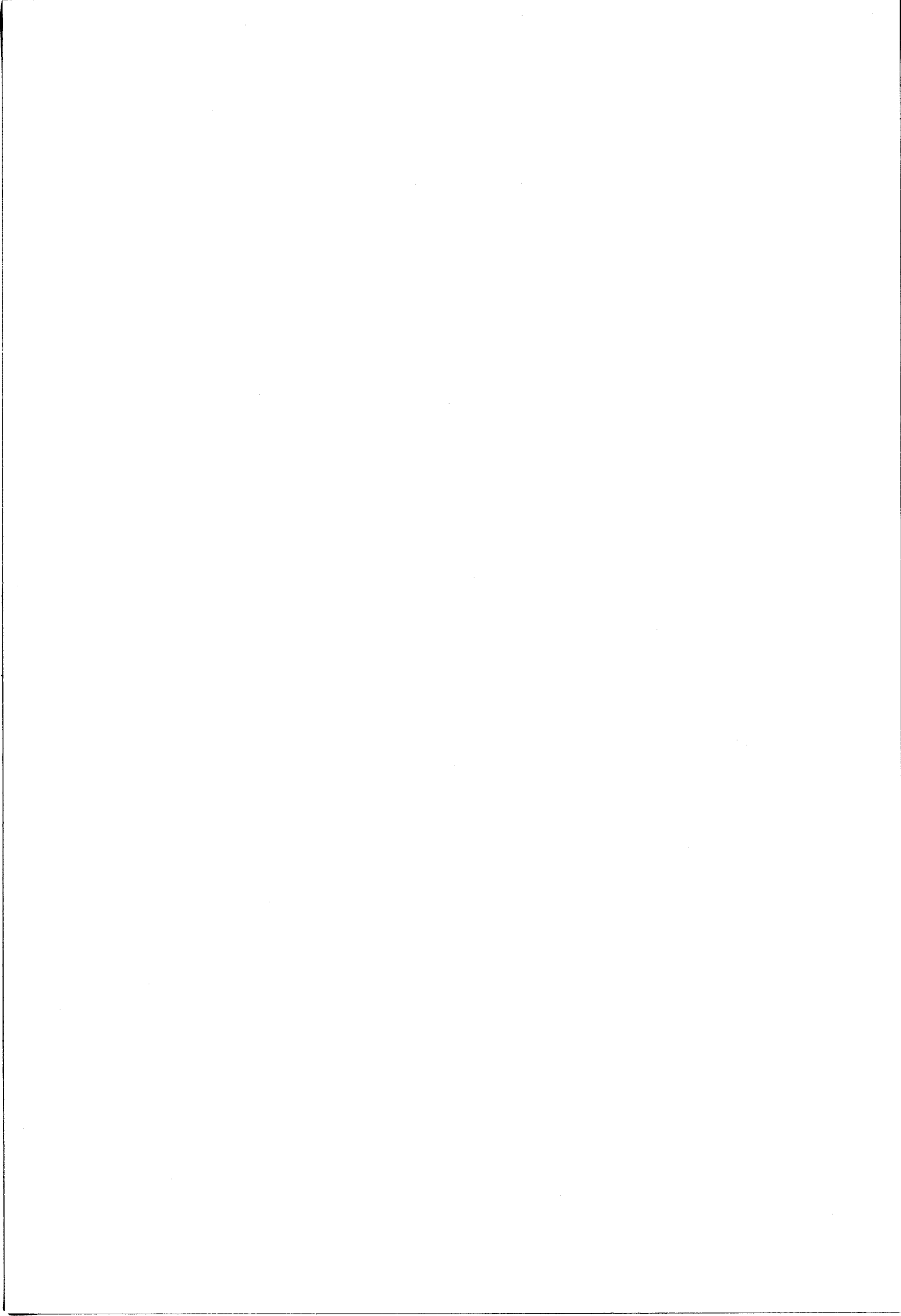
En général, un complexe associatif entre comonomères pourra s'additionner sur une chaîne en croissance suivant huit réactions :



Nous aurons participation des réactions de type A ou B suivant la géométrie de l'association M_1M_2 .

Les dernières diades M_1M_2 ou M_2M_1 des séquences $m_1m_1m_2^\cdot$, $m_1m_2m_1^\cdot$, $m_2m_1m_2^\cdot$, $m_2m_2m_1^\cdot$ créées par les réactions de type A auront une conformation particulière, les deux radicaux intermédiaires n'ayant pas la possibilité de se réarranger avant l'addition du comonomère appartenant à l'association intermoléculaire.

Par contre, le complexe associatif entre comonomère, n'induit aucune stéréorégularité globale de la chaîne macromoléculaire.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.C. PRICE, T. ALFREY.
(1946) J. Polymer. Sci., 1 83
- (2) C. WALLING, E.R. BRIGGS, K.B. WOLFSTIRN, F.R. MAYO.
(1948) J. Am. Chem. Soc., 70 1537-1542.
- (3) V.B. GOBULEV, V.P. ZUBOV, G.S. GEORGIEV, I.L. STOYA-CHENKO.
(1973) J. Polymer. Sci. Polym. Chem., 11 2463-2487.
- (4) H. NOMORI, S. IKEDA, S. KAMBARA, M. HATANO.
(1967) 16 th. Symposium of the Polymer Society of Japan
FUKUOKA, 1B05.
- (5) H. NOMORI, M. HATANO, S. KAMBARA.
(1966) J. Polym. Sci. Part B, 4 261.
- (6) T. KOKUBO, S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA.
(1968) Macromolecules, 6 482-488.
- (7) M.L. HALLENSLEBEN, I. LUMME.
(1971) Makrom. Chem., 144 267-281.
- (8) M.L. HALLENSLEBEN.
(1971) Makrom. Chem., 144 267-281.
- (9) A. CARDON, E.J. GOETHALS.
(1971) J. macromol. Sci. Chem., A 5 (6) 1021-1029.
- (10) J.M. SOLICH, Z. JEDLINSKI.
(1973) J. polym. Sci. Symposium, 42 411-418.
- (11) T. KOKUBO, S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA.
(1969) Makrom. Chem., 123 256-264.
- (12) P.S. SHANTAROVICH, L.N. SOSNOVSKAYA.
(1970) Izvest. Akad. Nauk. SSSR. S. Khimi, 2 358-362.
- (13) J.A. SEINER, M. LITT.
(1971) Macromolecules, 4 308-311.
- (14) M. LITT.
(1971) Macromolecules, 4 312-313.

- (15) W.G. BARB.
(1952) Proc. Roy. Soc., A 212, 66 177-192.
- (16) M. LITT, J.A. SEINER.
(1971) Macromolecules, 4 316-318.
- (17) Y. SHIROTA, M. YOSHIMURA, A. MATSUMOTO, H. MIKAWA.
(1974) Macromolecules, 7 4-11.
- (18) M. YOSHIMURA, T. NOGAMI, M. YOKOYAMA, H. MIKAWA,
Y. SHIROTA.
(1976) Macromolécules, 9 211-213.
- (19) B. TURCSANYL, F. TUDÖS, J. LADIK.
(1970) Eur. Polym. J., 6 1321-1329.
- (20) E. TSUCHIDA, T. TOMONO.
(1971) Makrom. Chem., 141 265-298.
- (21) M.C. DEWILDE, G. SMETS.
(1950) J. Polym. Sci., 5 253-258.
- (22) C. CAZE.
(1973) Thèse 3ème cycle, LILLE.
- (23) H.A. BENESSI, J.H. HILDEBRAND.
(1949) J. Am. Chem. Soc., 71 2703-2707.
- (24) R.S. MULLIKEN.
(1950) J. Am. Chem. Soc., 72 600-608.
- (25) D. BAUD.
(1972) Thèse 3ème cycle, GRENOBLE.
- (26) R. ARNAUD.
(1975) Thèse, GRENOBLE.
- (27) J.B. NAGY, O.B. NAGY, A. BRUYLANTS.
(1974) J. Phys. Chem., 78 980-983.
- (28) R.S. MULLIKEN.
(1964) J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol., 61 20-38.
- (29) D.B. CHESNUT, R.W. MOSELEY.
(1969) Theoret. Chim. Acta, 13 230-248.
- (30) T. OHTA, K. KURODA, T.L. KUNII.
(1970) Theoret. Chim. Acta, 19 167-178.

- (31) R.L. FLURRY Jr.
(1971) Theoret. Chim. Acta, 23 1-11.
- (32) O. MO, M.Y. YANEZ, J.I. FERNANDEZ-ALONSO.
(1975) J. Phys. Chem., 79 137-142.
- (33) M.W. HANNA, A.L. ASHBAUGH.
(1964) J. Phys. Chem., 68 811-816.
- (34) M.W. HANNA, D.G. ROSE,
(1972) J. Am. Chem. Soc., 94 2601-2605.
- (35) E.H. LANE, S.D. CHRISTIAN, J.D. CHILDS.
(1974) J. Am. Chem. Soc., 96 38-43.
- (36) R. FOSTER.
(1969) "Organic Charge Transfer Complexes" Academic Presse,
New York and London.
- (37) L.E. ORGEL, R.S. MULLIKEN.
(1957) J. Am. Chem. Soc., 79 4839-4846.
- (38) CARTER, MURELL, ROSCH.
(1965) J. Chem. Soc., 2048-2053.
- (39) MERREFIELD, W.D. PHILLIPS.
(1958) J. Am. Chem. Soc., 80 2779-2782.
- (40) J.M. CORKILL, R. FOSTER, L. HAMMICK.
(1955) J. Chem. Soc., 2 1202-1205.
- (41) TAMRES.
(1961) J. Phys. Chem., 65 654.
- (42) C. CAZE, C. LOUCHEUX.
(1973) J. Macromol. Sci. A 7 991-1005.
- (43) W.B. PERSON.
(1965) J. Am. Chem. Soc., 87 167-170.
- (44) D.A. DERANLEAU.
(1969) J. Am. Chem. Soc., 91 4044-4049.
- (45) R.J. BISHOP, L.E. SUTTON.
(1964) J. chem. Soc., 5 6100-6106.
- (46) H.M. ROSENBERG, E.C. EIMUTIS.
(1966) J. Phys. Chem. 70 3494-3497.

- (47) C.C.J. ROOTHAAN.
(1951) Rev. Mod. Phys., 23 69
- (48) F.L. PILAR.
(1968) Elementary quantum chemistry, Mc Graw Hill.
- (49) R.K. NESBET.
(1955) Proc. Roy. Soc. A230 312-322.
- (50) J.C.A. BOYENS, F.H. HERBSTEIN.
(1965) J. Phys. Chem., 69 2160-2176.
- (51) E.M. GAYDOU.
(1972) J. Chem. Phys. Phys. Chim. Biol., 69 1733-1739.
- (52) S.N. NOVIKOV, L.I. DANILINA, A.N. PRAVEDNIKOV.
(1970) Vysokomol. soyed, A 12 (8) 1751-1755.
- (53) G.J. MARTIN, M.L. MARTIN, S. ODIOT.
(1975) Organic Magnetic Resonance, 7 2-17.
- (54) T. TOKUHIRO, G. FRAENKEL.
(1969) J. Am. Chem. Soc., 91 5005-5013.
- (55) H. SPIESECKE, W.G. SCHNEIDER.
(1961) Tetrahedron Letters, 468.
- (56) R. SCHMOLKE, H. HERMA, V. GROBE.
(1965) Faserforsch. u. Textiltechn, 16 589-597.
- (57) Polymer conformation and configuration.
(1969) F.A. BOVEY, Academic Press New York.
- (58) V.D. MOCHEL.
(1972) J. Macromol. Sci., C 8 (2), 289-347.
- (59) C. PICHOT.
(1976) Thèse, LYON.
- (60) J. GUILLOT.
(1968) Ann. Chim., 3 441-456.
- (61) R.J. CONLEY.
(1970) Thermal stability of polymers New York, 1 264.
- (62) S. MATSUI, H. AIDA.
(1969) Chem. high. Polym. Jap., 26 10-16.

- (63) Monographies de chimie organique IX.
(1974) Masson Paris, 129-133.
- (64) R.C.P. CUBBON.
(1965) J. Polym. Sci., C, 16 387-392.
- (65) R. BACSKAI, L.P. LINDEMAN, D.L. RABENSTEIN.
(1972) J. Polym. Sci., A 1 (10)1297-1310.
- (66) E. TSUCHIDA, T. TOMONO, H. SANO.
(1972) Makrom. Chem., 151 245-264.
- (67) J.C. BEVINGTON.
(1955) Trans. Faraday Soc., 51 1392.
- (68) L.M. ARNETT, J.M. PETERSON.
(1952) J. Am. Chem. Soc., 74 2031-2033.
- (69) CURV (adapt. RESOLV 9, D.D. TUNNICLIFF)
RUSCH P.F., J. LUNDEEN, DE BETTIGNIES.
- (70) D. PERAHIA, A. PULLMAN.
(1973) Chem. Phys. Letters., 19 73.
- (71) J.P. DAUDEY, P. CLAVERIE, J.P. MALRIEU.
(1974) Int. J. Quant. Chem., 8 1-29.

(193) Monographs de chimie organique IX.
(1934) Masson Paris, 129-132.

(194) R. P. CURSON.
(1905) J. Polym. Sci., 4, 187-192.

(195) R. SACERAT, L. P. LINDBERG, D. L. RABENSTEIN.
(1931) J. Polym. Sci., A 1, 1313-1317.

(196) E. ESCOBAR, T. TOROYO, E. SANDO.
(1957) Annon. Chem., 151, 143-144.

(197) G. C. DEVLIN.
(1957) Trans. Faraday Soc., 51, 1392.

(198) J. M. ARNETT, G. M. PETERSON.
(1952) J. Am. Chem. Soc., 74, 1021-1021.

(199) CURV (adap. BERRY & D. O. FOWLER).
HUGH D. J., J. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE.

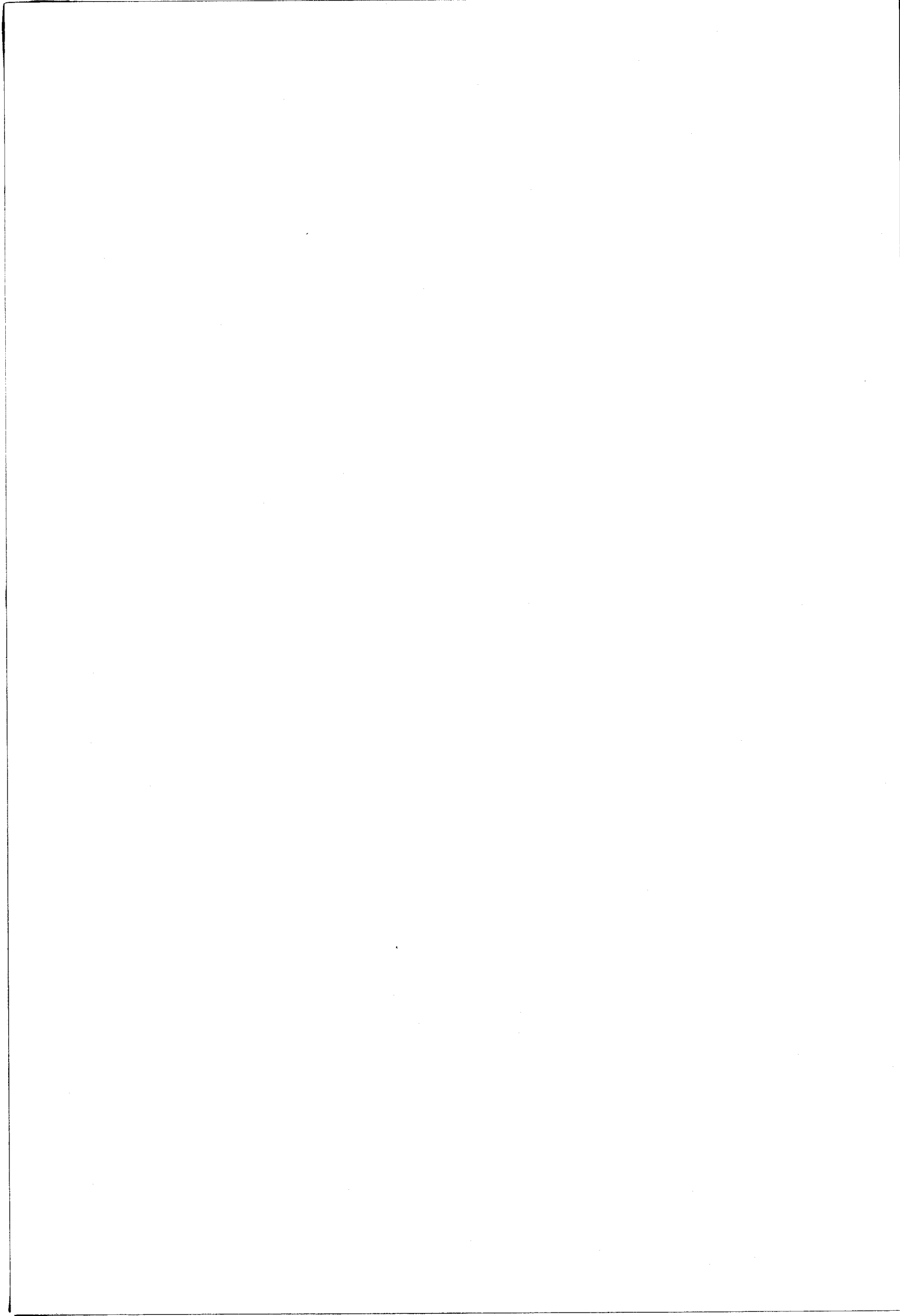
(200) E. FERRELL, A. POLLANA.
(1972) Chem. Ind. (London), 19, 14.

(201) J. T. DABNEY, P. CLAVERT, J. H. MILLER.
(1974) Int. J. Quant. Chem., 8, 1-10.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA COPOLYMERISATION DU COUPLE

METHACRYLATE DE METHYLE ANHYDRIDE MALEIQUE



I - INTRODUCTION

II - RAPPELS THEORIQUES EN COPOLYMERISATION RADICALAIRE

1 - Modèle terminal

A - Généralités

B - Détermination des paramètres de copolymérisation

a - Méthodes par approximation

α) méthode de YOUNG

β) méthode de JAACKS

γ) conclusions

b - Méthodes par intégration

α) méthode de MEYER

β) méthode de MAYO et LEWIS

γ) méthode de WALLING et BRIGGS

δ) conclusions

c - Méthodes par ajustement de courbes

d - Méthodes par linéarisation

α) méthode de FINEMANN et ROSS

β) méthode de MAYO et LEWIS

γ) méthode de TOSI

δ) méthode de YEZRIELEV

ε) méthode de TUDÖS

ζ) conclusions

e - Conclusions

C - Conclusions

2 - Modèles pénultième et antépénultième

3 - Modèle faisant intervenir un complexe à transfert de charge

4 - Modèle des radicaux chauds

5 - Modèle polymérisation - dépolymérisation

III - DETERMINATION DES PARAMETRES DE COPOLYMERISATION
DU COUPLE MMA - AM.

