

50376
1978
121

N° d'ordre : 691

50376
1978
121

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

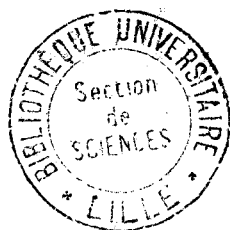
par

Bernard TIZIANEL

COPOLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE

ET DU 2,5 FURANNEDIONE 3 METHYLE.

INFLUENCE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES



Soutenue le 16 Juin 1978, devant la Commission d'Examen

MM.	M. LUCQUIN	Président
	C. LOUCHEUX	Rapporteur
	E. GOETHALS	Invité
	C. CAZE	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences
et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, SAVART, 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

.../...

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO 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

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.	SEQUIER 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	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMARD 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
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTTEL 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

Mlle SPIK Geneviève
M. STANKIENICZ 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
Mme 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
pour leur dévouement*

A EDITH, MA FEMME

En témoignage de ma profonde affection

A MATHIEU, MON FILS

Avec toute ma tendresse

A MES AMIS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille où Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements et de mes sentiments dévoués et respectueux.

Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, nous a fait l'honneur de présider cette thèse. Qu'il veuille accepter mes plus respectueux remerciements.

Je remercie très sincèrement Monsieur E. GOETHALS, Professeur à l'Université de Gand, d'avoir accepté de participer à ce jury.

C'est un plaisir pour moi d'associer Monsieur C. CAZE à mes remerciements, à la fois pour avoir accepté d'examiner ce travail mais aussi parce qu'il m'a consacré un temps précieux et m'a fait bénéficier de sa grande expérience scientifique. Je suis heureux de lui exprimer ma reconnaissance la plus respectueuse et sincère.

Je remercie également tous mes amis du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour la profonde amitié qu'ils m'ont témoignée.

J'associe à ces remerciements Mademoiselle A. OLIVIER qui a dactylographié cette thèse ainsi que Mesdames SAINLEGER et THOMAS qui en ont réalisé l'impression. Qu'elles recueillent ici mes remerciements pour leur excellent travail.

P L A N

INTRODUCTION

A - CARACTERISATION DES COPOLYMERES ET DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION

- I - Techniques expérimentales
- II - Caractérisation par spectrophotométrie infra rouge
- III - Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du proton
- IV - Détermination de la composition des copolymères
 - 1 - par conductimétrie
 - 2 - par RMN du proton
- V - Détermination des courbes de copolymérisation

B - ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYMERISATION

- I - Généralités
- II - Etude cinétique en milieu benzénique
 - 1 - Influence de la concentration en amorceur
 - 2 - Influence de la concentration totale en comonomères
- III - Etude cinétique en milieu tétrahydrofurannique
- IV - Interprétation des résultats obtenus
 - 1 - Mécanisme de SHIROTA
 - 2 - Mécanisme de TSCHUCHIDA et TOMONO
 - 3 - Mécanisme de CAZE
 - 4 - Conclusion

C - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

- I - Généralités

II - Méthodes de détermination de la constante d'équilibre

- 1 - Détermination par spectrophotométrie ultraviolette
- 2 - Détermination par résonance magnétique nucléaire du proton
- 3 - Validité et limitation des méthodes exposées
 - a - Influence des concentrations initiales
 - b - Effet du solvant
 - c - Présence d'équilibres multiples

III - Etude expérimentale de la complexation : 2,5 furanne-dione 3 méthyl - acétate de vinyle

- 1 - Etude par spectrophotométrie ultraviolette
 - a - Etude du système AC - AV - cyclohexane
 - b - Etude du système AC - THF - cyclohexane
 - c - Etude du système AC - Benzène - cyclohexane
 - d - Conclusion

IV - Conclusion

D - ETUDE DE LA CONFIGURATION DES COPOLYMERES

I - Généralités

II - Etude des copolymères préparés en milieu benzénique

- 1 - par RMN du proton
- 2 - par décomposition thermique
- 3 - interprétation des résultats obtenus

III - Etude des copolymères préparés en milieu THF

- 1 - par RMN du proton
- 2 - par décomposition thermique
- 3 - interprétation des résultats obtenus

CONCLUSION

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

Récemment au laboratoire, des études ont porté sur les mécanismes des copolymérisations radicalaires alternées et plus particulièrement sur le système anhydride maléique - acétate de vinyle dans différents solvants (1). Il nous a semblé intéressant, de manière à généraliser les résultats obtenus, d'étudier le système Acétate de vinyle (AV) - 2,5 furannedione 3 méthyl ou anhydride citraconique (AC). A notre connaissance ce couple n'a pas été étudié et nous avons dans un premier temps déterminé les courbes de copolymérisation. Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, nous obtenons des copolymères alternés. L'étude de la copolymérisation du couple AC - AV s'intègre donc dans le cadre de l'étude des mécanismes des copolymérisations radicalaires alternées.

Différentes théories ont été proposées dans le but d'expliquer le mécanisme de ces copolymérisations :

- La copolymérisation alternée est favorisée par des interactions électrostatiques entre les différents monomères polarisés et les radicaux qui diminuent l'énergie d'activation (2).

- Elle est expliquée à partir d'une stabilisation par résonance de complexes à transfert de charge formés par les macroradicaux et les monomères (3).

- Elle serait due au fait que les constantes de vitesse de propagation croisées sont supérieures aux autres constantes de vitesse (4).

- La copolymérisation alternée est également expliquée à partir de l'existence d'un complexe associatif entre les comonomères, ce complexe étant du type transfert de charges. YASHAMITA et coll. (5) ont établi une corrélation entre la valeur de la constante de stabilité des complexes à transfert de charge entre comonomères et la facilité d'obtention des copolymères alternés correspondants c'est dans le cas des complexes peu stables ($1 > K > 10^{-2}$)

que le mécanisme de la copolymérisation est le plus discuté car on peut avoir soit homopolymérisation du complexe à transfert de charge (6-7), soit participation simultanée des monomères libres et du complexe à transfert de charge, ce dernier pouvant s'additionner comme une entité entière sur la chaîne en croissance (8-9) ou ne pas s'additionner entièrement (10-11-1). Nous avons donc réalisé une étude cinétique de la copolymérisation, étude qui ne nous a pas permis d'attribuer de manière univoque, au couple AC-AV, un mécanisme réactionnel. Nous avons donc envisagé une étude configurationnelle afin de déterminer, de manière plus précise le mécanisme de la copolymérisation.