- A - Techniques expérimentales
- B - Copolymérisation en solution dans le benzène à 60°C
- C - Copolymérisation en solution dans le benzène à 75°C
- D - Copolymérisation en masse à 60°C
- E - Conclusions

IV - ETUDE DE LA STRUCTURE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

- A - Introduction
- B - Etude par résonance magnétique nucléaire du proton
 - a - Etude à 60 MHz
 - α) protons α CH₃
 - β) protons CH₃ ester
 - γ) conclusions
 - b - Etude à 250 MHz
 - α) protons α CH₃
 - β) protons CH₃ ester
 - γ) conclusions
 - c - Conclusions
- C - Etude par spectrophotométrie infra rouge
- D - Conclusions

V - ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYMERISATION

VI - CONCLUSIONS : DISCUSSION DU MECANISME DE LA
COPOLYMERISATION.

I - INTRODUCTION

La copolymérisation statistique de monomères vinyliques a fait l'objet de très nombreux travaux. Les couples de monomères sont généralement caractérisés par leurs paramètres de copolymérisation ; ces paramètres permettent de calculer la composition d'un copolymère en fonction de la composition du mélange réactionnel. Pour les déterminer il faut appliquer, au couple de monomères étudié, un schéma réactionnel standard qui ne présume pas, a priori, du mécanisme réel de la copolymérisation. Ces paramètres n'auront donc qu'un caractère prévisionnel.

La détermination des réactions élémentaires intervenant dans la copolymérisation ne peut s'effectuer que par une analyse fine des courbes de composition et par une connaissance de données expérimentales telles que la microstructure des copolymères, la cinétique de la réaction, l'existence d'associations intermoléculaires.

Nous nous sommes intéressé à la copolymérisation du couple méthacrylate de méthyle - anhydride maléique en solution dans le benzène et en absence de solvant. Les paramètres de copolymérisation de ce couple sont connus, mais l'apport de données expérimentales nouvelles nous a permis de préciser la nature des réactions intervenant dans la copolymérisation.

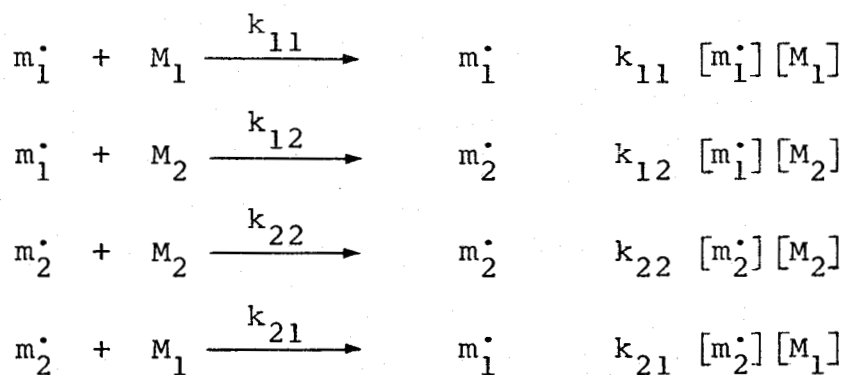


II - RAPPELS THEORIQUES EN COPOLYMERISATION RADICALAIRE

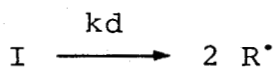
1 - MODELE TERMINAL

A - Généralités

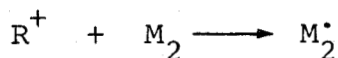
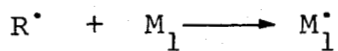
Le schéma classique de la copolymérisation radicalaire est basé sur l'hypothèse que la réactivité d'un radical ne dépend (vis-à-vis de chacun des monomères) que de la nature de son unité terminale (modèle terminal) ce qui nous donne quatre réactions de propagation possibles.



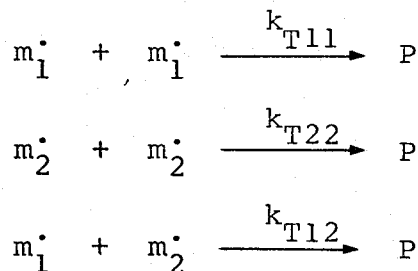
L'amorçage de la réaction s'effectue généralement par la décomposition thermique d'un peroxyde ou d'un composé azoïque :



les radicaux ainsi créés réagissant sur les monomères pour amorcer une copolymérisation en chaîne :



Trois réactions de terminaison sont envisageables :



Diverses réactions de transfert sont possibles :

- sur le solvant
- sur le monomère
- sur le polymère

En appliquant le principe de l'état stationnaire aux différents radicaux et en négligeant la consommation des monomères par les réactions d'amorçage et de transfert, LEWIS et MAYO (1) d'une part, ALFREY et GOLDFINGER (2) d'autre part ont établi l'équation reliant la composition du copolymère à un instant donné à celle du mélange des monomères :

$$n = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad [1]$$

n : composition du copolymère formé à l'instant t, $[M_1]$ et $[M_2]$ représentent les concentrations en comonomères au même instant,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad ; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Si l'on arrête la réaction de copolymérisation à un faible taux de conversion, on peut écrire :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \cdot \frac{r_1 [M_1]_0 + [M_2]_0}{r_2 [M_2]_0 + [M_1]_0} \quad [2]$$

où $\frac{m_1}{m_2}$ représente la composition du copolymère formé

$[M_1]_0$ et $[M_2]_0$ les concentrations initiales des comonomères.

Les notations suivantes sont généralement employées :

$$F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \qquad f = \frac{m_1}{m_2}$$

F_i : fraction molaire (rapportée aux seuls comonomères) du comonomère i dans le mélange initial

f_i : fraction molaire du comonomère i dans le copolymère

Différentes méthodes ont été proposées pour déterminer les paramètres de copolymérisation r_1 et r_2 . Ces méthodes peuvent se classer en quatre catégories ; les méthodes par approximation, par intégration, par ajustement de courbe, par linéarisation.

B - Détermination des paramètres de copolymérisation

a - Méthodes par approximation

α) Méthode de YOUNG (3)

A faible concentration de M_2 , la composition du copolymère dépend uniquement de r_1 :

$$r_1 = \frac{F_2}{f_2}$$

la détermination de r_2 est effectuée à faible concentration de M_1 .

β) Méthode de JAACKS (4-5)

L'équation [1] est mise sous la forme :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1] / [M_2] + 1}{r_2 [M_2] / [M_1] + 1} \quad [3] \text{ si les condi-}$$

tions expérimentales sont telles que : $[M_1] \gg [M_2]$ on a :

$$[M_1]/[M_2] \gg 1 \text{ et } [M_2]/[M_1] \ll 1$$

l'équation [3] devient :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad [4]$$

en intégrant la relation [4] on obtient :

$$\ln \frac{[M_1]_t}{[M_1]_0} = r_1 \ln \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0} \quad [5]$$

où $[M_1]_t$ et $[M_2]_t$ représentent les concentrations de M_1 et de M_2 au temps t .

En traçant $\ln \frac{[M_1]_t}{[M_1]_0} = f(\ln \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0})$ on obtient une

droite de pente r_1 . r_2 est déterminé en opérant dans des conditions telles que $[M_2] \gg [M_1]$.

γ) Conclusions.

Ces méthodes sont employées pour une détermination rapide et approximative des paramètres de copolymérisation.

b - Méthodes par intégration

α) Méthode de MEYER (6-7-8)

La méthode de MEYER est basée sur l'intégration de l'équation [7] due à SKEIST (9) :

on a :
$$F_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = \frac{[M_1]}{T} \quad \text{d'où :}$$

$$\frac{d F_1}{d T} = \frac{1}{T} (f_1 - F_1) \quad [6]$$

d'où :

$$\text{Ln } \frac{T}{T_0} = \int_{f_{1,0}}^{F_1} \frac{1}{f_1 - F_1} d F_1 \quad [7]$$

L'équation [2] peut se mettre sous la forme :

$$f_2 = \frac{r_2 F_2^2 + F_1 F_2}{r_1 F_1^2 + 2 F_1 F_2 + r_2 F_2^2} \quad [8]$$

en combinant les relations [7] et [8] on obtient :

$$\text{Ln } \frac{T}{T_0} = \frac{1}{2-r_1-r_2} \int_{F_{1,0}}^{F_1} \frac{(r_1+r_2-2)F_1^2 + 2(1-r_2)F_1 + r_2}{F_1(F_1-1)(F_1 - \frac{1-r_2}{2-r_2-r_1})} dF_1 \quad [9]$$

dont l'intégration conduit à :

$$\frac{T}{T_0} = \left[\frac{F_1}{F_{1,0}} \right]^{\alpha} \left[\frac{F_2}{F_{2,0}} \right]^{\beta} \left[\frac{F_{1,0} - \delta}{F_1 - \delta} \right]^{\gamma} \quad [10]$$

$$\text{où } \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

Les paramètres r_1 et r_2 sont déterminés à partir des résultats expérimentaux composition - conversion (6, 7, 8, 10). Il est également possible de les déterminer par une procédure des moindres carrés (11) appliquée à la relation [10].

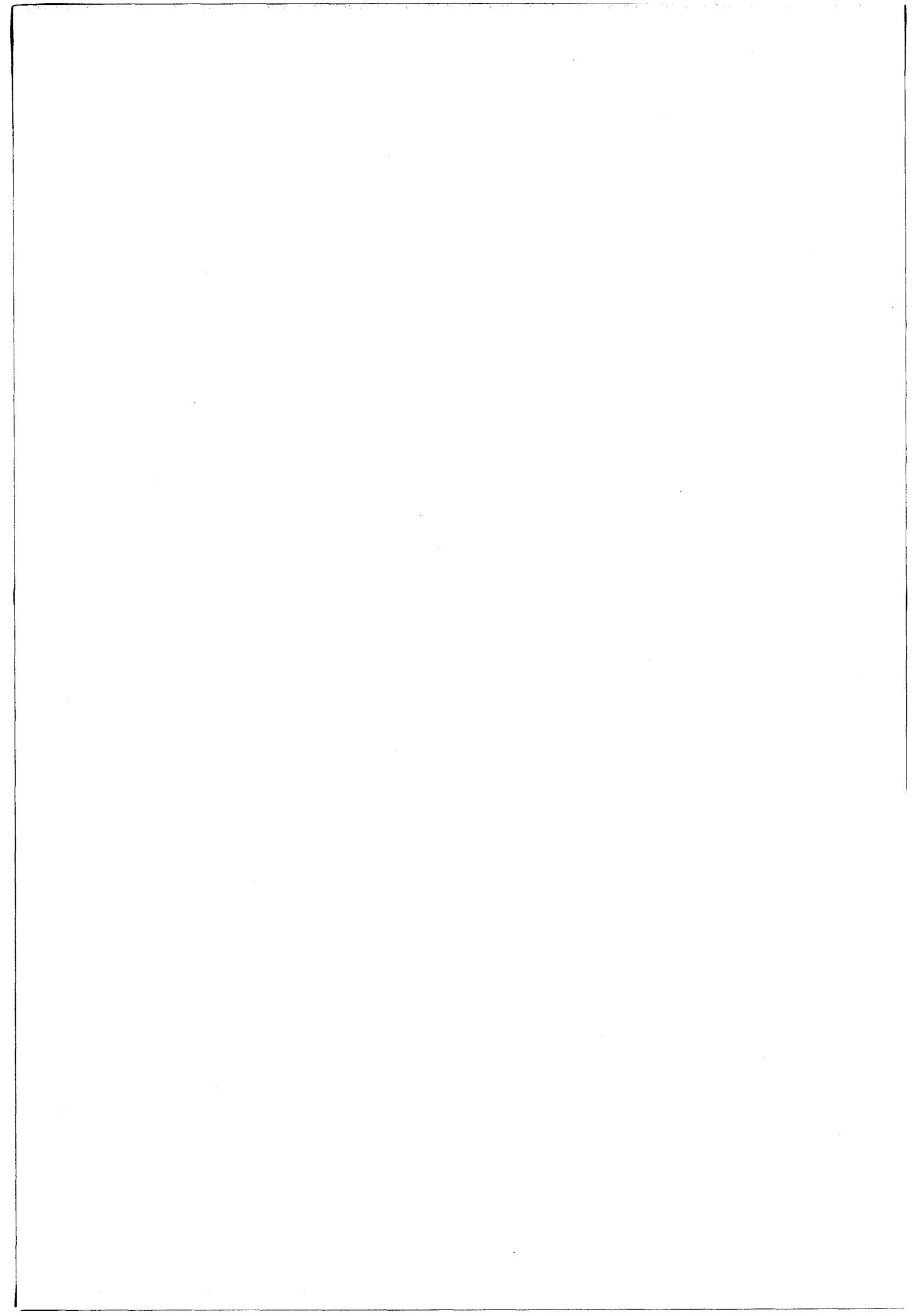
b) Méthode de MAYO et LEWIS (12)

L'équation [1] est intégrée on obtient :

$$r_2 = \frac{\ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]_t} - \frac{1}{p} \ln C}{\frac{[M_2]_0}{[M_2]_t} + \ln C} \quad [11]$$

$$\text{où } p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2} \quad \text{et} \quad C = \frac{[M_1]_t}{1 - p \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0}}$$

L'attribution à p de valeurs arbitraires permet de tracer le diagramme $r_1 = f(r_2)$. La variation des paramètres expérimentaux ($[M_1]$ et $[M_2]$) conduit à un faisceau de courbes convergeant théoriquement au point de coordonnées r_1, r_2 . En fait ces courbes sont pratiquement des droites tant que le taux de conversion ne dépasse pas 30 - 40 pour 100. Du fait des erreurs expérimentales, on n'obtient pas un point d'intersection mais plusieurs définissant une surface dans



technique des moindres carrés. La détermination des paramètres n'est plus dans ce cas laissée au jugement de l'opérateur. On minimise la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées dans l'équation [8].

La méthode présume qu'il n'y a pas d'erreur expérimentale sur F_2 et que l'erreur absolue sur f_2 est indépendante de sa valeur ou constante. La méthode des moindres carrés appliquée à l'ajustement de courbe a également été développée par BENKHEN (20) sur l'équation [2] et par BRAUN et coll (21) sur l'équation [13]

$$f_1 = \frac{(r_1 - 1)F_1^2 + F_1}{(r_1 + r_2 - 2)F_1^2 + (2 - 2r_2)F_1 + r_2} \quad [13]$$

BATIK et coll (22) ont mis au point une méthode approximativement similaire mais où en plus on optimise les conditions expérimentales de façon à réduire au minimum le nombre d'expériences nécessaires à la détermination des paramètres. Ces méthodes fournissent des résultats plus précis et plus reproductibles que les méthodes précédentes, on a également une estimation de l'incertitude sur les valeurs des paramètres de copolymérisation. Les calculs sont effectués par ordinateur. Ces méthodes peuvent également tenir compte de la dérive de composition qui se produit lorsque le taux de conversion n'est plus négligeable, par intégration numérique des fonctions étudiées.

d - Méthodes par linéarisation

Ces méthodes s'appliquent généralement pour des taux de conversion faible.

α) Méthode de FINEMANN et ROSS (23)

L'équation [2] est mise sous les formes :

$$F(1 - \frac{1}{f}) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad [14]$$

$$\frac{1-f}{F} = -r_1 + \frac{f}{F^2} r_2 \quad [15]$$

En traçant par exemple $F(1-\frac{1}{F})$ en fonction de $\frac{F^2}{f}$, on obtient une droite de pente r_1 et d'ordonnée à l'origine $-r_2$. L'inconvénient majeur de la méthode est dû au fait que si l'on utilise l'équation [14] et l'équation [15] pour déterminer les paramètres r_1 et r_2 , on ne trouve pas les mêmes valeurs indépendamment des méthodes utilisées pour les calculer (graphique ou moindre carré). Ceci est dû au fait que les équations [14] et [15] ne sont pas symétriques par rapport à r_1 et r_2 , les deux paramètres n'ont pas le même poids statistique. Quand l'équation [14] est utilisée, on obtient un couple r_1, r_2 dans lequel r_1 est déterminé plus précisément que r_2 et inversement lorsque l'on utilise l'équation [15].

β) Méthode de MAYO et LEWIS (12, 24)

L'équation [2] est mise sous la forme :

$$r_2 = \frac{F^2}{f} r_1 + F\left(\frac{1}{f} - 1\right) \quad [16]$$

Pour une expérience on obtient une droite (r_2 en fonction de r_1), pour une série d'expériences on obtient un faisceau de droites concourant au point r_1, r_2 . Du fait des erreurs expérimentales, on n'obtient pas un point d'intersection mais plusieurs points définissant une surface dans le plan. De nombreuses méthodes ont été proposées pour définir les meilleurs couples r_1, r_2 dans la zone ainsi définie (17,25,26,27). A partir de résultats expérimentaux identiques on peut déterminer plusieurs couples r_1, r_2 différents.

γ) Méthode de TOSI (28)

L'équation [2] est mise sous la forme :

$$r_2 - r_1 \frac{F^2}{f} - F \left(\frac{1}{f} - 1 \right) = 0 \quad [17]$$

les paramètres de copolymérisation sont évalués à l'aide d'un calcul statistique appliqué à la fonction [17]. Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec ceux déterminés par des méthodes plus sophistiquées.

δ) Méthode de YEZRIELEV et coll (29) (Y.B.R.)

Les auteurs ont mis l'équation [2] sous la forme :

$$\frac{F}{f^{1/2}} r_1 - \frac{f^{1/2}}{F} r_2 + \frac{1}{f^{1/2}} - f^{1/2} = 0 \quad [18]$$

Cette équation a la particularité d'être symétrique par rapport aux paramètres r_1 et r_2 lesquels sont déterminés par la méthode des moindres carrés appliquée à la fonction [18]. On a également la possibilité de déterminer l'incertitude statistique sur les paramètres r_1 et r_2 calculés. La méthode s'applique également lorsque le taux de conversion n'est plus négligeable en passant intermédiairement par les relations intégrales de WALLING et BRIGGS [16] ou de MAYO et LEWIS [12] suivant les conditions expérimentales utilisées.

ϵ) Méthode de TUDÖS ET KELEN (30)

Ces auteurs proposent une méthode graphique de détermination des paramètres r_1 et r_2 en mettant l'équation de FINEMANN ROSS sous la forme :

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \epsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad [18']$$

ou

$$\eta = \frac{F(f-1)}{f\alpha + F^2} \quad \epsilon = \frac{F^2}{f\alpha + F^2}$$

α est une constante arbitraire supérieure à zéro (α peut être déterminé en fonction des paramètres et des conditions expérimentales). En traçant $\eta = f(\epsilon)$ et en extrapolant à $\epsilon = 0$ et 1, on obtient les valeurs des paramètres r_2 et r_1 . L'équation [18'] étant invariante, les valeurs obtenues sont pratiquement identiques à celles calculées par la méthode de Y.B.R.

ζ) Conclusions

Les deux premières méthodes couramment utilisées dans la littérature ne donnent pas de résultats reproductibles et très précis, par contre la méthode de YEZRIELEV et coll. est une méthode qui donne d'excellents résultats comparables à ceux obtenus par celle de TIDWELL et MORTIMER (18, 19).

e - Conclusions

Parmi toutes ces méthodes, seules les méthodes d'ajustement de courbes par moindres carrés et la méthode Y.B.R. donnent des résultats reproductibles, c'est cette dernière que nous utiliserons pour déterminer les paramètres de copolymérisation des systèmes étudiés. Cette méthode peut s'appliquer dans le cas où l'on a un taux de conversion non négligeable, en employant les relations intégrales de WALLING et MAYO ; cependant il a été montré par JOSHI (31) que lorsque le taux de conversion n'excède pas 20 % on peut, au lieu d'employer la méthode fastidieuse d'intégration, assimiler la composition du mélange réactionnel initial à la moyenne entre le taux de conversion zéro et le taux de conversion atteint, l'erreur introduite dans les valeurs des constantes est alors tout à fait négligeable.

C - Conclusions

Les paramètres r_1 et r_2 permettent de déterminer la composition d'un copolymère en fonction de la composition

du mélange des comonomères. Si le schéma réactionnel défini par le modèle terminal est valable pour le couple étudié, la composition du copolymère calculée dans toutes les zones de concentration doit être vérifiée par l'expérience. C'est généralement le cas. Néanmoins, pour certains couples de monomères, on observe des écarts entre la composition calculée et la composition expérimentale et ce surtout dans les zones de concentrations extrêmes. Ces écarts de composition montrent que dans ces cas le schéma réactionnel envisagé n'est pas valable. Différentes théories ont été proposées pour expliquer ces comportements particuliers.

- HAM (32) a proposé un mécanisme dans lequel la réactivité de la chaîne en croissance pouvait être influencée par la nature des unités précédant l'unité terminale, on parle alors d'effets pénultième, antépénultième etc..., ces effets pouvant être d'origine chimique (33) ou pouvant résulter d'un équilibre : propagation - dépropagation.

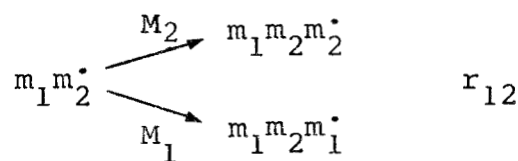
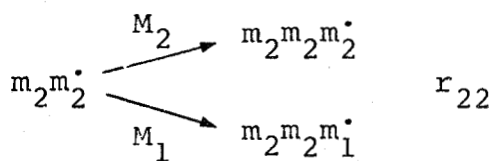
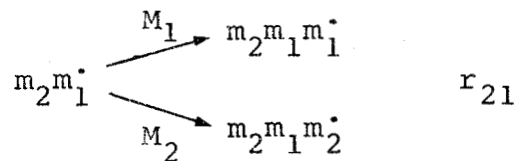
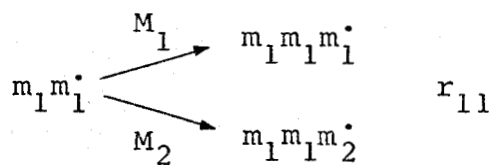
- LITT et coll. (34) ont proposé un mécanisme dans lequel les espèces susceptibles de s'additionner sur la chaîne en croissance sont d'une part les monomères libres et d'autre part les monomères associés sous forme d'un complexe de type transfert de charge.

- TUDÖS et coll (35) quant à eux ont proposé un mécanisme dans lequel chacun des macroradicaux peuvent présenter deux réactivités différentes ; cette théorie est connue sous le nom de théorie des radicaux chauds.

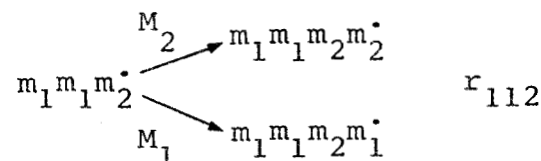
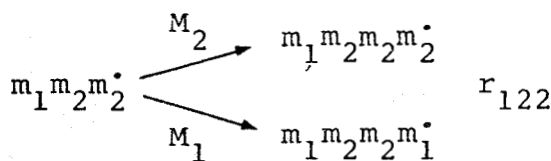
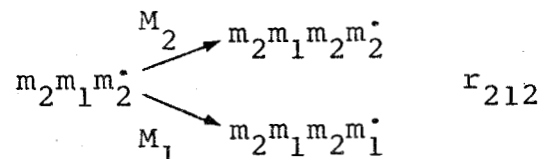
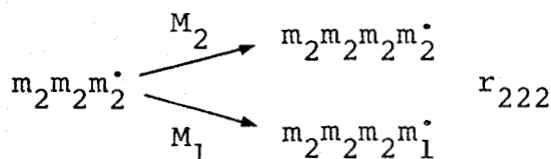
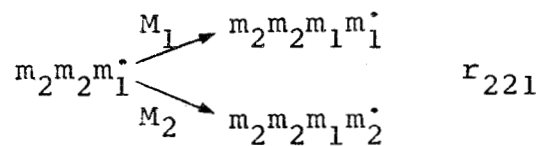
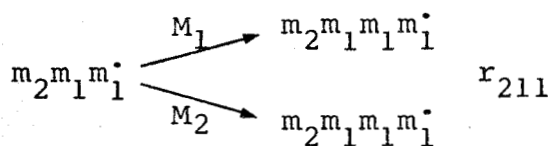
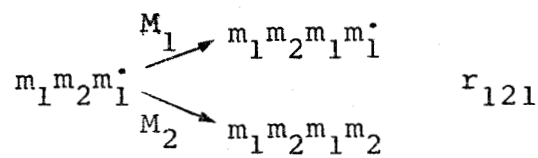
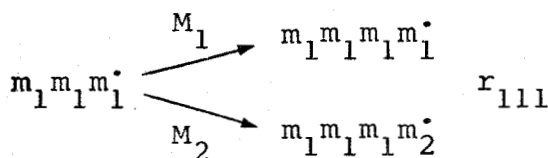
2 - MODELES PENULTIEME ET ANTEPENULTIEME

Les réactions de propagation dans ces modèles sont du type :

effet pénultième



effet antépénultième



Les différents paramètres r définissent le rapport des constantes de vitesse de propagation.

On a huit réactions de propagation et quatre taux de réactivité pour l'effet pénultième, seize réactions et

huit taux de réactivité pour l'effet antépénultième. Différents auteurs (36-41) ont établi dans ces cas les relations reliant la composition du copolymère en fonction de la composition du mélange réactionnel (en effectuant des hypothèses identiques à celles utilisées dans le modèle terminal) ; on obtient pour l'effet pénultième :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r_{21} \frac{[M_1]}{[M_2]} (1 + r_{11} \frac{[M_1]}{[M_2]})}{1 + r_{21} \frac{[M_1]}{[M_2]}}}{1 + \frac{r_{12} [M_2]}{[M_1]} \frac{r_{22} + \frac{[M_1]}{[M_2]}}{r_{12} + \frac{[M_1]}{[M_2]}}} \quad [19]$$

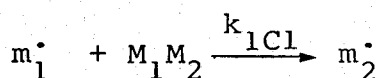
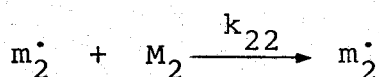
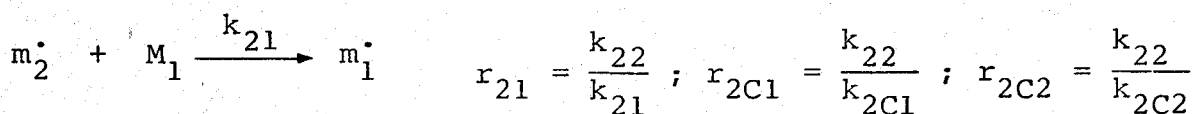
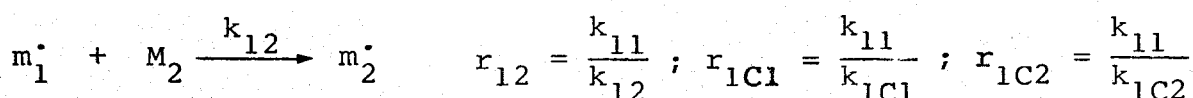
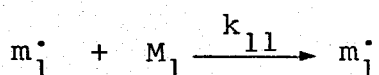
Dans le cas de l'effet antépénultième, l'équation est si complexe qu'elle est inexploitable expérimentalement, nous ne la reproduirons donc pas ici. Les quatre rapports de réactivité peuvent être déterminés par la méthode d'ajustement de courbe (42), ou par linéarisation dans certains cas favorables (43). En particulier si le monomère M_2 n'homopolymérise pas, les paramètres r_{22} et r_{12} sont nuls et l'équation [19] se met sous la forme :

$$\frac{f-2}{F} = r_{11} - \frac{1}{r_{21}} \left(\frac{f-1}{F^2} \right) \quad [20]$$

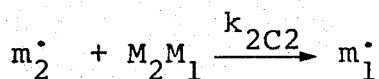
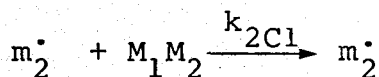
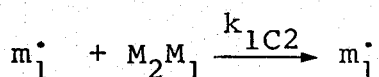
en traçant $\frac{f-2}{F}$ en fonction de $\frac{f-1}{F^2}$ on obtient une droite de pente $-\frac{1}{r_{21}}$ et d'ordonnée à l'origine r_{11}

3 - MODELE FAISANT INTERVENIR UN COMPLEXE A TRANSFERT DE CHARGE

Dans ce modèle les entités susceptibles de s'additionner sur les macroradicaux sont les monomères libres d'une part et les comonomères associés sous forme d'un complexe à transfert de charge d'autre part. Les réactions de propagation possibles seront donc au nombre de huit :



$$K \approx \frac{[C]}{[M_1]_0 [M_2]_0}$$



La composition du copolymère formé est donnée par la relation [21].

$$\begin{aligned}
 & 1 + \left(\frac{r_{21}}{r_{2C2}} + \frac{r_{21}}{r_{2C1}} \right) K[M_2] + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C2}} \frac{1 + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C2}}}{1 + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}}} \\
 [21] \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = & \frac{r_{21} \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1 + \left(\frac{2r_{21}}{r_{2C2}} + \frac{r_{21}}{r_{2C1}} \right) K[M_2] + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C2}} \frac{1 + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C2}}}{1 + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}}}}{1 + \left(\frac{r_{12}}{r_{1C1}} + \frac{r_{12}}{r_{1C2}} \right) K[M_1] + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C1}} \frac{1 + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}}}{1 + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C2}}}} \\
 & r_{12} \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 + \left(\frac{2r_{12}}{r_{1C1}} + \frac{r_{12}}{r_{1C2}} \right) K[M_1] + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C1}} \frac{1 + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}}}{1 + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C2}}}
 \end{aligned}$$

Les différents paramètres peuvent être déterminés par la méthode d'ajustement de courbe (44). La relation [21] se simplifie dans le cas où l'un des comonomères n'homopolymérise pas (B par exemple) :

$$\begin{aligned}
 (f-1) \left[1 + \frac{Kr_{21}[M_2]}{r_{2C1}} \left(1 + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}} \right) + Kr_{12}[M_1] \left(\frac{1}{r_{1C1}} + \frac{1}{r_{1C2}} \right) \right] = \\
 \frac{r_{12}[M_1]}{[M_2]} + \frac{Kr_{12}[M_1]}{r_{1C1}} \quad [22]
 \end{aligned}$$

L'équation [22] se simplifie si, à forte concentration du monomère M_2 , on a formation de copolymère alterné ; on obtient alors la relation [23] :

$$f = 1 + \frac{r_{12} \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + \frac{r_{12}}{r_{1C2}} K M_1 + \frac{k_{2C1} k_{21}}{k_{12}^2} K \frac{[M_1]^2}{[M_2]}} \quad [23]$$

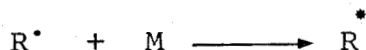
LITT et coll (34) suggèrent $k_{2C1} k_{21} K \ll k_{12}^2$ et négligent le rapport de ces termes dans l'expression [23] qui devient :

$$\frac{1}{[M_2] (f-1)} = \frac{1}{[M_1]} \frac{1}{r_{12}} + \frac{K}{r_{1C2}} \quad [24]$$

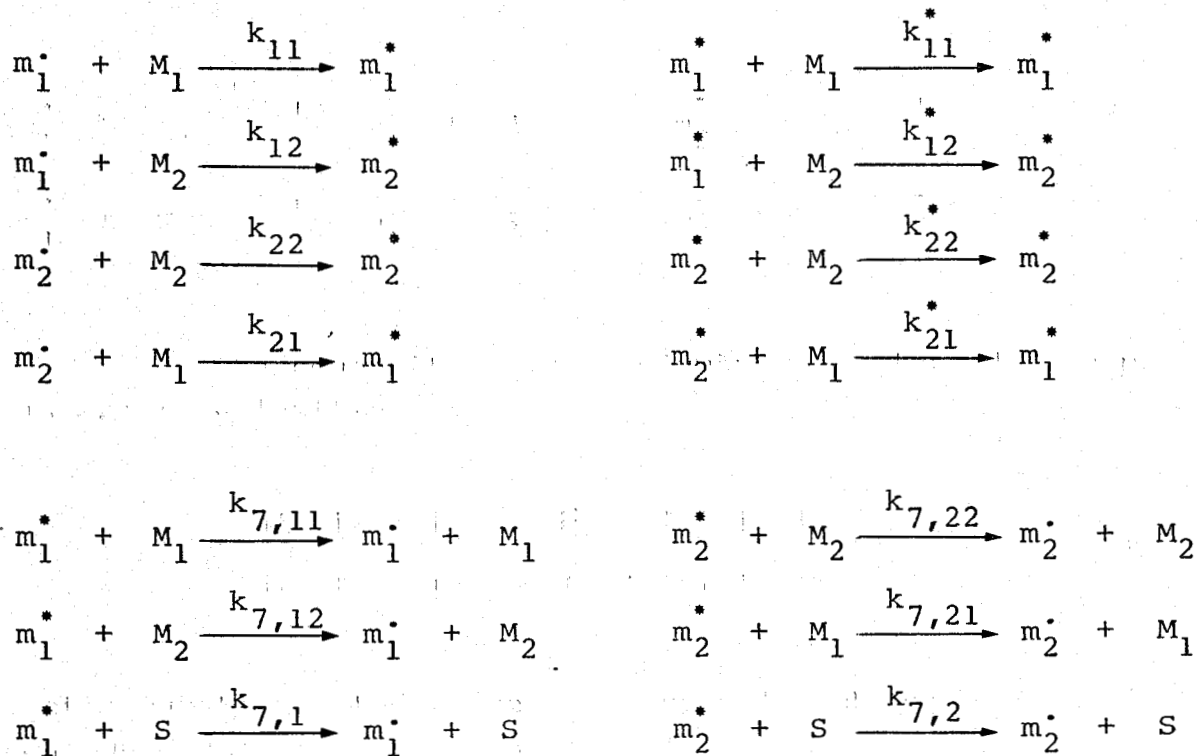
La droite $([M_2] (f-1))^{-1}$ en fonction de $[M_1]^{-1}$ permet de déterminer les constantes r_{12} et $\frac{K}{r_{1C2}}$.

4 - MODELE DES RADICAUX CHAUDS.

Cette théorie est basée sur le fait que lors de sa formation, le macroradical possède l'énergie de la réaction élémentaire exothermique :



une telle espèce peut alors perdre cette énergie (par chocs avec des molécules de solvant ou de monomère) ou réagir sur un monomère avec une réactivité différente de celle d'un radical normal. On peut ainsi envisager huit réactions de propagation et six réactions de désactivation :



La composition du copolymère est alors donnée par la relation [25] :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\hat{\rho}_1[M_1] + [M_2]}{\hat{\rho}_2[M_2] + [M_1]} \quad [25]$$

cette équation est du même type que celle obtenue dans le cas du modèle terminal, néanmoins les paramètres $\hat{\rho}_1$ et $\hat{\rho}_2$ sont fonctions des concentrations et du solvant.

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_1 &= \rho_1 \frac{1 + D_1}{1 + (\rho_1/\rho_1^*)D_1} & ; \quad \rho_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} & ; \quad \rho_1^* &= \frac{k_{11}^*}{k_{12}^*} \\
 D_1 &= \frac{[M_1] + [M_2]/\rho_1}{v_{11}[M_1] + v_{12}[M_2] + v_1[S]} & ; \quad v_{11} &= \frac{k_{7,11}}{k_{11}^*} & ; \quad v_{12} &= \frac{k_{7,12}}{k_{11}^*} \\
 & & & & & v_1 = \frac{k_{7,1}}{k_{11}^*}
 \end{aligned}$$

Les relations donnant $\hat{\rho}_2$ sont symétriques de celles donnant $\hat{\rho}_1$. Dans cette théorie les paramètres $\hat{\rho}_1$ et $\hat{\rho}_2$ sont déterminés par les mêmes méthodes que celles utilisées dans le modèle terminal. Si l'on a une déviation des paramètres r_1 et r_2 en fonction des concentrations, il est alors possible que l'on soit en présence d'un effet dû aux radicaux chauds. Une étude complète de la cinétique de copolymérisation et d'homopolymérisation des comonomères permet alors de déterminer les treize constantes intervenant dans ce type de copolymérisation.

5 - MODELE POLYMERISATION - DEPOLYMERISATION

Ce mécanisme réactionnel se caractérise par le fait que les réactions élémentaires d'addition d'un monomère sur les chaînes en croissance sont régies par des équilibres (45). On est donc en présence d'un grand nombre de possibilités suivant les réactions équilibrées envisagées. Les relations composition du copolymère - composition du mélange réactionnel dépendent de ces équilibres. Ces mécanismes s'appliquent essentiellement dans le cas où la température de copolymérisation est voisine de la température plafond de l'un des comonomères.

III - DETERMINATION DES PARAMETRES DE COPOLYMERISATION
DU COUPLE METHACRYLATE DE METHYLE ANHYDRIDE MALEIQUE

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'anhydride maléique a été étudiée en solution dans le benzène aux températures de 60 et 75°C, et en masse à 60°C l'initiateur étant l'A.I.B.N. Les copolymérisations sont effectuées en ballon scellé sous vide, dans un bain d'huile thermostaté à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Les solutions sont préalablement dégazées sous 10^{-5} Torr par congélations suivies de réchauffements. L'anhydride maléique est purifié par recristallisation dans le chloroforme suivie d'une distillation sous vide. Le méthacrylate de méthyle est débarrassé de ses inhibiteurs par lavage à la soude à 10 %, séché sur chlorure de calcium puis distillé sous vide. Le copolymère est précipité dans l'éther de pétrole, redissous dans l'acétone et reprécipité deux fois de suite ; il est ensuite séché sous vide à 40°C jusqu'à poids constant. La composition du copolymère est déterminée par un dosage conductimétrique des fonctions anhydrides en milieu pyridine, l'agent titrant étant l'hydroxyde de tétraéthylammonium en solution dans la pyridine. La correction due au taux de conversion est effectuée par la méthode de JOSHI (31) soit :

$$F_2^C = \frac{F_2^O - \left(\frac{(F_2^O M_2 + (1 - F_2^O) M_1) C}{f_2 M_2 + (1 - f_2) M_1} \right) f_2}{1 - \left(\frac{(F_2^O M_2 + (1 - F_2^O) M_1) C}{f_2 M_2 + (1 - f_2) M_1} \right)}$$

F_2^C : représente la fraction molaire du composé M_2 au pourcentage de conversion c .

M_i : masse moléculaire du monomère i

$$\overline{F}_2^O = \frac{F_2^O + F_2^C}{2}$$

$$\overline{F} = \frac{(1 - \overline{F}_2^O)}{\overline{F}_2^O}$$

L'indice 2 caractérisera l'anhydride maléique.

B - COPOLYMERISATION EN SOLUTION DANS LE BENZENE A 60°C.

Les concentrations totales en comonomères et en A.I.B.N. sont respectivement de 2 moles/l et de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 1.