A - CARACTERISATION DES COPOLYMERES

ET DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les copolymérisations sont effectuées dans des ballons à sceller. Ceux-ci sont raccordés à une ligne à vide, et dégazés sous une pression de 10^{-5} Torr par la méthode des solidifications et liquéfactions successives. L'opération est renouvelée trois fois. Après scellement, sous vide, l'ampoule est mise dans un bain d'huile thermostaté à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Le 2,5 furannedione, 3 méthyl est un produit Aldrich utilisé tel quel. Le benzène est déthiophéné par lavage à l'acide sulfurique, séché sur chlorure de calcium puis distillé sur sodium. Pour éviter les traces d'eau, on ajoute au tétrahydrofuranne de la benzophenone, qui réagit avec les composés donneurs de protons, celui-ci est ensuite distillé sur sodium. L'acétate de vinyle est purifié par deux lavages avec une solution aqueuse de soude, puis deux lavages à l'eau, séchage sur chlorure de calcium et distillation à pression atmosphérique. Le polymère est précipité dans l'éther de pétrole qui a été au préalable séché sur chlorure de calcium. Il est redissous dans le tétrahydrofuranne, puis reprécipité, cette opération étant répétée 3 fois, il est ensuite séché sous vide à 40°C jusqu'à poids constant.

II - CARACTERISATION PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRA-ROUGE

La figure n° 1 représente le spectre infra rouge d'un copolymère obtenu sous forme de film par évaporation d'une solution concentrée tétrahydrofurannique sur une pastille de KBr. L'attribution des différentes bandes d'absorption (12) est donnée dans le tableau N° 1.

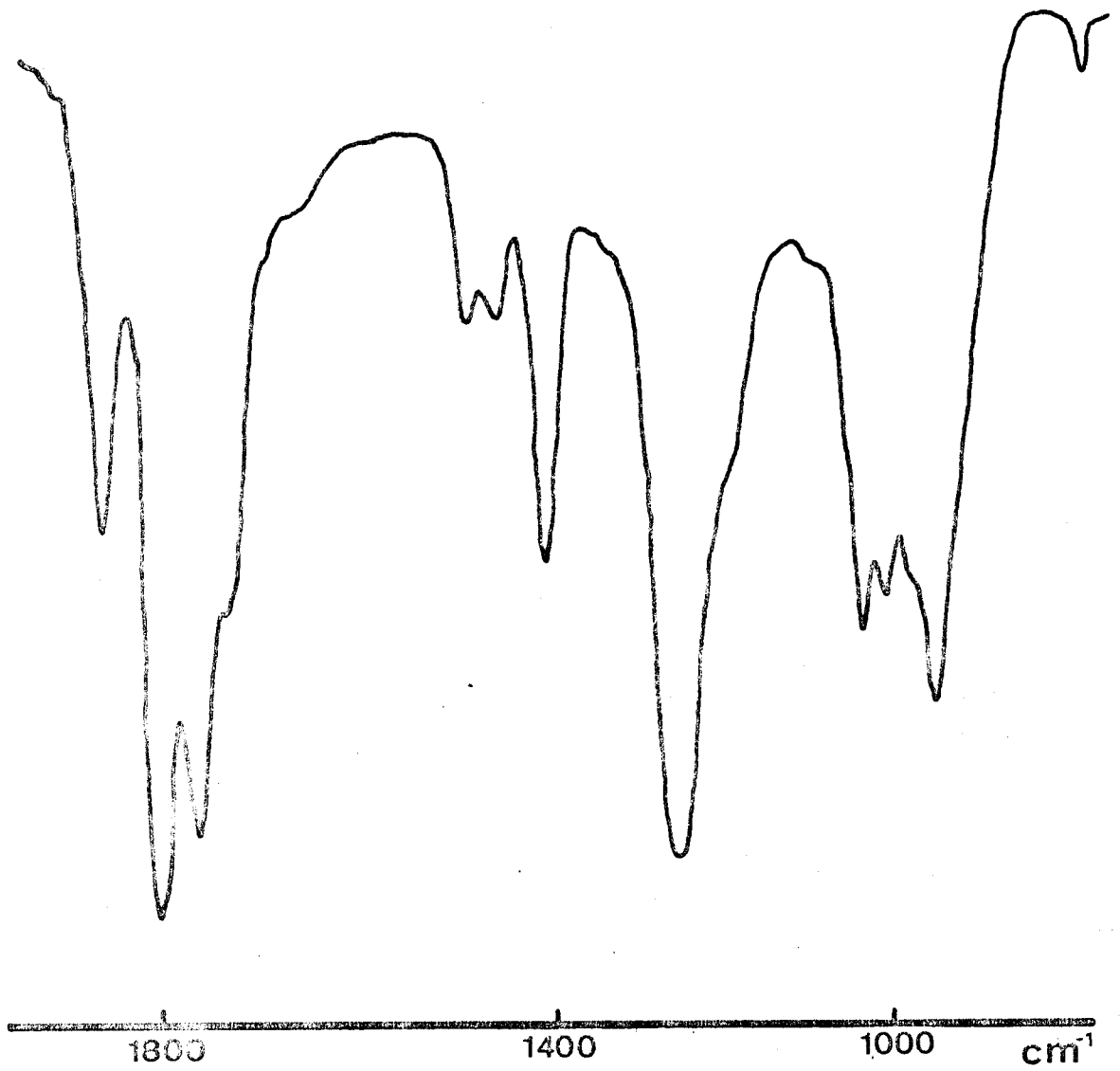


Figure N° 1

Spectre infra rouge du copolymère AC - AV



$\nu \text{ cm}^{-1}$	Groupe ment absorbant
1870 1790	anhydride d'acide
1740	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \text{O} \text{ ester}$
1440 1380	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{CH}_3$
1230	$\begin{array}{c} - \text{C} - \text{O} - \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{ acétate}$
1090 940	$- \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{anhydride}$
990 800	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{H}$

Tableau N° 1

Attribution des bandes d'absorption
infra rouge du copolymère

III - CARACTERISATION PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

Les spectres ont été déterminés sur un appareil Varian T 60. Ils ont été réalisés en milieu pyridinique avec le tétraméthylsilane comme référence. Le spectre représenté sur la figure N° 2 met en évidence trois massifs de résonance.