F_2^O	f_2	c	\overline{F}_2^O	\overline{F}	f
0,150	0,0658	0,1426	0,157	5,367	14,20
0,300	0,126	0,0854	0,308	2,246	6,94
0,400	0,166	0,0696	0,409	1,447	5,04
0,500	0,198	0,1058	0,518	0,930	4,05
0,600	0,235	0,1034	0,621	0,610	3,26

Tableau 1. Copolymérisation en solution à 60°C.

Les paramètres r_1 et r_2 sont déterminés par la méthode de Y.B.R. (29) nous obtenons :

$$r_1 = 2,39 \pm 0,02$$

$$r_2 = -0,165 \pm 0,008$$

r_2 a une valeur négative faible mais significative. L'anhydride maléique n'homopolymérise pas dans les conditions expérimentales de synthèse des copolymères ; nous avons donc $r_2 = 0$ et la relation [15] peut se mettre sous la forme :

$$r_1 = \frac{f - 1}{\bar{F}}$$

cette relation nous permet de déterminer r_1 pour chaque couple de valeurs $\{f, \bar{F}\}$ les résultats sont donnés dans le tableau n° 2.

\bar{F}	f	r_1
5,367	14,20	2,46
2,246	6,94	2,64
1,447	5,04	2,79
0,930	4,05	3,28
0,610	3,255	3,70

Les valeurs de r_1 ainsi déterminées varient régulièrement avec la composition du mélange réactionnel. Ceci nous montre que le schéma réactionnel envisagé ne correspond pas à la réalité.

Tableau 2

Détermination de r_1

Nous allons appliquer à nos résultats expérimentaux le schéma à effet pénultième. Dans le cas où le monomère M_2 n'homopolymérise pas, les paramètres r_{11} et r_{21} sont déterminés par la relation [20] :

$$\frac{f - 2}{\bar{F}} = r_{11} - \frac{1}{r_{21}} \left(\frac{f - 1}{\bar{F}^2} \right)$$

Le graphe n° 1 représente $\frac{f-2}{\bar{F}}$ en fonction de $\frac{f-1}{\bar{F}^2}$

Nous obtenons $r_{11} = 2,24$ $\frac{1}{r_{21}} = 0,027$ $r_{21} = 36,5$

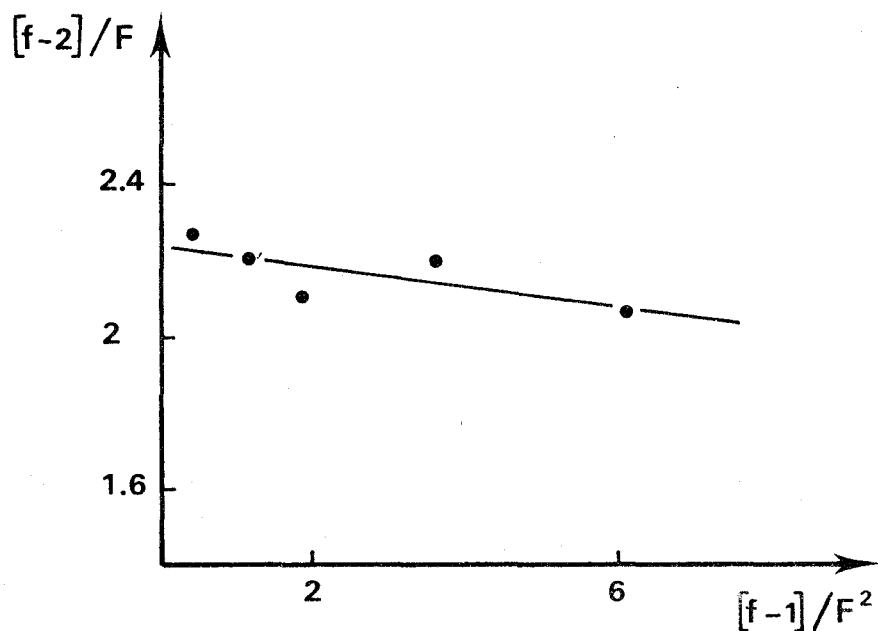


Figure 1. Détermination de r_{11} et r_{21} (en solution à 60°C).

La valeur du paramètre r_{21} est grande, l'effet pénultième serait très important. Un tel effet est difficilement concevable et explicable. En absence de confirmations expérimentales, ce modèle ne semble pas refléter la réalité chimique du système.

Nous pouvons appliquer le modèle à complexe à transfert de charge dans le cas où l'un des monomères n'homopolymérise pas. Nous effectuerons également les approximations préconisées par LITT et coll. (34), dans ces conditions le système est décrit par la relation [24] :

$$\frac{1}{[M_2](f-1)} = \frac{1}{[M_1]} \cdot \frac{1}{r_{12}} + \frac{K}{r_{1C2}} ;$$

Le graphe de la figure n° 2 représente cette fonction, nous obtenons :

$$r_{12} = 6,15 \quad \frac{K}{r_{1C2}} = 0,150.$$

Les paramètres ainsi déterminés ne sont pas incompatibles avec le système étudié.

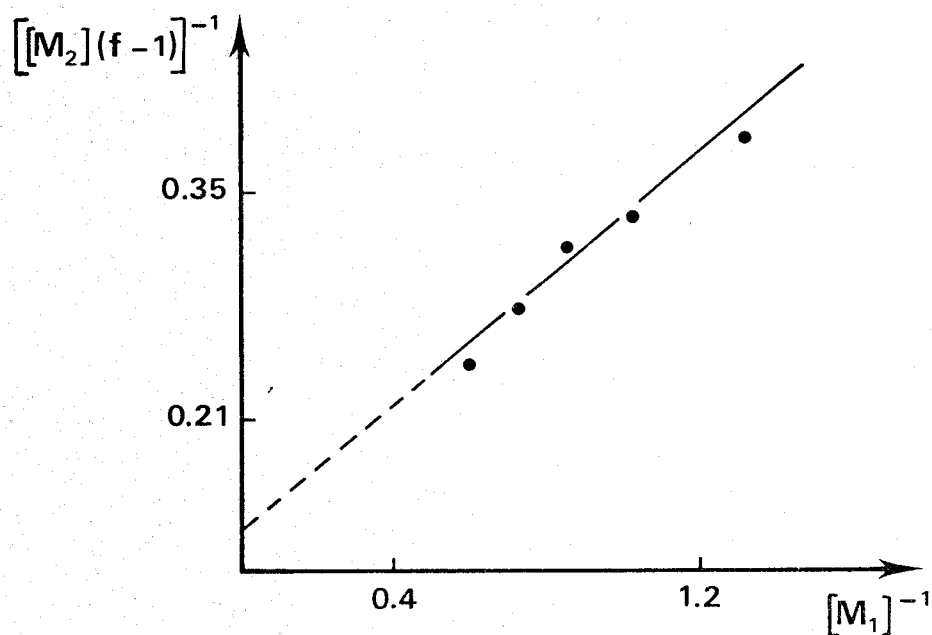


Figure 2.

Détermination des paramètres r_{12} et $\frac{K}{r_{1C2}}$ (en solution à 60°C).

C - COPOLYMERISATION EN SOLUTION DANS LE BENZENE A 75°C

Les concentrations totales en comonomères et en A.I.B.N. sont respectivement de 2 moles/l et de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 3.

Les paramètres r_1 et r_2 déterminés par la méthode de Y.B.R. sont respectivement $2,5 \pm 0,1$, $-0,22 \pm 0,04$; la valeur négative de r_2 nous montre que le schéma réactionnel envisagé ne correspond pas à la réalité.

F_2^0	f_2	c	$\overline{F_2^0}$	\overline{F}	f
0,15	0,0628	0,101	0,153	5,536	14,923
0,30	0,1206	0,083	0,307	2,257	7,292
0,40	0,134	0,120	0,409	1,445	6,463
0,50	0,191	0,072	0,512	0,953	4,235
0,60	0,224	0,098	0,608	0,645	3,464

Tableau 3. Copolymérisation en solution à 75°C.

Ce système a été étudié par G. SMETS et coll. (46) qui ont attribué à r_1 et r_2 les valeurs respectives de $6,7 \pm 0,2$ et de 0,02.

De la même manière que précédemment, nous allons appliquer à nos résultats expérimentaux le schéma à effet pénultième. Le graphe n° 3 représente $\frac{f-2}{F}$ en fonction de $\frac{f-1}{F^2}$ nous obtenons :

$$r_{11} = 2,356 \qquad r_{21} = + 84$$

La valeur du paramètre r_{21} est trop importante pour pouvoir en donner une interprétation satisfaisante.

La figure n° 4 représente $\frac{1}{[M_2](f-1)}$ en fonction de $\frac{1}{[M_1]}$ ce qui nous permet de déterminer les paramètres r_{12} et $\frac{K}{r_{1C2}}$ caractérisant le schéma réactionnel par complexe à transfert de charge. Nous obtenons respectivement pour ces paramètres 6,53 et 0,143. Ces valeurs sont très proches de celles déterminées précédemment dans les mêmes conditions mais à 60°C.

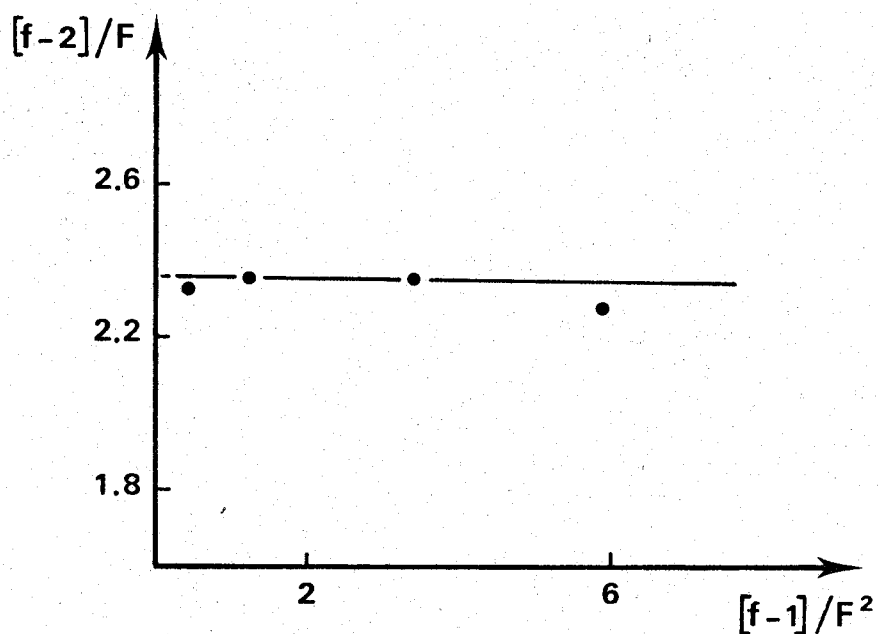


Figure 3.

Détermination des paramètres r_{11} et r_{21} (en solution à 75°C).

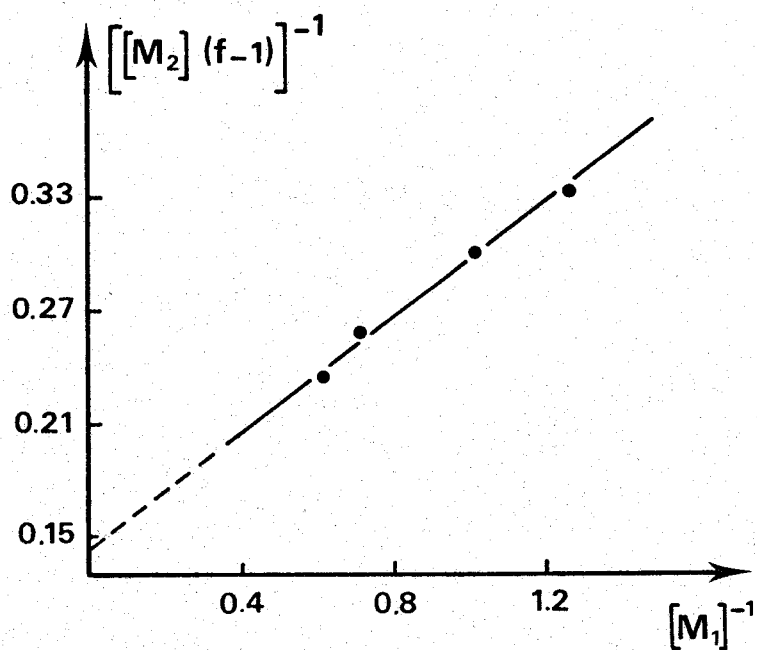


Figure 4.

Détermination des paramètres r_{12} et $\frac{K}{r_{1C2}}$ (en solution à 75°C).

D - COPOLYMERISATION EN MASSE A 60°C

La concentration en amorceur est de $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l.
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 4.

F_2^0	f_2	C	$\overline{F_2^0}$	f	\overline{F}
0,15	0,054	0,038	0,151	18,45	5,622
0,30	0,1048	0,031	0,306	8,542	2,300
0,40	0,1387	0,033	0,409	6,210	1,473
0,50	0,1820	0,050	0,508	4,494	0,968
0,60	0,2431	0,051	0,609	3,113	0,642

Tableau 4. Copolymérisation en masse à 60°C

Les paramètres r_1 et r_2 déterminés par la méthode de Y.B.R. sont respectivement : $3,11 \pm 0,06$, $-0,07 \pm 0,03$. Ce système a été étudié par D.C. BLACKLEY et M. MELVILLE (47). Ces auteurs ont déterminé la composition du copolymère par deux techniques différentes : la microanalyse et le carbone marqué, les valeurs des paramètres déterminés par ajustement de courbe sont respectivement : $r_1 = 3,33$ $r_2 = 0,00$ et $r_1 = 3,46$ $r_2 = 0,03$. En reprenant leurs résultats et en appliquant la méthode de Y.B.R. (sans tenir compte du pourcentage de conversion) on obtient $r_1 = 3,11$ $r_2 = 0,03$ et $r_1 = 2,81$ $r_2 = -0,02$. Nos résultats sont en bon accord. Dans le cas de la copolymérisation en masse, le modèle terminal fournit des paramètres compatibles avec la théorie (r_2 est pratiquement nul). Nous allons néanmoins déterminer les paramètres caractérisant le modèle pénultième et le modèle à complexe de transfert de charge. La figure n° 5

représente $\frac{f-2}{F}$ en fonction de $\frac{f-1}{F^2}$. Nous obtenons :

$$r_{11} = 3,23 \text{ et } r_{21} = 4,12$$

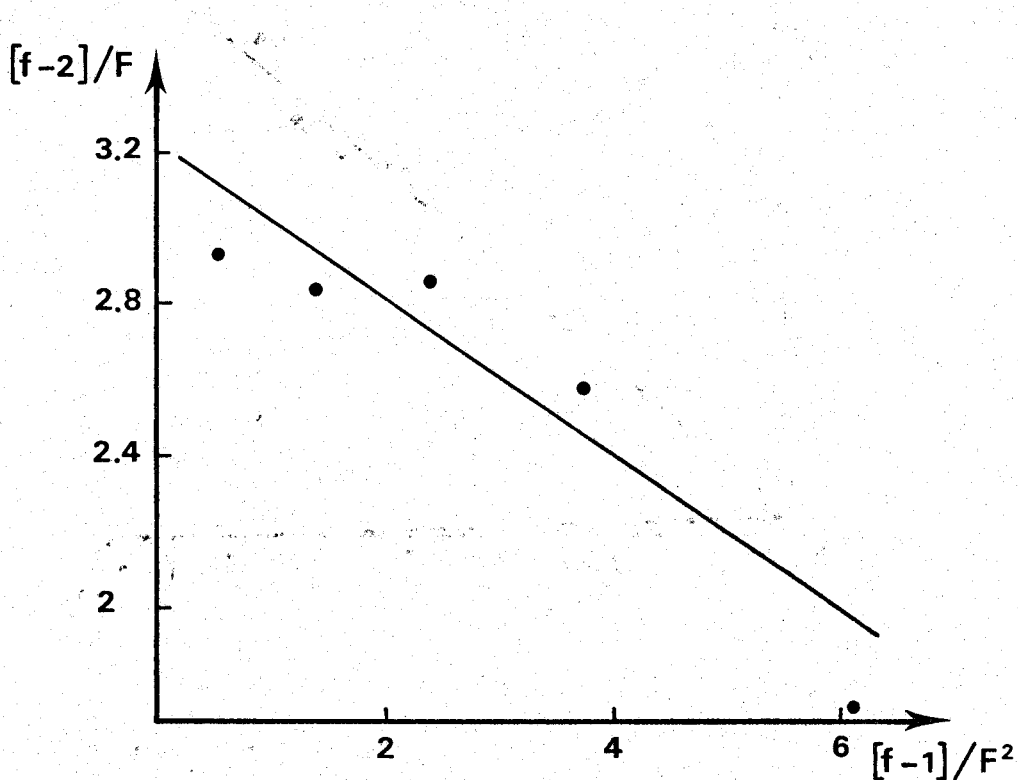


Figure 5.

Détermination des paramètres r_{11} et r_{21}
(copolymérisation en masse)

La figure n° 6 représente $\left[[M_2](f-1) \right]^{-1}$ en fonction de $[M_1]^{-1}$. Nous obtenons :

$$r_{12} = 3,645$$

et

$$\frac{K}{r_{1C2}} = 3 \cdot 10^{-2}$$

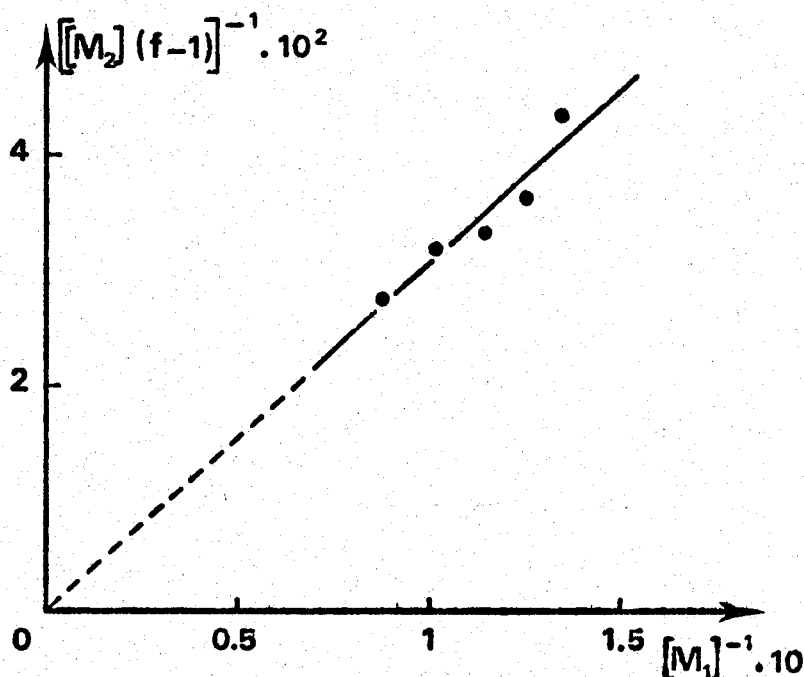


Figure 6
Détermination des paramètres r_{12} et $\frac{K}{r_{1c2}}$ dans le cas
de copolymérisation en masse.

E - CONCLUSIONS.

Il est possible de déterminer à partir des schémas réactionnels proposés dans la littérature les différentes constantes les caractérisant. Néanmoins cette méthode ne permet pas d'attribuer de manière univoque au système considéré un schéma réactionnel donné. Cette attribution ne peut s'effectuer qu'à partir d'autres données expérimentales, en particulier :

- la connaissance de la répartition des unités monomériques dans la chaîne.
- la mise en évidence d'associations intermoléculaires
- la cinétique de la réaction

Nous allons maintenant envisager chacun de ces aspects particuliers de la copolymérisation.

IV - ETUDE DE LA STRUCTURE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

A - INTRODUCTION

La chaîne du copolymère peut être décrite d'une part par la répartition des unités monomériques, d'autre part par la stéréorégularité des divers enchaînements.

Un calcul de probabilités permet d'obtenir la répartition des unités monomériques. Soit $P_n(X_1 X_2 \dots X_n)$ la probabilité de trouver la séquence $X_1 X_2 \dots X_n$ (où X représente M_1 ou M_2) on a les relations :

$$P_1(M_1) + P_1(M_2) = 1$$

$$P_n(X_1 X_2 \dots X_n) = P_{n+1}(X_1 X_2 \dots X_n M_1) + P_{n+1}(X_1 X_2 \dots X_n M_2)$$

Soit $P_{x_1 x_2 \dots x_n x_{n+1}}$ la probabilité conditionnelle pour qu'une chaîne en croissance terminée par la séquence $x_1 x_2 \dots x_n$ additionne le monomère particulier x_{n+1} , on a alors :

$$P_{x_1 x_2 \dots x_n x_{n+1}} = \frac{P_{n+1}(X_1 X_2 \dots X_n X_{n+1})}{P_n(X_1 X_2 \dots X_n)}$$

Ainsi les probabilités de séquences peuvent s'exprimer en fonction des probabilités conditionnelles qui elles mêmes s'expriment facilement en fonction des invariants cinétiques du système. Par exemple dans le cas du modèle terminal on obtient :

$$P_{m_1 m_2} = (1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]})^{-1} \quad P_{m_2 m_1} = (1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]})^{-1}$$

$$P_{m_1 m_1} = 1 - P_{m_1 m_2} \quad P_{m_2 m_2} = 1 - P_{m_2 m_1}$$

A partir de ces définitions, il est possible de déterminer de nombreuses grandeurs caractérisant les distributions en particulier :

- la fraction de monomère M_1 centré sur les triades

$$F_{111} = (1 - P_{12})^2$$

$$F_{212} = (P_{12})^2$$

$$F_{211} = F_{112} = P_{12}(1 - P_{12})$$

- la longueur moyenne des séquences M_1

$$\text{Ln } M_1 = (P_{12})^{-1}$$

La stéréorégularité d'un homopolymère est généralement décrite par un paramètre d'isotacticité δ traduisant la probabilité que l'unité $n+1$ soit dans la même conformation que l'unité n . Dans le cas d'une copolymérisation on peut ainsi définir quatre paramètres δ_{11} , δ_{12} , δ_{21} , δ_{22} . δ_{21} et δ_{12} caractérisent alors la coisotacticité de la chaîne. L'égalité $\delta_{12} = \delta_{21} = \delta'$ est généralement admise (48, 49). δ_{11} et δ_{22} sont déterminés d'après la stéréorégularité des homopolymères correspondants (en supposant que la conformation de l'addition n n'est pas modifiée quel que soit le schéma réactionnel envisagé).

Si l'on considère, les différentes conformations que peuvent prendre les triades centrées sur l'unité M_1 par exemple, on a dix possibilités comme le montre la figure n° 7.

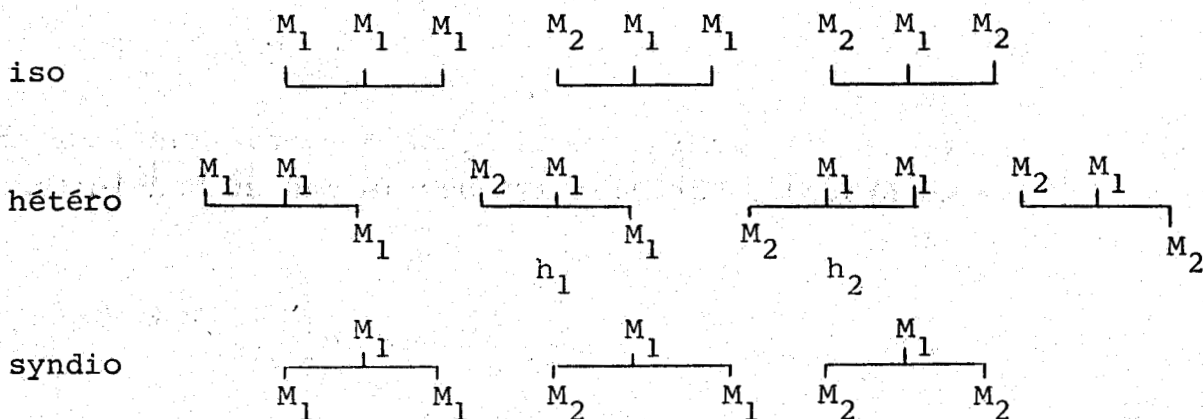


Figure 7. Conformations des triades centrées sur l'unité M_1 .

On peut déterminer la fraction de chacune de ces structures par rapport aux fractions globales $F_{M_1 M_1 M_1'}$, $F_{M_1 M_1 M_2'}$, $F_{M_2 M_1 M_2}$ (ces dernières quantités étant déduites des résultats cinétiques).

$$F_{M_1 M_1 M_1 -i} = F_{M_1 M_1 M_1} \delta_{11}^2$$

$$F_{M_2 M_1 M_1 -i} = F_{M_1 M_1 M_2 -i} = F_{M_2 M_1 M_1} \delta_{11} \delta'$$

$$F_{M_2 M_1 M_2 -i} = F_{M_2 M_1 M_2} \delta'^2$$

$$F_{M_1 M_1 M_1 -h} = 2 F_{M_1 M_1 M_1} \delta_{11} (1 - \delta_{11})$$

$$F_{M_2 M_1 M_1 -h_1} = F_{M_1 M_2 M_2 -h_1} = F_{M_2 M_1 M_1} (1 - \delta_{11}) \delta'$$

$$F_{M_2 M_1 M_1 -h_2} = F_{M_1 M_1 M_2 -h_2} = F_{M_2 M_1 M_1} (1 - \delta') \delta_{11}$$

$$F_{M_2 M_1 M_1 -h} = 2 F_{M_2 M_1 M_2} (1 - \delta') \delta'$$

$$F_{M_1 M_1 M_1 -s} = F_{M_1 M_1 M_1} (1 - \delta_{11})^2$$

$$F_{M_2 M_1 M_1 -s} = F_{M_1 M_1 M_1 -s} = F_{M_2 M_1 M_1} (1 - \delta_{11}) (1 - \delta')$$

$$F_{M_2 M_1 M_2 -s} = F_{M_2 M_1 M_2} (1 - \delta')^2$$

Si expérimentalement on peut déterminer tout ou partie des grandeurs précitées et si l'on connaît δ_{11} on a la possibilité de :

- comparer les résultats ainsi obtenus aux valeurs calculées à partir des différents schémas cinétiques
- déterminer le paramètre de coisotacticité δ' .

Le méthacrylate de méthyle est un comonomère très intéressant car il permet d'obtenir ces renseignements soit par :

- résonance magnétique nucléaire du proton (50, 51)
- spectrophotométrie infra rouge (51, 52).

Nous avons donc appliqué ces deux techniques à l'étude des différents copolymères anhydride maléique - méthacrylate de méthyle.

B - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON.

Nous avons étudié nos copolymères par R.M.N. à 60 et 220 MHz, en solution dans la pyridine et aux températures respectives de 100 et 90 degrés Celsius.

a - Etude à 60 MHz

Le spectre RMN à 60 MHz et à haute température du polyméthacrylate de méthyle en solution dans la pyridine présente trois massifs de résonance (50, 51) comme le montre la figure 8.

Les bandes à 1,08, 1,17 et l'épaulement à 1,34 ppm correspondent aux résonances des protons α CH_3 centrés sur des triades respectivement en conformation syndio, hétéro et iso. Le massif situé à 2 ppm est dû aux protons β CH_2 . La raie étroite à 3,55 ppm correspond à la résonance des protons CH_3 ester. Nous allons suivre l'évolution de chacune de ces bandes lorsque l'on passe de l'homopolymère aux copolymères méthacrylate de méthyle anhydride maléique.

α) *protons* α CH_3

La figure n° 9 A représente l'évolution de la résonance de ces protons lorsque la fraction molaire d'anhydride maléique contenu dans le copolymère augmente et dans le cas de la copolymérisation en solution dans le benzène à 60°C.

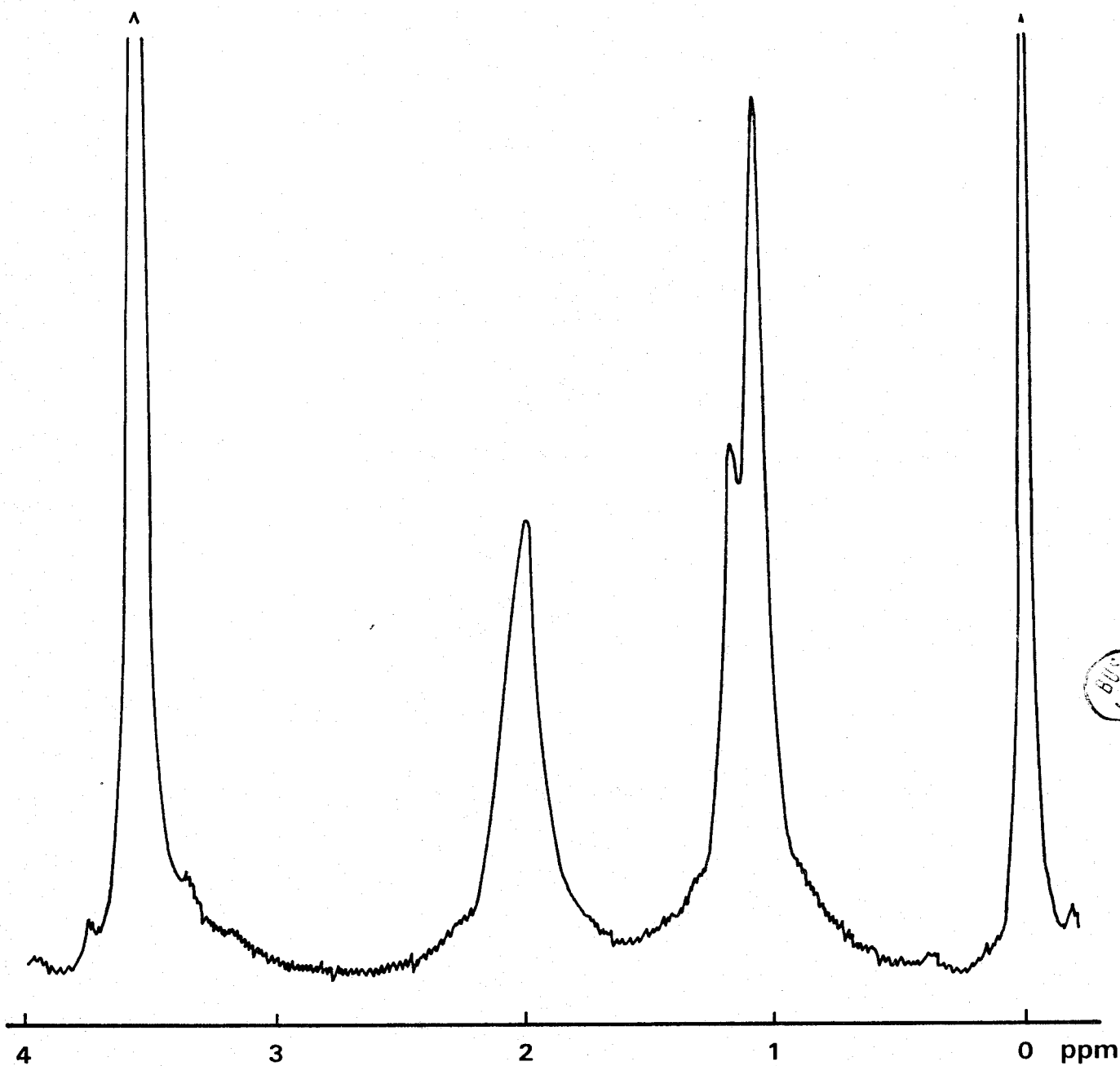


Figure 8. Spectre RMN 60 MHz du polyméthacrylate de méthyle en solution dans la pyridine à 100°C (référence H.M.D.S.)

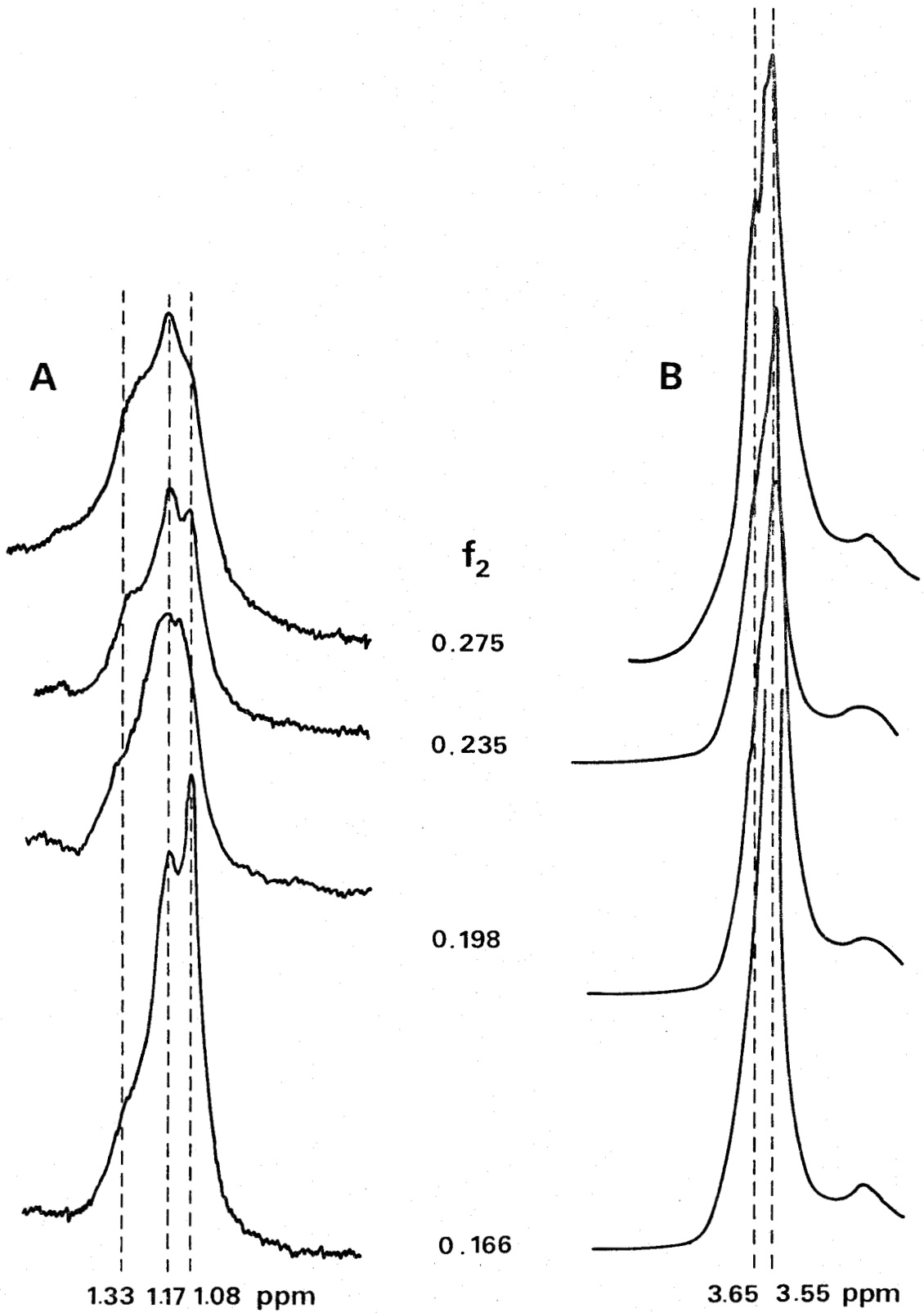


Figure 9. Evolution des spectres de RMN 60 MHz des protons αCH_3 et CH_3 ester (copolymérisation en solution à 60°C)

On remarque la disparition progressive de la bande à 1,08 ppm et une augmentation de la bande à 1,17 ppm ce qui s'explique par le fait que cette bande est composite (51). D'autre part deux nouvelles raies à 1,27 et 1,33 ppm apparaissent, elles sont attribuées respectivement aux unités méthacrylate adjacentes aux unités comonomériques mais appartenant à des séquences de longueur supérieure ou égale à 2, et aux unités méthacrylate isolées.

La faible résolution des spectres ne permet pas leur interprétation quantitative.

β) protons CH₃ ester

La figure 9 B représente l'évolution de la résonance des protons CH₃ ester des copolymères décrits précédemment.

On note l'apparition d'une bande à 3,65 ppm attribuée (51) aux protons CH₃ ester adjacents aux unités du comonomère.

Comme dans le cas des protons α CH₃, la faible résolution des spectres interdit toute interprétation quantitative.

Dans les mêmes conditions expérimentales, mais à 100 MHz, la résolution n'est guère améliorée comme le montre la figure 10.

γ) Conclusions

La résonance magnétique nucléaire du proton à 60 MHz nous a montré que la structure des enchaînements méthacrylate était fortement perturbée lorsque l'on passe aux copolymères. La résolution des spectres est malheureusement insuffisante pour permettre une étude quantitative et cela même à 100 MHz. Nous avons donc envisagé une étude à 250 MHz.