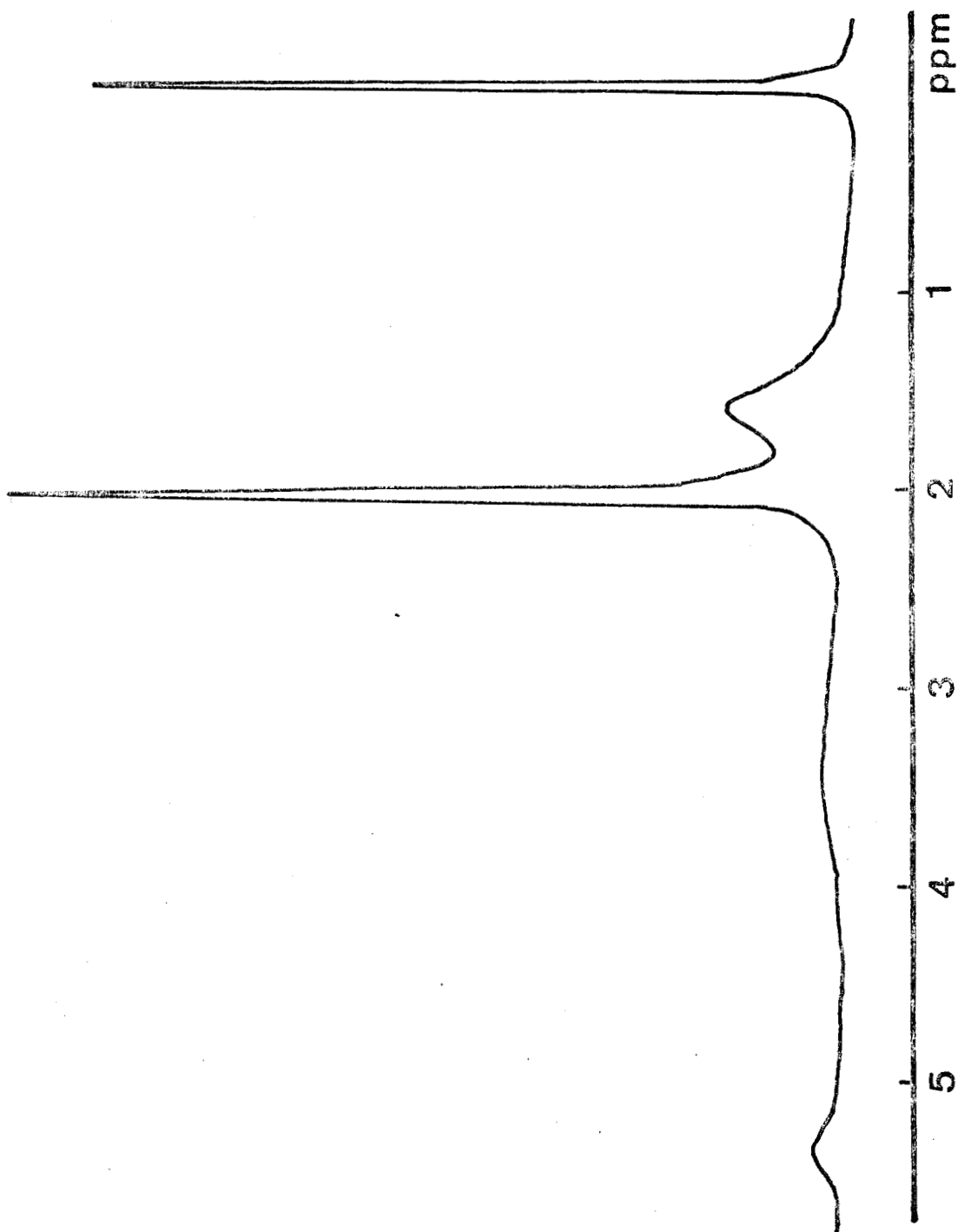


Figure N° 2

Spectre RMN du copolymère AC-AV préparé en milieu benzénique



$$\% \text{ AC} = \frac{43 \text{ VN } 10^{-3}}{\text{P} - 13 \text{ VN } 10^{-3}}$$

V : volume en cm^3 de soude nécessaire à la neutralisation

N : normalité de la soude

P : poids en g de copolymère

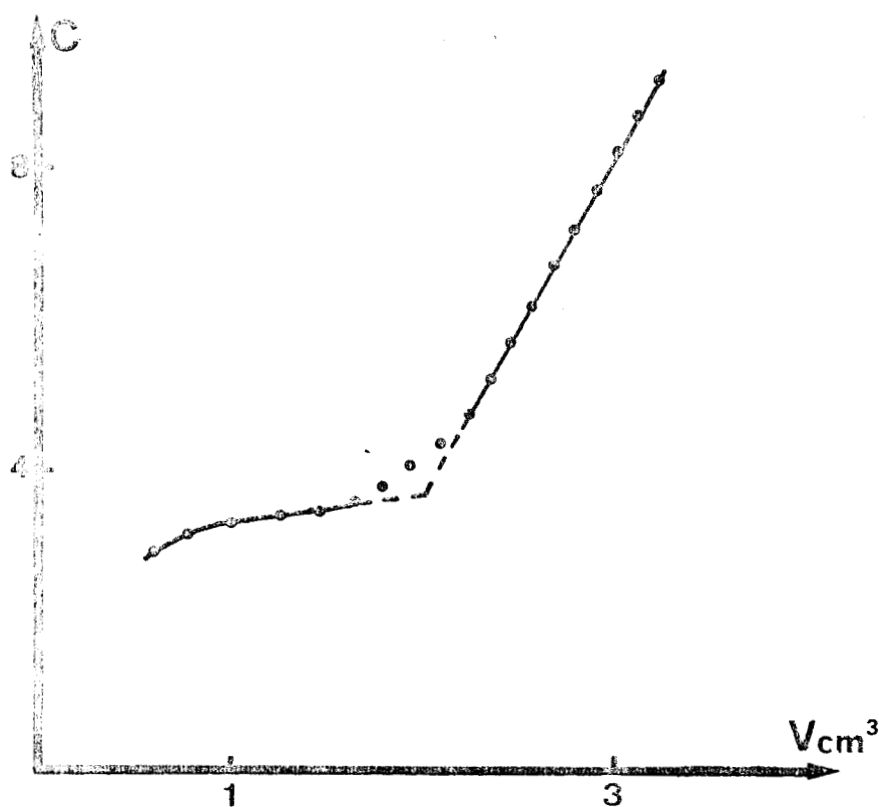


Figure N° 3

Variation de la conductance en fonction
du volume de soude versé

2 - Par RMN du proton

A partir des spectres décrits précédemment, il est possible de déterminer la composition des copolymères en mesurant les proportions relatives de chacun des pics.

Si a représente l'aire du pic dû à la résonance des protons
CH₃

Si b représente l'aire du pic dû à la résonance des protons
CH₂ appartenant au motif acétate.

nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\% \text{ AC} = \frac{2 a - 3 b}{3 b}$$

Dans le cas où le copolymère est alterné, le rapport de surface doit être égal à 1.

V - DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION

Les copolymérisations sont effectuées dans les conditions expérimentales suivantes :

$$[\text{AIBN}] = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

T = concentration totale initiale en comonomère dans le mélange réactionnel

$$T = [M_1] + [M_2] = 2 \text{ moles/l}$$

l'indice 1 se rapportant à l'acétate de vinyle

l'indice 2 au 2,5 furannédione 3 méthyl.