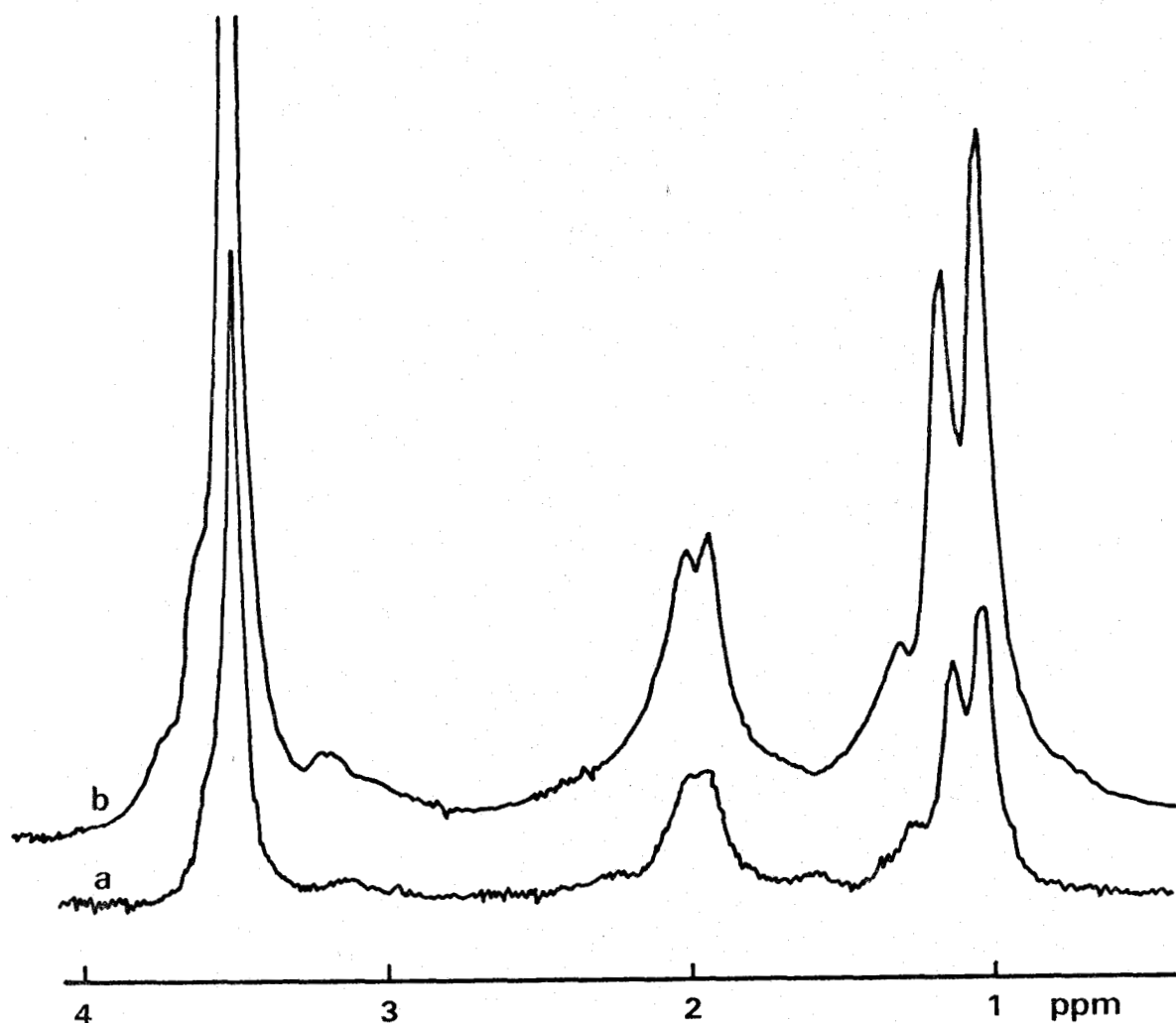


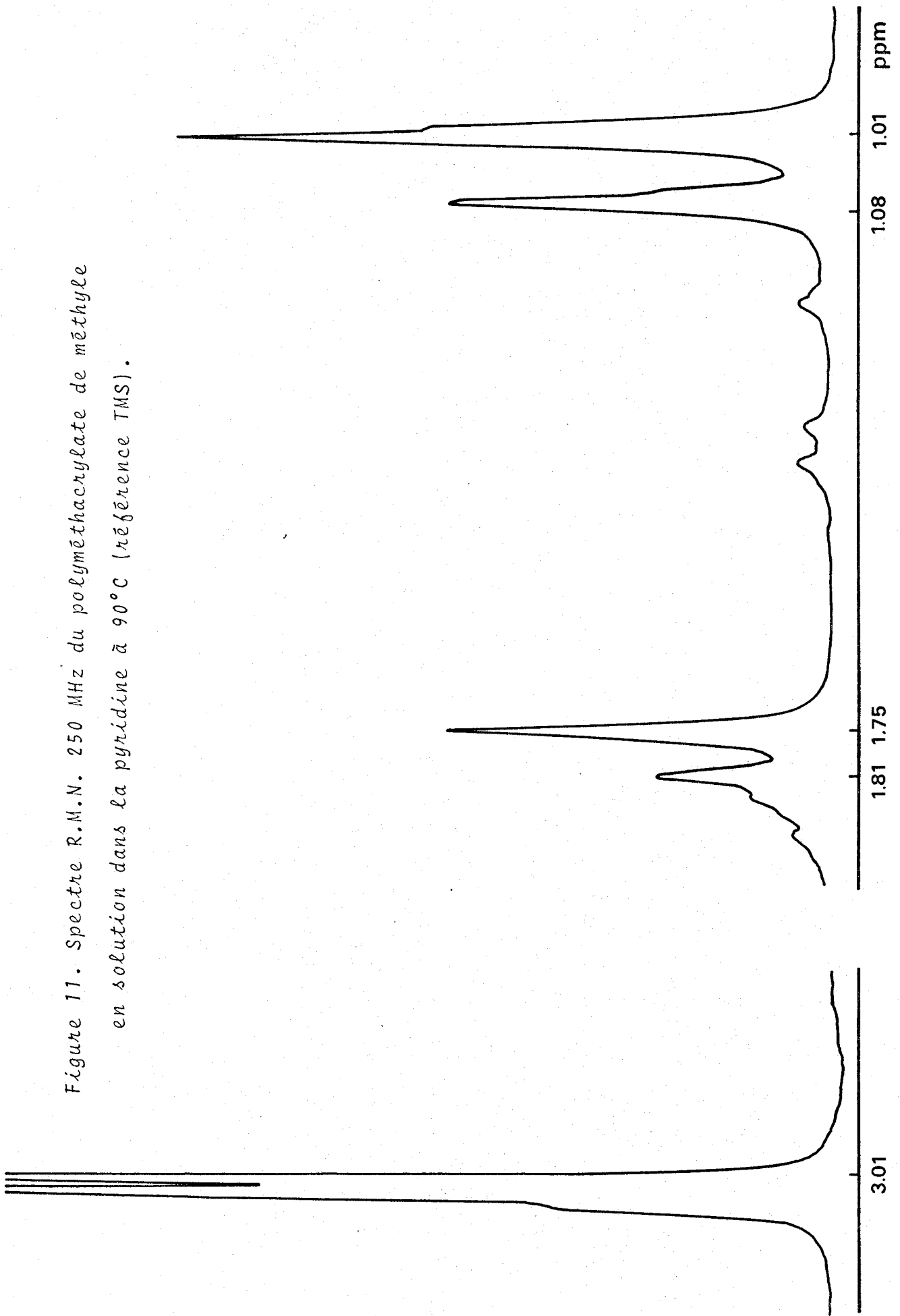
Figure 10. Spectre R.M.N. du copolymère MMA - AM

$\delta_2 = 0,126$ a) 60 MHz b) 100 MHz

b - Etude à 250 MHz.

La figure 11 représente le spectre RMN 250 MHz du polyméthacrylate de méthyle en solution dans la pyridine à 90°C. Comme précédemment nous sommes en présence de trois massifs de résonance. Les bandes à 1,01, 1,08 et 1,17 ppm dues aux protons α CH₃ appartenant à des unités méthacrylates centrées sur des triades respectivement en position syndio, hétéro et iso présentent deux épaulements à 0,99 et 1,06 ppm. Ces signaux sont généralement attribués (53) à la résonance d'unités appartenant à des pentades de

Figure 11. Spectre R.M.N. 250 MHz du polyméthacrylate de méthyle en solution dans la pyridine à 90°C (référence TMS).



type mrrr et rrmr + mmrr. Le massif dû aux protons β CH_2 est résolu en 4 raies principales à 1,75, 1,81, 1,84 et 1,88 ppm dues aux tétrades de type rrr, mrr, mrm, mmr (53).

La résonance des protons CH_3 ester apparaît dans ces conditions sous la forme de trois raies, à 3,01, 3,03 et 3,05 ppm, non attribuées. Nous allons suivre l'évolution de ces résonances lorsque l'on passe aux copolymères méthacrylate de méthyle anhydride maléique.

a) protons α CH_3

La figure 12 représente les spectres des copolymères préparés en solution dans le benzène à 60°C. On remarque une diminution de la bande à 1,01 ppm, une augmentation de la bande à 1,08 ppm et l'apparition de 3 nouvelles raies à 1,14, 1,20 et 1,24 ppm. L'attribution de ces raies est délicate du fait qu'interviennent à la fois la distribution des unités et la conformation des enchaînements. Néanmoins, nous pouvons déterminer pour chacun des copolymères la fraction d'unité méthacrylate centrée dans les triades syndio et comparer ces valeurs avec celles calculées théoriquement. Le paramètre δ_{11} est obtenu à partir des spectres RMN des homopolymères correspondants soit :

$$\text{- en solution à } 60^\circ\text{C} : \delta_{11} = 0,205$$

$$\text{- en masse à } 60^\circ\text{C} : \delta_{11} = 0,225$$

Les graphes a et b de la figure 13 représentent la comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs calculées pour les trois types de mécanismes envisagés au chapitre précédent et respectivement dans les cas de la copolymérisation à 60°C, en solution et en masse.

Dans le cas de la copolymérisation en solution, la meilleure corrélation est obtenue avec le modèle faisant intervenir un complexe à transfert de charge, par contre, dans le cas de la copolymérisation en masse la meilleure corrélation semble plutôt être obtenue avec le modèle terminal.

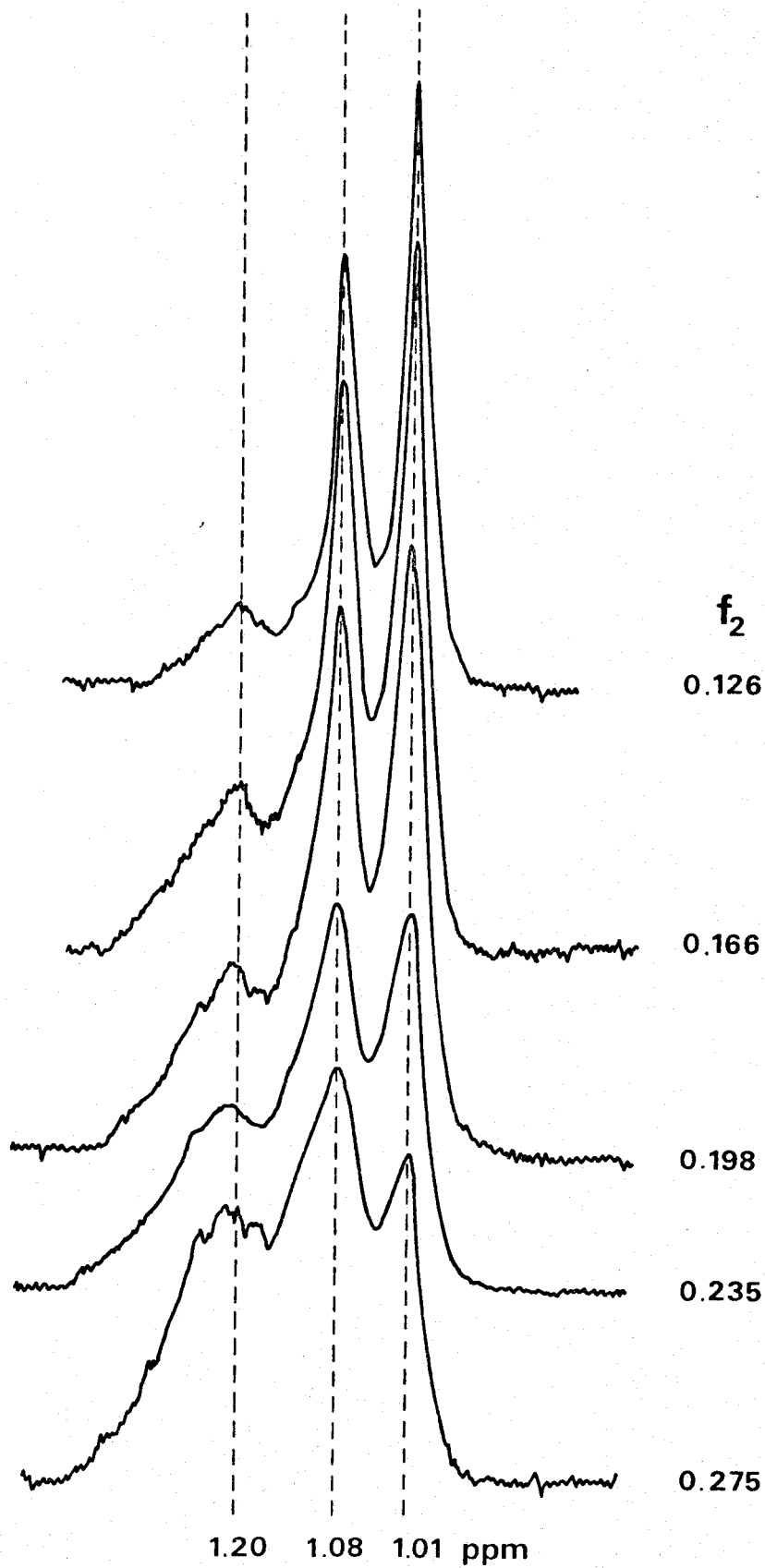


Figure 12. Evolution des spectres de RMN 250 MHz des protons αCH_3
(copolymérisation en solution à 60°C)

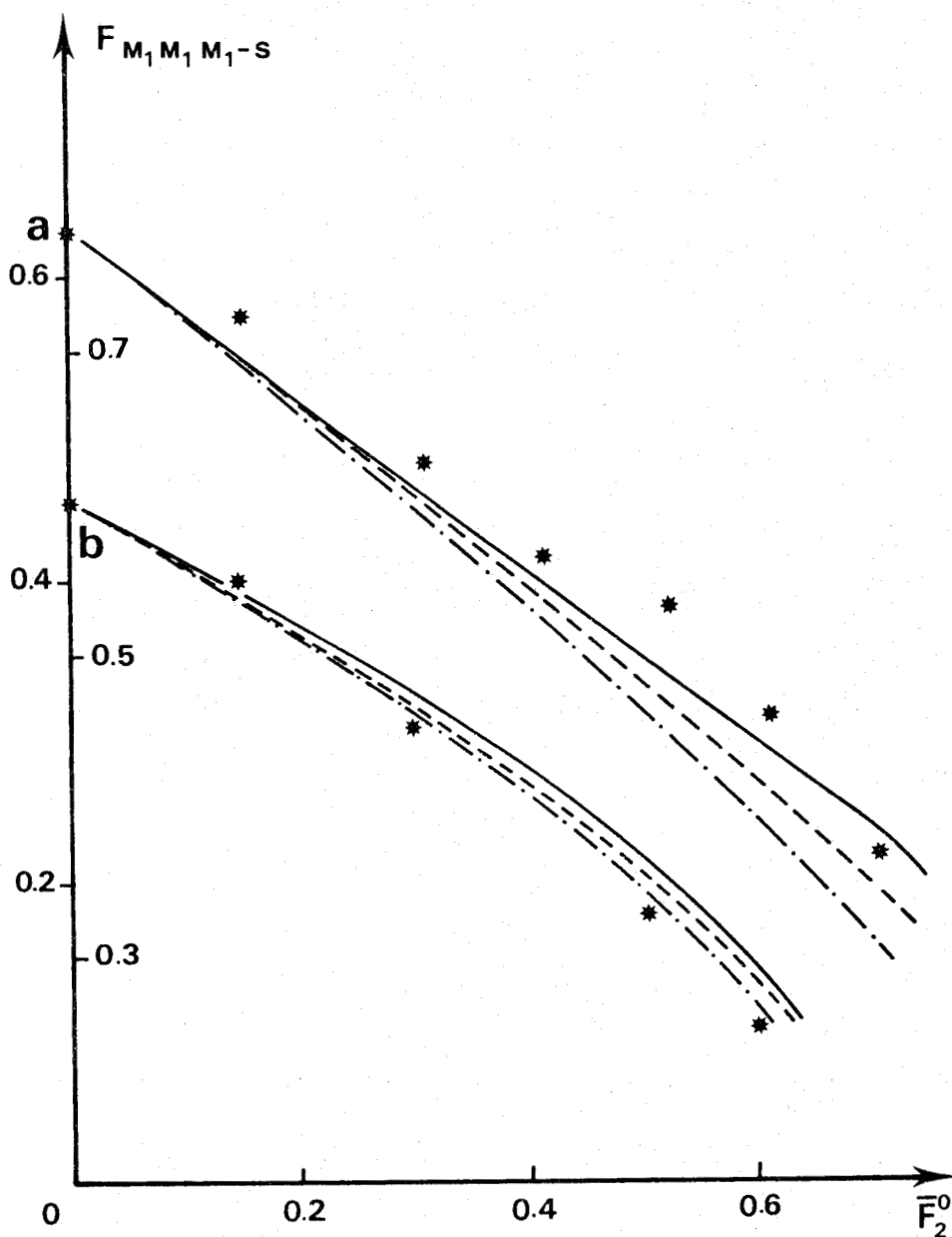


Figure 13. Comparaison entre les valeurs des fractions de triades syndio calculées et expérimentales

a) copolymérisation en solution à 60°C

b) copolymérisation en masse à 60°C

* points expérimentaux

— · — modèle terminal

--- modèle pénultième

— modèle complexe à transfert de charge.

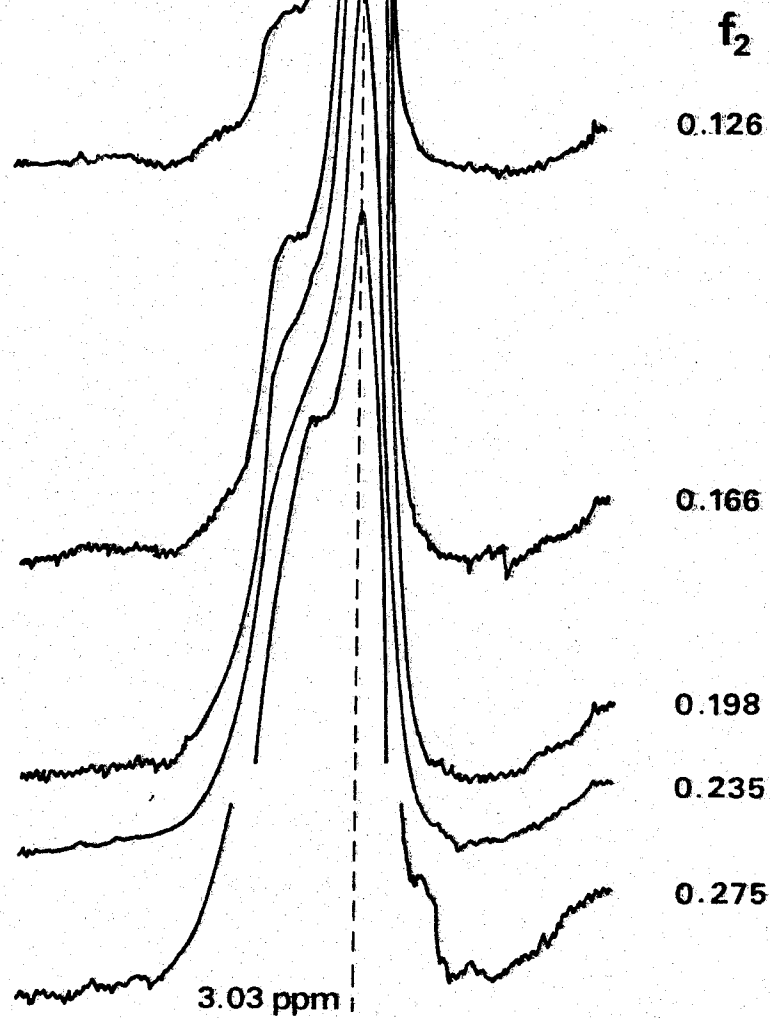


Figure 14. Evolution des spectres de RMN 250 MHz des protons CH₃ ester (copolymérisation en solution à 60°C)

β) protons CH_3 ester

La résonance de ces protons est fortement perturbée lorsque l'on passe aux copolymères. Nous notons (figure 14) : la disparition progressive de la bande à 3,01 ppm et l'apparition d'un massif centré vers 3,12 ppm ; la raie à 3,03 ppm étant peu perturbée.