Nous définirons également pour la suite de notre exposé, les concentrations dans le mélange de monomères en fonction des fractions molaires, F₁

$$[M_2] = F_2 T$$

et

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

De même f₁ représentera la fraction molaire du constituant i dans le copolymère.

Les solvants utilisés lors de ces copolymérisations sont soit le benzène, soit le tétrahydrofuranne. Les températures de réaction sont respectivement de 60°C et de 70°C.

Le graphe de la figure (4₁) représente $f_2 = g(F_2)$, le solvant étant le benzène.

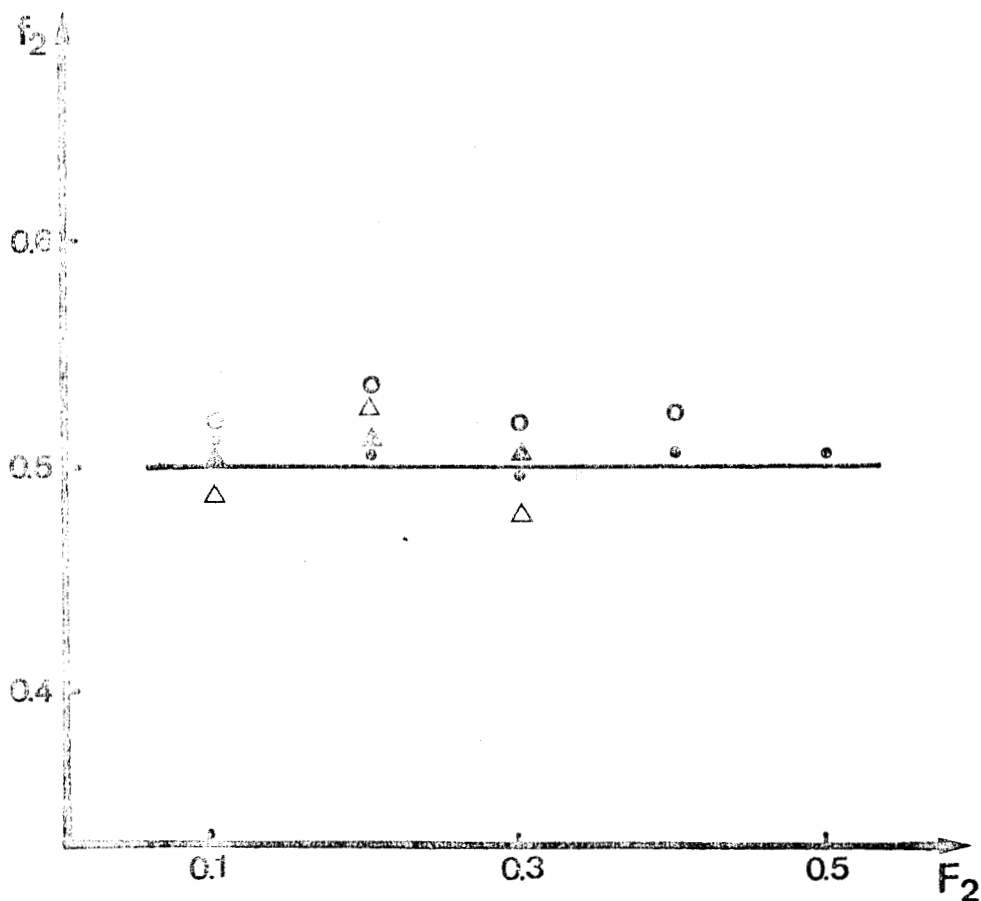


Figure 4₁

Courbe de copolymérisation du système AV/AC en milieu benzénique

Par conductimétrie • 2 moles/l * 4 moles/l
Par R M N ◦ 2 moles/l Δ 4 moles/l

Le graphe de la figure (4₂) représente $f_2 = g(F_2)$ le solvant étant le tétrahydrofuranne.

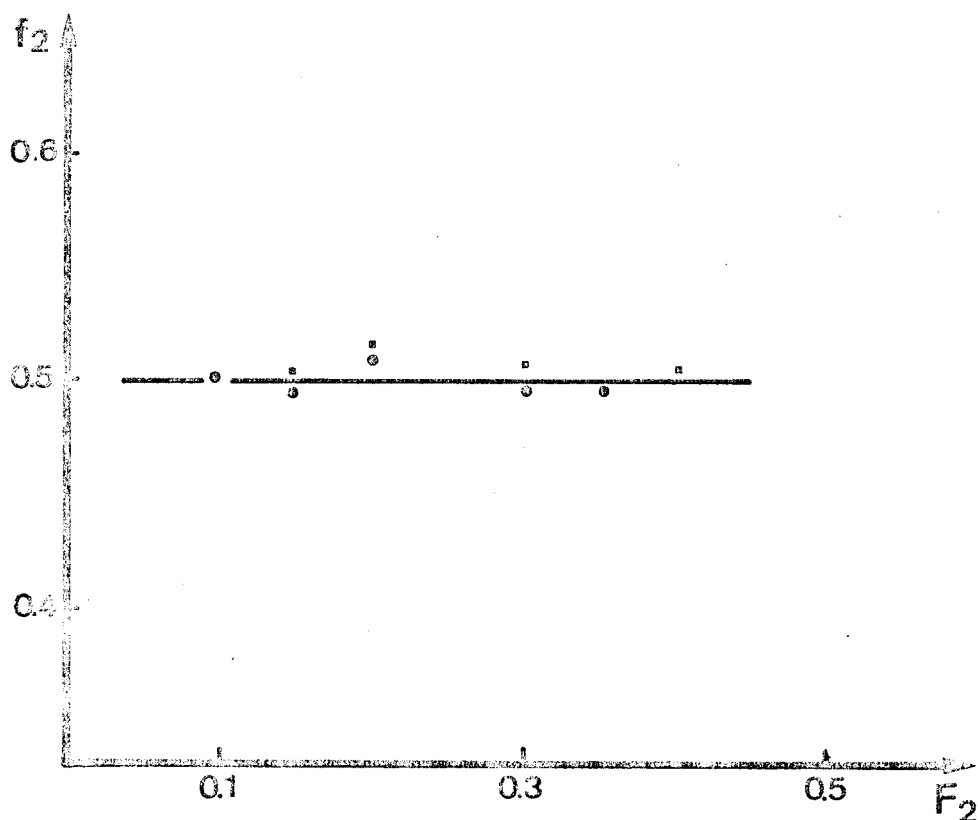


Figure 4₂

Courbe de copolymérisation du système AV/AC

- 2 moles/l milieu THF 60°C
- 2 moles/l milieu THF 70°C

Ces deux graphes nous montrent l'allure des courbes de copolymérisation. Dans nos conditions expérimentales, nous avons formation de copolymères alternés. Nous avons déterminé ces courbes de copolymérisation pour des fractions molaires en 2,5 furannedione 3 méthyl inférieures à 0,5 car les vitesses de copolymérisation diminuent très rapidement en fonction de F_2 dans nos conditions expérimentales.