γ) Conclusions

L'étude RMN à 250 MHz a confirmé les résultats obtenus à 60 MHz et la meilleure résolution nous a permis de déterminer quantitativement la fraction d'unité méthacrylate appartenant à des triades en conformation syndio.

c - Conclusions

Par résonance magnétique nucléaire du proton et au vu des résultats obtenus dans la littérature, nous espérons pouvoir déterminer :

- la longueur moyenne des séquences méthacrylate
- les fractions des triades méthacrylate dans une conformation donnée
- le paramètre de coisotacticité.

Nous n'avons pu obtenir que la fraction de triade méthacrylate en position syndio. Le paramètre de coisotacticité qui aurait pu se déduire de la connaissance d'une des fractions $F_{M_1M_1M_2}$, $F_{M_1M_2M_1}$, $F_{M_2M_1M_2}$ dans une seule conformation n'a pu être atteint du fait du manque de résolution des spectres. Par contre la trop forte résolution à 250 MHz de la résonance des protons CH_3 ester ne nous a pas permis de déterminer la longueur moyenne des séquences méthacrylate.

C - ETUDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRA ROUGE

Le polyméthacrylate de méthyle partiellement syndiotactique présente dans son spectre d'absorption infra rouge une bande à 1060 cm^{-1} qui n'existe pas dans le cas du polyméthacrylate isotactique. Cette bande a été attribuée (52) à la vibration des groupements $\alpha \text{ CH}_3$ appartenant à une triade en configuration syndiotactique dans une séquence de longueur supérieure ou égale à 4. En déterminant son intensité relative par rapport à la bande à 840 cm^{-1} qui ne paraît pas influencée par la structure, on obtient une grandeur proportionnelle à la fraction d'unité syndiotactique F_s . SCHMOLKE et coll. (52) ont utilisé cette propriété pour la détermination expérimentale de F_s dans le cas de copolymères de méthacrylate de méthyle. On effectue l'approximation que les coefficients d'extinction sont indépendants de la longueur des séquences. Le rapport de l'absorption du copolymère à celle de l'homopolymère permet, si l'on connaît le paramètre d'isotacticité, de déterminer F_s . On peut alors comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques. La figure 15 représente l'évolution des spectres infra rouge des copolymères. On note une disparition progressive de la bande à 1060 cm^{-1} lorsque la fraction molaire d'anhydride maléique augmente.

Les courbes a et b de la figure 16 comparent les fractions d'unités syndiotactiques expérimentales et calculées (les paramètres d'isotacticité utilisés sont ceux déterminés précédemment par R.M.N.) dans le cas de la copolymérisation en solution et en masse à la température de 60°C .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par résonance magnétique nucléaire. Dans le cas de la copolymérisation en solution, la meilleure corrélation est obtenue avec le modèle faisant intervenir un complexe à transfert de charge ; par contre le modèle terminal est suffisant pour décrire la copolymérisation en masse.

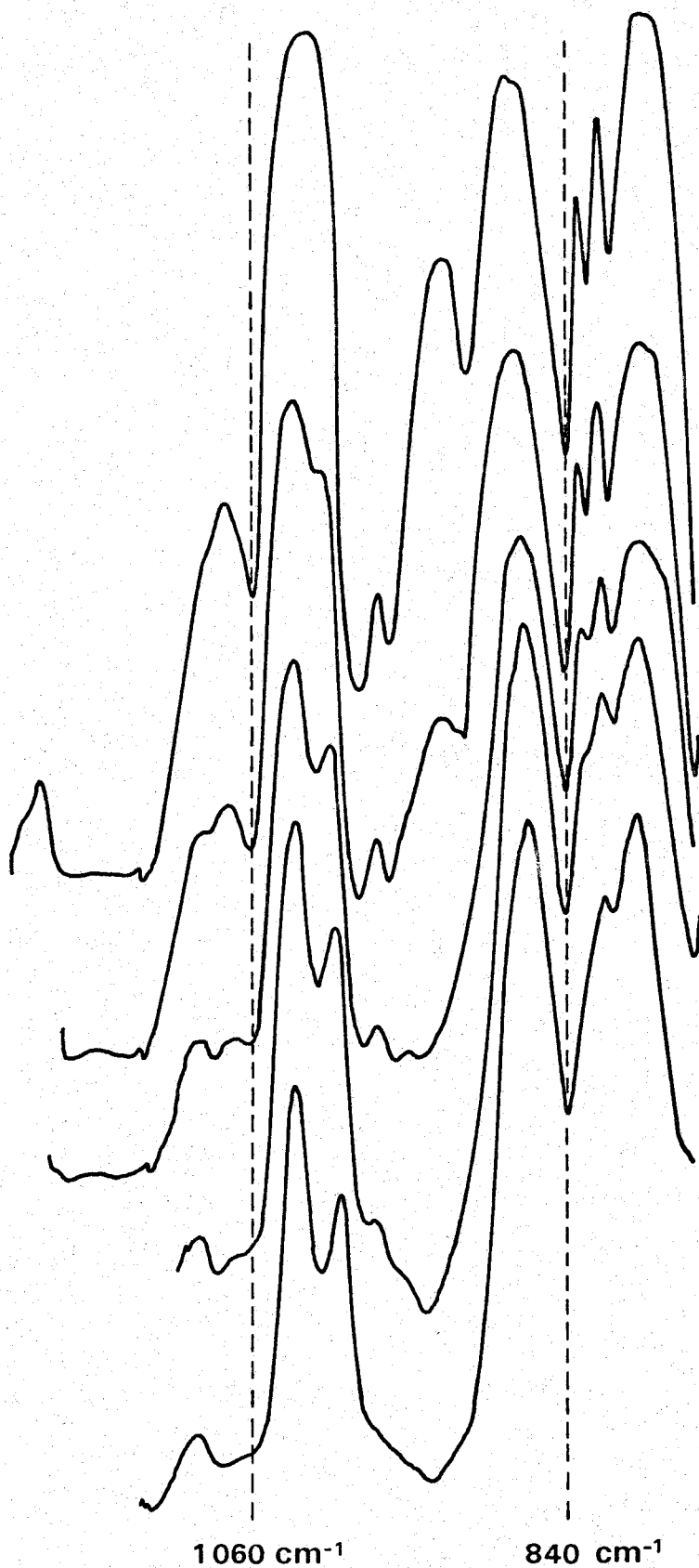


Figure 15. Spectre infra rouge (film) des différents copolymères MMA-AM préparés en solution dans le benzène et à 60°C

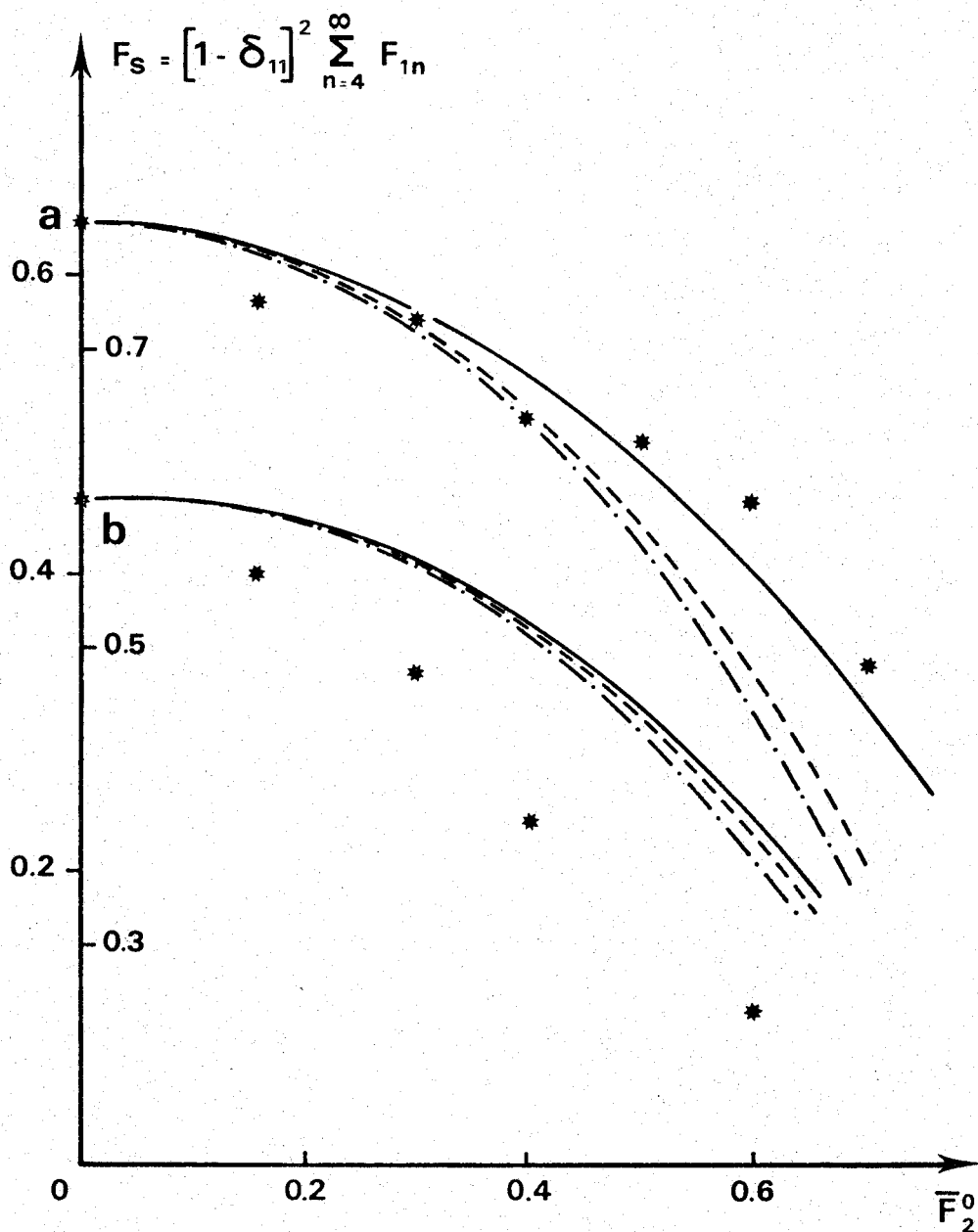


Figure 16. Comparaison entre les valeurs F_s calculées et expérimentales

a) copolymérisation en solution à 60°C

b) copolymérisation en masse à 60°C

* points expérimentaux

·-·-·- modèle terminal

---- modèle pénultième

— modèle complexe à transfert de charge.

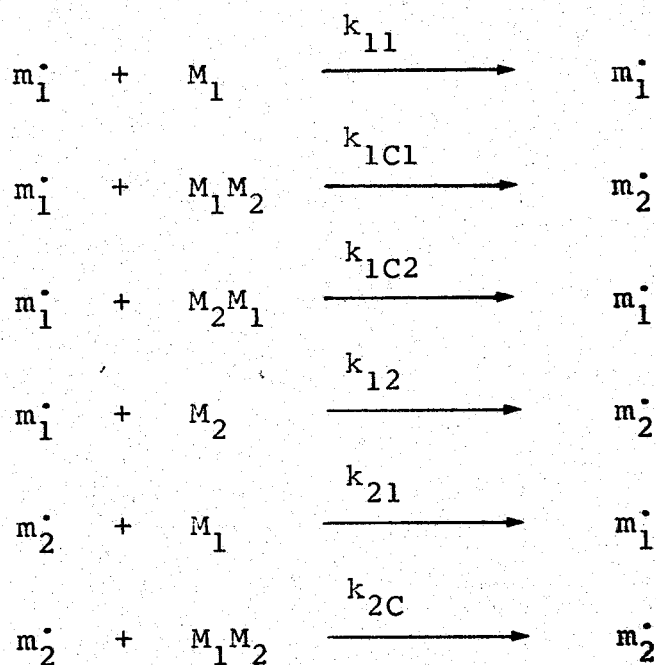
D - CONCLUSIONS

L'étude de la microstructure des copolymères méthacrylate de méthyle anhydride maléique nous permet de préciser le type de mécanisme intervenant dans la copolymérisation. En masse la réaction s'effectuerait suivant le schéma classique, par contre, en solution la copolymérisation mettrait en jeu une espèce associative entre les comonomères. DOGSON et EBBON (54) ont mis en évidence, par résonance magnétique nucléaire, une telle association, dont la constante de formation est égale à $0,43 \text{ l mole}^{-1}$. Aucune bande d'absorption de l'espèce associée n'a été mise en évidence dans l'ultra violet comme dans le visible. Nous avons, de notre part, effectué une étude identique et nous sommes arrivés aux mêmes conclusions. La connaissance de la cinétique de la réaction devrait pouvoir nous apporter des éléments intéressants quant au mécanisme possible de la copolymérisation. C'est cette étude qui fait l'objet du prochain chapitre.

V - ETUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION

La cinétique de la copolymérisation a été suivie par gravimétrie dans les conditions expérimentales suivantes : $T = 2$ moles/l., $[A.I.B.N.] = 5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, solvant : benzène. (La vitesse de la réaction est indépendante du temps pour des taux de conversion inférieurs à 15 %). Nous obtenons, comme le montre la figure 17, une relation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et la fraction molaire d'anhydride maléique du mélange réactionnel.

Le mécanisme de la copolymérisation faisant intervenir un complexe à transfert de charge corrobore les résultats expérimentaux précédents ; nous allons maintenant, examiner l'aspect cinétique de ce mécanisme. Nous sommes en présence des six réactions de propagation suivantes :



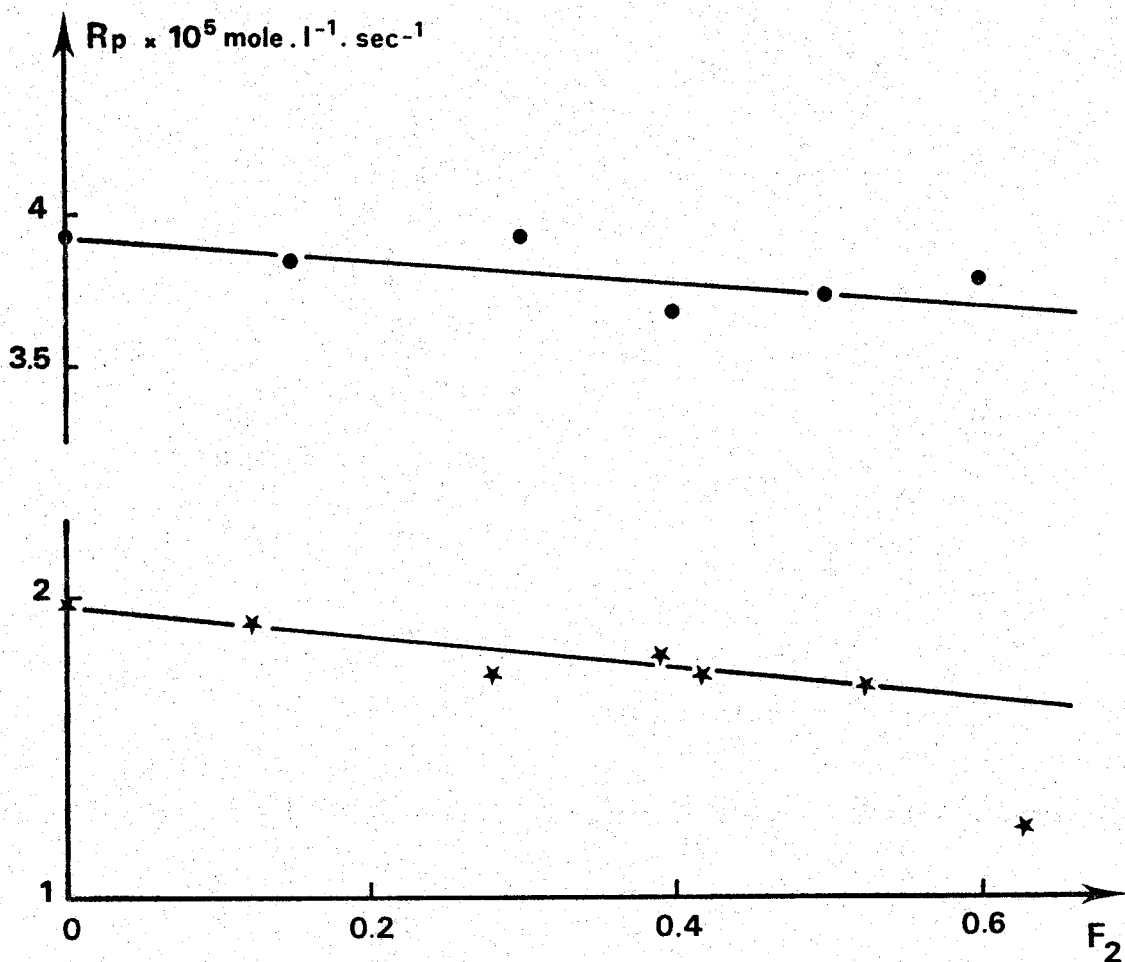


Figure 7.. Cinétique de la copolymérisation du couple MMA-AM.

● en solution benzénique à 60°C, T = 2 moles/l.

★ en solution dans l'acétate d'éthyle à 30°C,
T = 3,25 moles/l, [A.I.B.N.] = 1,29.10⁻³ mole/l.
résultats de A.M. NORTH et coll (55).

d'où :

$$R_p = - \frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} =$$

$$[m_1^{\cdot}] (k_{11}[M_1] + 2 k_{1c1}[C] + 2 k_{1c2}[C] + k_{12}[M_2]) +$$

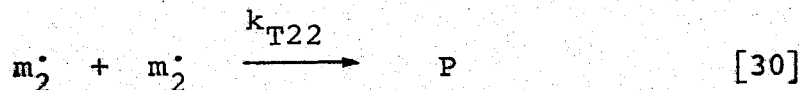
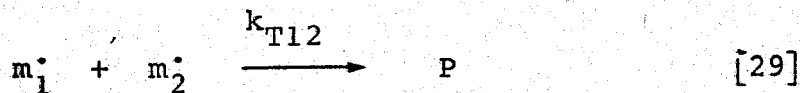
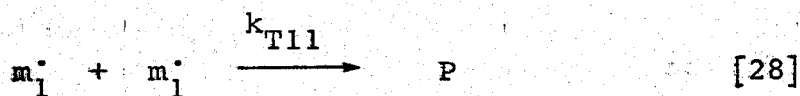
$$[m_2^{\cdot}] (k_{21}[M_1] + 2 k_{22}[C])$$

[26]

En appliquant l'état stationnaire aux différents radicaux, l'équation [26] devient :

$$R_p = [m_1^*] (k_{11}[M_1] + 3 k_{1C1}[C] + 2 k_{1C2}[C] + 2 k_{12}[M_2] + \frac{2 k_{2C} k_{1C1}}{k_{21}} \frac{[C]^2}{[M_1]} + \frac{2 k_{2C} k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2][C]}{[M_1]}) \quad [27]$$

Les réactions de terminaison peuvent être de 3 types :



On peut effectuer l'hypothèse simplificatrice suivante :

Dans la chaîne macromoléculaire la proportion de motif anhydride est petite ; la concentration des radicaux de type m_2^* sera plus faible que celle de type m_1^* et la réaction de terminaison de type [28] sera prédominante.