Nous avons également déterminé la composition des copolymères, préparés en milieu benzénique, par RMN en mesurant les surfaces des pics de résonance. Les résultats

obtenus sont aussi représentés sur la figure 4₁. Nous remarquons que cette méthode conduit à des écarts plus importants dus essentiellement à l'usage du planimètre et à la détermination de la ligne de base.

B - ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYMERISATION

I - GENERALITES

Les vitesses de copolymérisation sont définies par rapport à la vitesse de disparition des monomères, soit de la manière suivante :

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

Les temps sont exprimés en secondes donc les vitesses s'expriment en mole litre⁻¹ sec⁻¹. La vitesse est déterminée par pesée du copolymère obtenu en fonction du temps (la variation est linéaire lorsque le taux de conversion est inférieur à 10 %). Nous allons étudier 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

II - ETUDE CINETIQUE EN MILIEU BENZENIQUE

I - Influence de la concentration en amorceur

La figure n° 5 représente la variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

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

$$F_2 = 0,2$$

$$F_1 = 0,8$$

$$t = 60^\circ\text{C} \quad \text{Solvant : benzène}$$

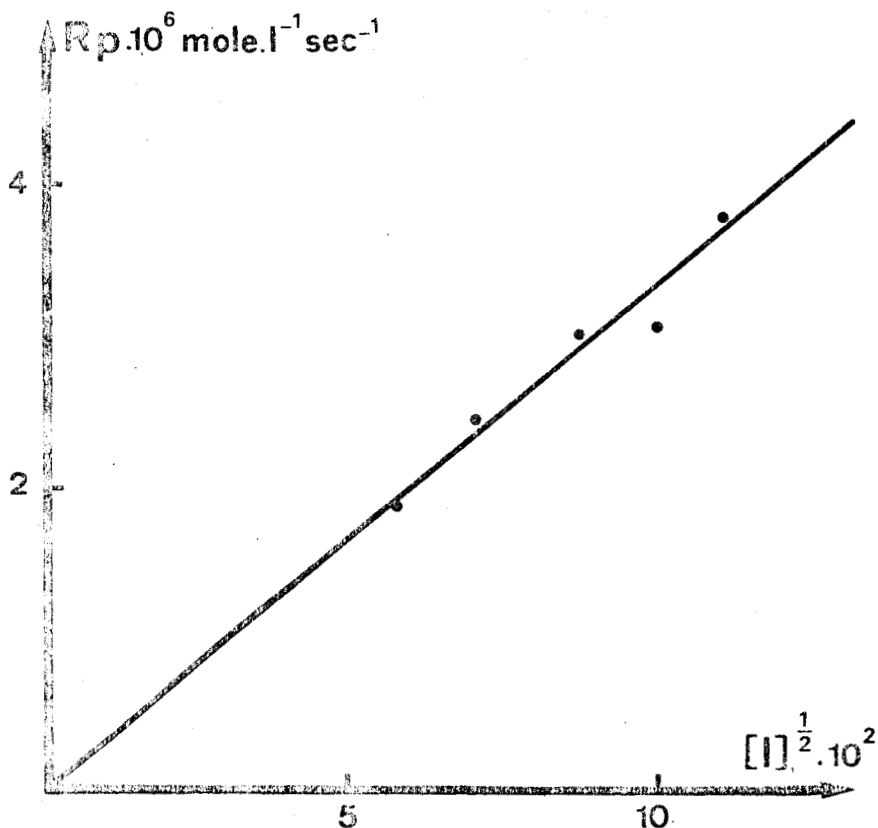
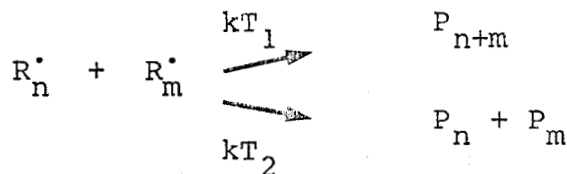


Figure N° 5

Variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur

Les résultats expérimentaux montrent une variation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et la racine carrée de la concentration en initiateur. Ces résultats semblent indiquer que les réactions de terminaison sont de type biradicalaire, c'est-à-dire de la forme :



2 - Influence de la concentration totale en comonomères

Nous allons étudier l'influence sur la cinétique de copolymérisation, de la fraction molaire de 2,5 furanne-dione 3 méthyl contenue dans le milieu réactionnel, et de la concentration totale en comonomères.

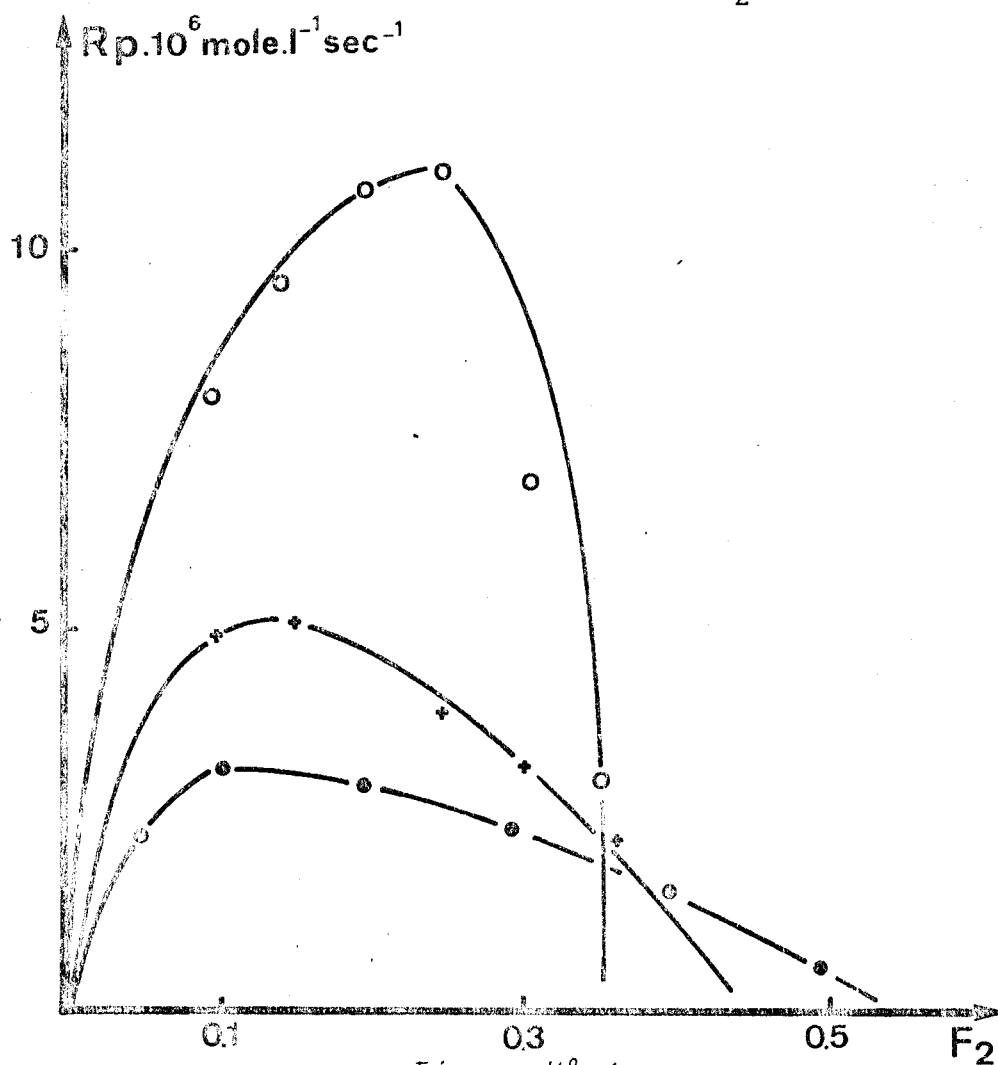
Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$[\text{AIBN}] = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

Solvant : Benzène $t = 60^\circ\text{C}$

$T = 2 ; 2,5 ; 4 \text{ moles/l.}$

La figure N° 6 représente la variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de F_2 .



Influence de la fraction molaire en AC et de la concentration totale en comonomères sur la cinétique de copolymérisation

$[\text{AIBN}] = 10^{-2} \text{ moles/l}$ $t = 60^\circ\text{C}$ Solvant : benzène
○ $T = 4 \text{ moles/l}$ ● $T = 2 \text{ moles/l}$ + $T = 2,5 \text{ moles/l.}$

Les courbes obtenues présentent un maximum de vitesse pour une fraction molaire en 2,5 furannedione 3 méthyl donnée. La position de ce maximum ne dépend que de la concentration totale en comonomères. Lorsque celle-ci diminue, le maximum de vitesse se déplace vers les valeurs les plus faibles des fractions molaires en 2,5 furannedione 3 méthyl.

Ces variations sont représentées dans le tableau N° 2.

T	F ₂ max
2 moles/l	0,10
2,5 moles/l	0,16
4 moles/l	0,26

On constate que cette variation est comparable à celle obtenue par CAZE (1) lors de la copolymérisation du système acétate de vinyle - anhydride maléique.

III - ETUDE CINETIQUE EN MILIEU TETRAHYDROFURANNIQUE

Nous allons déterminer comme précédemment l'allure des courbes $R_p = g(F_2)$.

La courbe A de la figure N° 7 a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{AIBN}] &= 10^{-2} \text{ moles/l} \\ T &= 2 \text{ moles/l} \\ t &= 60^\circ\text{C} \end{aligned}$$

La courbe B de la figure N° 7 a été réalisée dans les mêmes conditions de concentration totale en comonomères et de solvant mais à une température de 70°C.

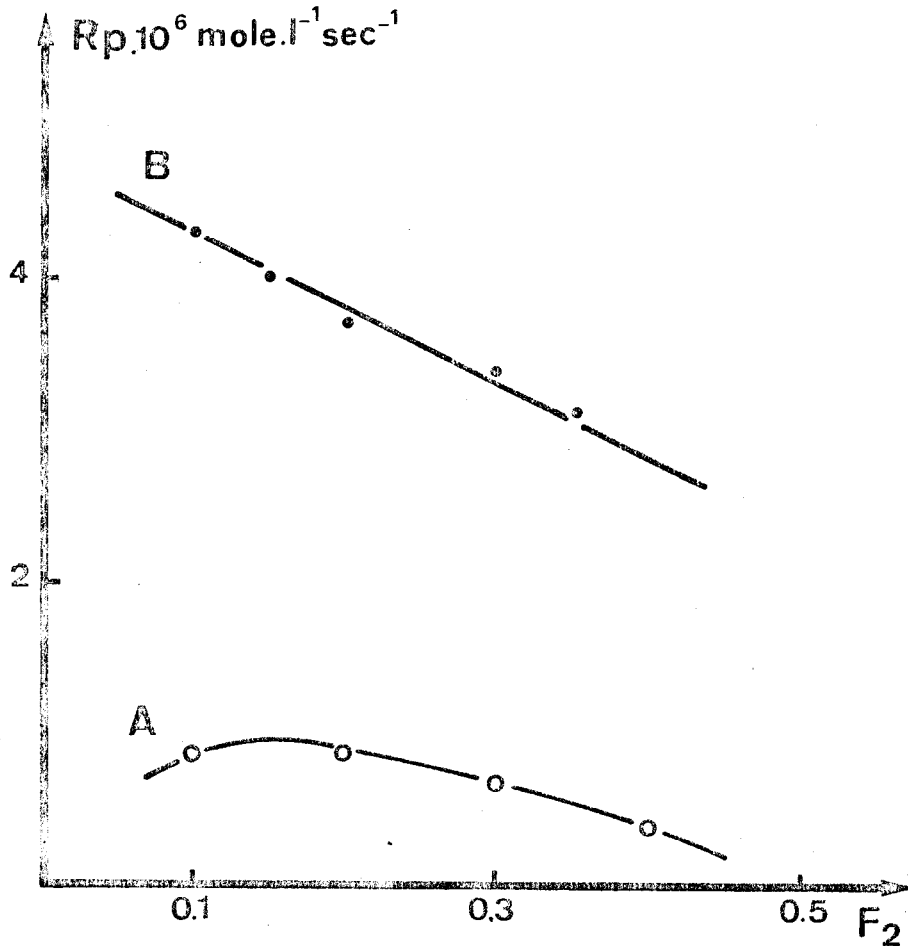


Figure N° 7

Influence de la fraction molaire en AC et de la température sur la cinétique de copolymérisation

Solvant THF $[AIBN] = 10^{-2} \text{ mole/l}$
 $T = 2 \text{ moles/l}$ A = 60°C B = 70°C

De même qu'en milieu benzénique la courbe A présente un maximum de vitesse, ce maximum est obtenu pour une valeur de F_2 comprise entre 0,1 et 0,2.