Nous aurons donc :

$$2 fkd [I] = 2 k_{T11} [m_1^*]^2$$

et la concentration des radicaux m_1^* sera indépendante de la concentration en monomère. Dans ces conditions la relation [27] se met sous la forme :

$$\begin{aligned}
 R_p = & \left(\frac{fk_d [I]}{k_{T11}} \right)^{1/2} (k_{11} T - F_2 (k_{11} T - 3 k_{1C1} K T^2 - 2 k_{1C2} K T^2 - 2 k_{12} T)) \\
 & + F_2^2 (- 3 k_{1C1} K T^2 - 2 k_{1C2} K T^2 + \frac{2 k_{2C} k_{12} K T^2}{k_{21}} + \frac{2 k_{2C} k_{1C1} K^2 T^3}{k_{21}}) \\
 & - F_2^3 \left(\frac{T^3 k_{2C} k_{1C1} K^2}{k_{21}} \right) \quad [31]
 \end{aligned}$$

On obtient, pour expression de la vitesse, un polynôme en F_2 . Suivant les valeurs relatives des différentes constantes, la vitesse de la réaction peut être indépendante de la fraction molaire d'anhydride maléique, et en particulier si :

$$k_{11} \neq 3 k_{1C1} K T + 2 k_{1C2} K T + 2 k_{12}$$

$$k_{11} > - 3 k_{1C1} K T - 2 k_{1C2} K T + \frac{2 k_{2C} k_{12} K T}{k_{21}} + \frac{2 k_{2C} k_{1C1} K^2 T^2}{k_{21}}$$

$$k_{11} > \frac{2 k_{2C} k_{1C1} K^2 T^2}{k_{21}}$$

A.M. NORTH et coll (55) ont observé le même effet cinétique lors de la copolymérisation dans l'acétate d'éthyle, à 30°C et pour une concentration totale en comonomère de 3,25 moles/l. (Fig. 17). Ces auteurs expliquent cet effet par le fait que les réactions de terminaison sont contrôlées par la diffusion.

Nous pensons que la cinétique de la copolymérisation ne présente pas d'effet suffisamment marqué pour servir de support à un modèle théorique quelqu'il soit.

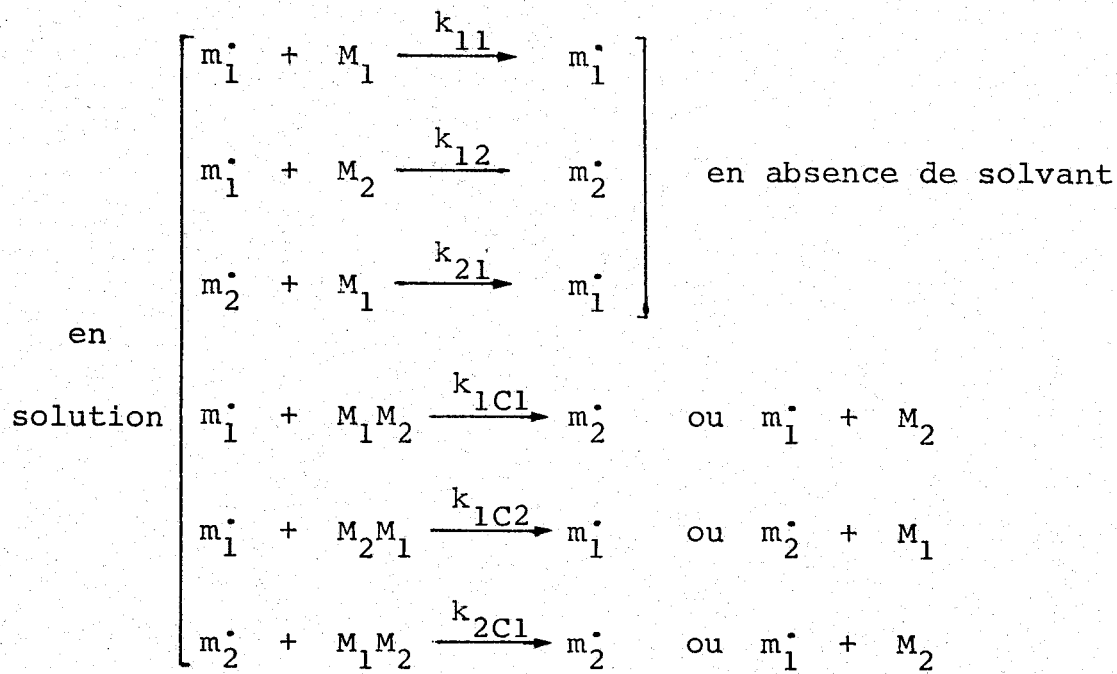
VI - CONCLUSIONS : DISCUSSION DU MECANISME

DE LA COPOLYMERISATION.

L'ensemble des résultats expérimentaux nous permet de distinguer deux cas : en absence de solvant la copolymérisation s'effectue suivant le modèle terminal ; en présence de solvant on a en plus participation d'une espèce associative. Cette espèce ne présente pas les propriétés des complexes de type transfert de charge, les interactions principales de cette association seront probablement de type dipole-dipole. En absence de solvant, la constante diélectrique élevée (due à la forte concentration de l'anhydride maléique), ne favorise pas de telles associations et la concentration en espèce associée sera dans ces conditions très faible.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, une espèce associative peut s'ajouter sur la chaîne en croissance, soit totalement, soit partiellement, suivant la position relative des centres réactifs. Nous n'avons pas étudié théoriquement la géométrie de l'association car la molécule de méthacrylate de méthyle possède deux conformations stables (56), ce qui a pour effet de doubler l'ensemble des calculs à effectuer. De plus la connaissance de la conformation de la chaîne n'est pas suffisante pour permettre de confirmer les suppositions qui auraient été déduites de l'étude théorique.

Nous sommes donc dans le cas de la copolymérisation du couple méthacrylate de méthyle anhydride maléique, en présence des réactions de propagation suivantes :



BIBLIOGRAPHIE

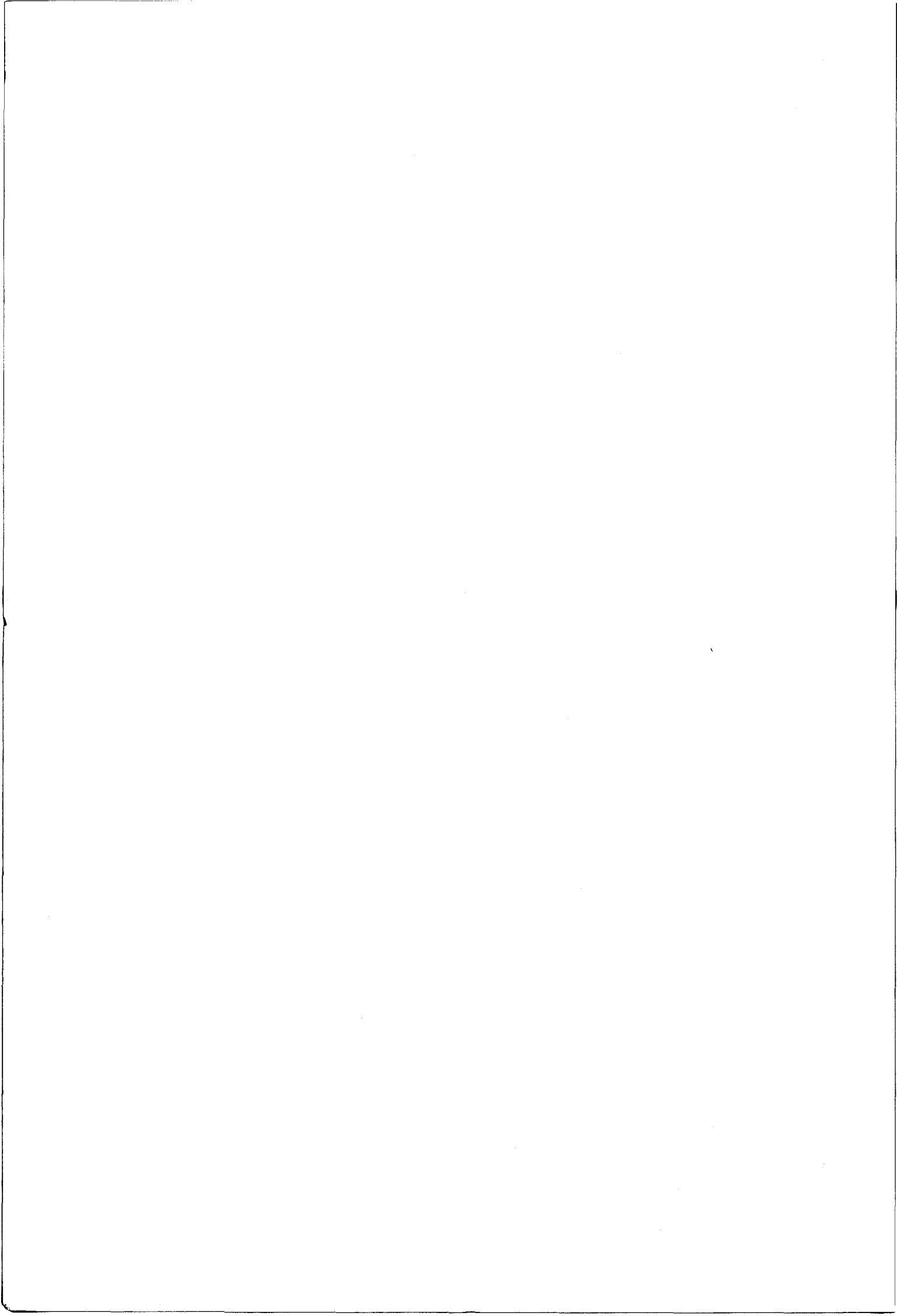
- (1) F.R. MAYO, F.M. LEWIS,
(1944) J. Amer. Chem. Soc., 66 1594-1601.
- (2) T. ALFREY, G. GOLDFINGER,
(1944) J. Chem. Phys., 12 205.
- (3) L.J. YOUNG,
(1961) J. Polym. Sci., 54 511.
- (4) V. JAACKS,
(1972) Makromol. Chem., 161 161-172.
- (5) V. JAACKS,
(1967) Makromol. Chem., 105 289-291.
- (6) V.E. MEYER, G.G. LOWRY,
(1965) J. Polym. Sci., A 1, 3 2843-2851.
- (7) V.E. MEYER,
(1966) J. Polym. Sci., A 1, 4 2819-2830.
- (8) R.K.S. CHAN, V.E. MEYER,
(1968) J. Polym. Sci., C 25 11-21.
- (9) I.S. KEIST,
(1946) J. Amer. Chem. Soc., 68 1781-1784.
- (10) G.E. MOLAU,
(1967) J. Polym. Sci., A 1, 5 401.
- (11) K.A. MAKAROV, G.M. TOMASHEVKAYA, Ye PYN'KIN,
A.F. NIKOLAYEV,
(1971) Vysokomol. Soyed., A 13 (12) 2739-2745.
- (12) F.R. MAYO, F.M. LEWIS,
(1944) J. Amer. Chem. Soc., 66 1594-1601.
- (13) G.R. BROWN, J.G. BYRNE,
(1969) Polymer G.B., 10 333-337.
- (14) G.A. SHTRAIKHMAN,
(1958) Zh. Fiz. Khim., 32 512.

- (15) D.R. MONTGOMERY, C.E. FRY,
(1968) J. Polym. Sci., C 25 59-65.
- (16) C. WALLING, E.R. BRIGGS,
(1944) J. Amer. Chem. Soc., 66 1594.
- (17) T. ALFREY, Jr. J.J. BOHRER, H. MARK,
(1952) Copolymerization (High Polymers VIII) Interscience
New-York 8-23.
- (18) P.W. TIDWELL, G.A. MORTIMER,
(1965) J. Polym. Sci., A 3 369-387.
- (19) P.W. TIDWELL, G.A. MORTIMER,
(1970) J. Macromol. Sci., C 42 281-312.
- (20) D.W. BEHNKEN,
(1964) J. Polym. Sci., A 2 645-668.
- (21) D. BRAUN, W. BRENDLEIN, G. MOTT,
(1973) Europ. Polym. J., 9 1007-1012.
- (22) L.I. BATIK, M. Ye BASNER, B.K. BASOV, V.L. TSAILINGOL'D,
KOROBOV,
(1971) Vysokomol. Soyed., A 13-5 1133-1138.
- (23) M. FINEMANN, S.D. ROSS,
(1950) J. Polym. Sci., 5 269.
- (24) F.M. LEWIS, C. WALLING, W. CUMMINGS, E.R. BRIGGS,
F.R. MAYO,
(1948) J. Amer. Chem. Soc., 70 1519.
- (25) R.M. JOSHI, S.L. KAPUR,
(1954) J. Polym. Sci., 14 508.
- (26) R.M. JOSHI, S.L. KAPUR,
(1956) J. Polym. Sci., 19 582.
- (27) R.M. JOSHI, S.G. JOSHI,
(1971) J. Macromol. Sci., A 5 1329-1338.
- (28) C. TOSI,
(1973) Europ. Polym. J., 9 357-365.
- (29) A.I. YEZRILEV, E.L. BROKHINA, V.S. ROSKIN,
(1969) Vysokomol. Soyed., A 11-8 1670-1680.

- (30) T. KELEN, F. TUDOS,
(1975) J. Macromol. Sci., A 9 1-27.
- (31) R.M. JOSHI,
(1973) J. Macromol. Sci., A 7 1231-1245.
- (32) G.E. HAM, R.G. FORDYCE,
(1951) J. Amer. Chem. Soc., 73 1186.
- (33) C. PICHOT,
(1976) Thèse, Lyon.
- (34) J.A. SEINER, M. LITT,
(1971) Macromolecules, 4 308-311.
- (35) F. TUDOS, T. KELEN, T. FÖLDESBEREZHNIKH,
(1975) J. Polym. Sci., D 50 109-132.
- (36) G.E. HAM,
(1957) J. Polym. Sci., 24 349.
- (37) E. MERZ, T. ALFREY, G. GODFINGER,
(1944) J. Chem. Phys., 12 205.
- (38) C.W. PYUNG,
(1970) J. Polym. Sci., A 2, 8 1111-1126.
- (39) F.P. PRICE,
(1962) J. Chim. Phys., 36 209-218.
- (40) C. TOSI,
(1975) Makromol. Chem., 176 453-457.
- (41) G.E. HAM,
J. Macromol. Sci., A 5 815-818.
- (42) C.U. PITTMAN, JR., T.D. ROUNSEFELL,
(1973) J. Polym. Sci., A 1, 11 621-628.
- (43) W.G. BARB,
(1953) J. Polym. Sci., 11 117.
- (44) C.U. PITTMAN, JR., T.D. ROUNSEFELL,
(1975) Macromolecules, 8 46-50.
- (45) B.K. KANG, K.F. O'DRISCOLL, J.A. HOWELL,
(1972) J. Polym. Sci., 10 2349-2363.

- (46) M.C. WILDE, G. SMETS,
(1950) J. Polym. Sci., 5 253-258.
- (47) D.C. BLACKLEY, H.W. MELVILLE,
(1956) Makromol. Chem., 18 16-36.
- (48) K. ITO, Y. YAMASHITA,
(1965) J. Polymer. Sci., B 3 625-630.
- (49) Y. MORI, A. UEDA, H. TANZAWA, K. MATSUZAKI, H. KOBAYASHI,
(1975) Makromol. Chem., 176 699-708.
- (50) F.A. BOVEY,
(1969) Polymer Conformation and Configuration,
Academic Press. New-York.
- (51) J. GUILLOT,
(1968) Ann. Chim., 3 441-456.
- (52) R. SCHMOLKE, H. HERMA, V. GROBE,
(1965) Faserforsch. u. Textilteehn., 16 589-597.
- (53) H.L. FRISH, C.L. MALLOWS, F. HEATLEY, F.A. BOVEY,
(1968) Macromolecules, 1 533-537.
- (54) K. DODGSON, J.R. EBDON,
(1974) Makromol. Chem., 175 3173-3180.
- (55) A.M. NORTH, D. POSTLETHWAITE,
(1964) Polymer, 5 237-245.
- (56) M. KOMIYAMA, H. HIRAI,
(1976) J. Polymer. Sci., A 14 627-654.

C O N C L U S I O N



Les travaux exposés dans la première partie de ce mémoire ont montré que la copolymérisation alternée du couple anhydride maléique acétate de vinyle s'effectue suivant les conditions expérimentales :

- soit par l'intermédiaire des monomères libres
- soit par l'intermédiaire des monomères libres et d'un complexe associatif (1/1) entre les comonomères, ce complexe ayant été mis expérimentalement en évidence.

Ces associations sont généralement représentées par un transfert électronique entre les doubles liaisons vinyliques des comonomères. Cette représentation n'a pas été vérifiée par l'étude conformationnelle théorique ; le transfert électronique ne s'effectue pas uniquement par l'intermédiaire des doubles liaisons, et ce transfert n'est qu'un des facteurs intervenant dans l'énergie de stabilisation. L'étude théorique nous a également permis de déterminer la géométrie du complexe associatif anhydride maléique acétate de vinyle, les résultats expérimentaux confirment les résultats théoriques.

Nous avons pu mettre en évidence, par une étude conformationnelle originale, une différence entre les microstructures des copolymères alternés préparés dans des conditions telles que l'on ait ou non participation du complexe associatif. Cette différence est due au fait que l'addition totale d'un complexe associatif sur la chaîne en croissance induit une conformation particulière de la dernière diade créée. Cette observation nous a permis de montrer que le complexe associatif pouvait s'additionner entièrement ou partiellement sur la chaîne en croissance (suivant le sens de l'addition du complexe). Ces deux modes d'addition s'expliquent par la géométrie de l'association intermoléculaire.

La complexation des comonomères est un phénomène régit par de nombreuses variables (solvant complexant des comonomères, température....). En absence de solvant, la

copolymérisation ne s'effectue pas uniquement par l'intermédiaire du complexe associatif contrairement aux prévisions théoriques. Nous pensons que dans ce cas, la constante diélectrique élevée, induite par la forte concentration de l'anhydride maléique, a pour effet de diminuer les attractions intermoléculaires entre les comonomères.

Nous pouvons obtenir, en faisant varier les conditions expérimentales, des copolymères dont la microstructure est différente. Ces copolymères pourront donc présenter des propriétés physiques et chimiques différentes ; dans le cas des copolymères acétate de vinyle anhydride maléique par exemple, une meilleure stabilité thermique est obtenue lorsque les copolymères sont préparés en absence de complexe associatif.

La deuxième partie de ce travail porte sur le mécanisme de la copolymérisation statistique du couple anhydride maléique méthacrylate de méthyle, en solution dans le benzène et en absence de solvant.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres caractérisant divers modèles de copolymérisation par l'analyse des courbes de composition, et nous avons ensuite étudié la microstructure des chaînes macromoléculaires.

L'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux nous a montré que la copolymérisation s'effectue, en solution dans le benzène, par l'intermédiaire des monomères libres et d'un complexe associatif 1/1 entre les comonomères ; par contre, en absence de solvant, nous avons uniquement participation des monomères libres. De même que dans le cas du couple anhydride maléique acétate de vinyle, la constante diélectrique élevée rompt l'association intermoléculaire.

Nous avons mis en évidence, dans la première partie, la possibilité, pour une espèce associative, de s'additionner totalement ou partiellement sur la chaîne en croissance .

Dans le cas du couple méthacrylate de méthyle anhydride maléique, la connaissance de la microstructure des copolymères est insuffisante pour préciser le mode d'addition du complexe associatif.