La courbe B montre par contre une variation linéaire de la vitesse de copolymérisation. De plus on constate que les vitesses sont beaucoup plus importantes que celles observées sur la courbe A.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

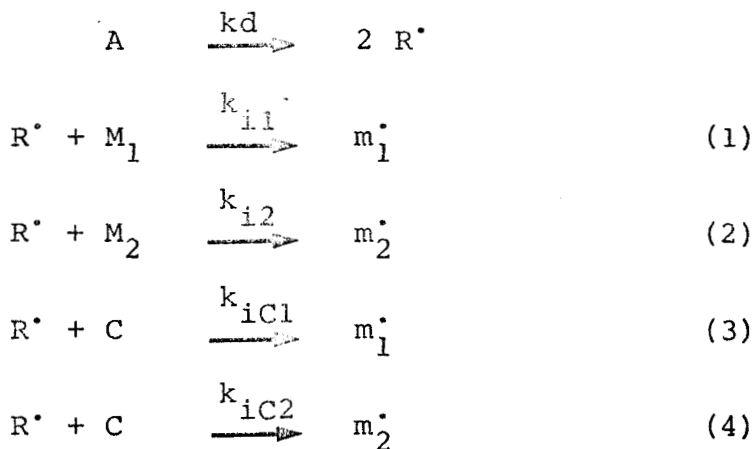
Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les copolymérisations alternées. Ils font intervenir soit les monomères libres, soit un complexe à transfert de charge entre comonomères, soit les deux simultanément.

1 - Mécanisme de SHIROTA (15).

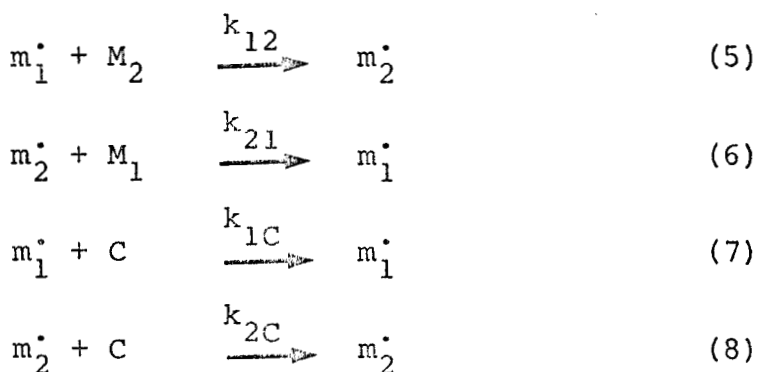
Le mécanisme général proposé explique le déroulement des copolymérisations alternées et se simplifie dans les différents cas.

C représente le complexe associatif.

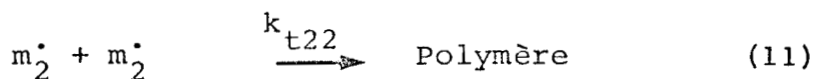
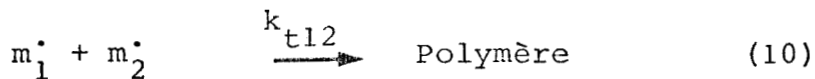
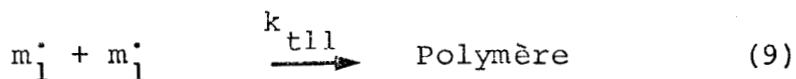
Phase d'amorçage



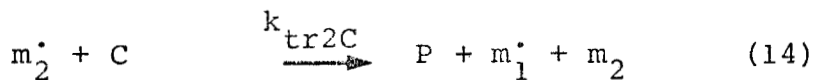
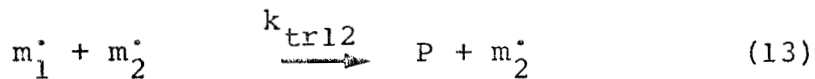
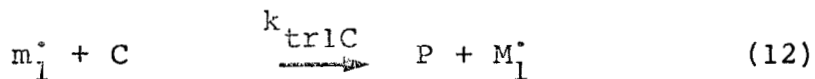
Phase de propagation



Phase de terminaison



Phase de transfert



La vitesse s'exprime de la manière suivante :

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

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

$$R_p = R_p(1) + R_p(C)$$

$R_p(1)$: contribution due aux monomères libres

$R_p(C)$: contribution due au complexe à transfert de charge.

On applique le principe de l'état quasi-stationnaire aux différents radicaux en présence :

$$\text{aux radicaux de type 1 : } k_{12} [m_1^\bullet] [M_2] = k_{21} [m_2^\bullet] [M_1] \quad (16)$$

à l'ensemble des radicaux : $R_i = R_t$

R_i = vitesse d'amorçage

R_t = vitesse de terminaison

Soit :

$$2 f k_d [A] = 2 k_{t11} [m_1^*]^2 + 2 k_{t12} [m_1^*] [m_2^*] + 2 k_{t22} [m_2^*]^2 \quad (17)$$

f représente la constante d'efficacité de l'amorceur, définie comme étant le rapport de la vitesse d'amorçage au double de la vitesse de décomposition de l'amorceur.

Les relations (15), (16) et (17) permettent d'écrire :

$$R_p = k_{21} [m_2^*] [M_1] + \left(k_{2C} + \frac{k_{1C} k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) [m_2^*] [C] \quad (18)$$

$$R_p = \frac{f k_d [I]^{1/2} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2]}{(k_{t11} k_{21}^2 [M_1]^2 + 2 k_{t12} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2] + k_{t22} k_{12}^2 [M_2]^2)} + \frac{(f k_d [I])^{1/2} \left(k_{2C} + \frac{k_{1C} k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) k_{12} K [M_2]^2 [M_1]}{(k_{t11} k_{21}^2 [M_1]^2 + k_{t12} k_{21} k_{12} [M_1] [M_2] + k_{t22} k_{12}^2 [M_2]^2)^{1/2}} \quad (19)$$

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

Comme nous le verrons, la constante d'équilibre K de formation du complexe à transfert de charge est faible pour le système AC - AV. D'où ;

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

L'équation (19) est très complexe. Nous allons donc envisager des hypothèses simplificatrices :

- le monomère M_1 peut homopolymériser, mais le monomère M_2 n'homopolymérise pas dans les conditions choisies

- on obtient toujours des copolymères alternés malgré le fait que M_1 peut homopolymériser donc $k_{11} \ll k_{12}$ (k_{11} représente la constante d'addition d'un radical m_1^\cdot sur un monomère M_1)

- la vitesse d'homopolymérisation de M_1 est du même ordre de grandeur que celle de la copolymérisation, de ce fait nous aurons donc k_{12} supérieur à k_{21} ; de la même manière k_{1C} est probablement supérieur à k_{2C} . Ces constatations signifient que les radicaux m_2^\cdot sont les plus stables. Cette stabilité est probablement due à une stabilisation par résonance. Les réactions (6) et (8) sont donc les plus lentes, elles détermineront la vitesse de copolymérisation. On en déduit que la concentration des radicaux m_1^\cdot sera faible comparativement à celle en radicaux m_2^\cdot , de sorte que les réactions de terminaison se feront préférentiellement avec les radicaux m_2^\cdot .

Nous pouvons donc écrire les relations (20) et (21) :

$$fk_d[A] = k_{t22}[m_2^\cdot]^2 \quad (20)$$

et

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

Dans cette équation, nous avons participation du monomère M_1 et du complexe associatif.

A partir de ces relations, on obtient :

$$R_p = \frac{(fk_d[A]^{1/2} k_{21}[M_1])}{(k_{t22})^{1/2}} + \frac{(fk_d[A]^{1/2} k_{2C} K[M_1][M_2])}{(k_{t22})^{1/2}} \quad (22)$$

En exprimant $[M_1]$ et $[M_2]$ en fonction des fractions molaires, on obtient :

$$R_p = \frac{fk_d[A]^{1/2}k_{21}(1-F_2)T}{(k_{t22})^{1/2}} + \frac{(fk_d[A])^{1/2}k_{2C}K}{(k_{t22})^{1/2}}(1-F_2)F_2 T^2 \quad (23)$$

Pour déterminer le maximum de vitesse en fonction de la fraction molaire en 2,5 furannedione 3 méthyl, il suffit d'annuler la dérivée de la vitesse de copolymérisation soit :

$$\frac{\partial}{\partial F_2}(R_p) = - \frac{fk_d[A]^{1/2}k_{21}}{(k_{t22})^{1/2}} T + \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}}\right)^{1/2}k_{2C}KT^2(1-2F_2) \quad (24)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial F_2}(R_p) = 0 \quad \text{pour } K k_{2C} T(1-2F_2) - k_{21} = 0$$

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{2 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T} \quad (25)$$

Dans ce cas, on obtient une variation linéaire entre la position du maximum de vitesse et l'inverse de la concentration totale en comonomères, l'ordonnée à l'origine passant par la valeur 1/2.

Si seul le complexe à transfert de charge intervient, k_{21} est nul, le deuxième terme de l'équation (25) s'annule et dans ce cas :

$$(F_2)_{\max} = 1/2$$

On obtient un maximum de vitesse pour $F_2 = 0,5$.

Si la copolymérisation s'effectue seulement par l'intermédiaire des monomères libres, k_{2C} est nul et l'équation (23) devient :

$$R_p = \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}} \right)^{1/2} k_{21} (1-F_2) T \quad (26)$$

Ce qui nous conduit à une relation linéaire entre la vitesse et la fraction molaire en 2,5 furannedione 3 méthyl.

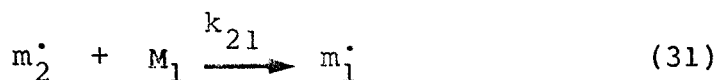
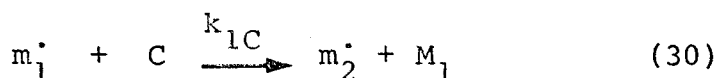
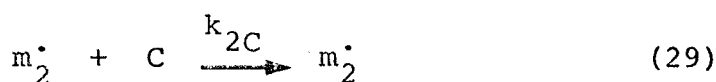
2 - Mécanisme de TSCHUCHIDA et TOMONO (8)

Les étapes d'initiation et de terminaison sont identiques à celles décrites dans le mécanisme de SHIROTA. L'étape de propagation fait également intervenir les monomères libres et le complexe associatif, cependant l'addition du complexe n'est pas identique à celle décrite précédemment :

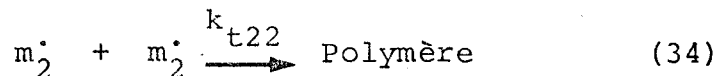
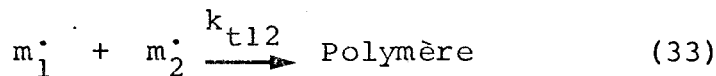
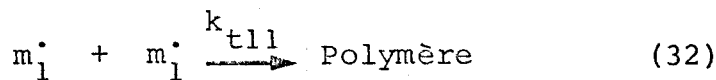
Amorçage



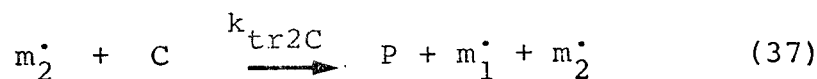
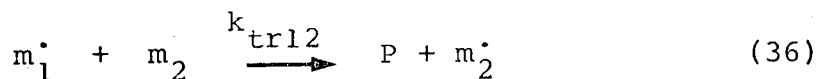
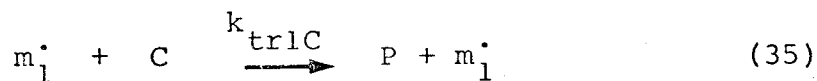
Propagation



Terminaison



transfert



Ces auteurs justifient l'existence de la relation (30) par le fait que les radicaux de type m_2^\cdot sont les plus stables, la réaction (30) conduit donc au radical le plus stable.

En faisant les mêmes approximations que lors du mécanisme de SHIROTA, la vitesse de réaction se met sous la forme :

$$R_p = k_{2C} [m_2^\cdot] [C] + \frac{1}{2} k_{21} [m_2^\cdot] [M_1] \quad (38)$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire, on obtient les relations suivantes :

$$k_{21} [m_2^\cdot] [M_1] = k_{1C} [m_1^\cdot] [C] \quad (39)$$

$$R_i = R_t \text{ soit } f k_d [A] = k_{t22} [m_2^\cdot]^2 \quad (40)$$

Les relations (38), (39) et (40) nous conduisent à la relation (41) :

$$R_p = \left(\frac{f k_d [A]}{k_{t22}} \right)^{1/2} k_{2C} [M_1] [M_2] + \left(\frac{f k_d [A]}{k_{t22}} \right)^{1/2} \frac{k_{21}}{2} [M_1] \quad (41)$$

En exprimant les concentrations en fonction de F_2 on obtient la relation (42) :

$$R_p = \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}}\right)^{1/2} k_{2C} K (1-F_2) F_2 T^2 + \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}}\right)^{1/2} \frac{k_{21}}{2} (1-F_2) T \quad (42)$$

La position du maximum se met alors sous la forme :

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{4 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T} \quad (43)$$

On aboutit donc aux mêmes résultats que lors du mécanisme de SHIROTA, à savoir :

- La position du maximum est une fonction linéaire de l'inverse de la concentration totale en comonomères dans le cas d'une participation des monomères libres et du complexe associatif

- Dans le cas où la copolymérisation s'effectue uniquement par l'intermédiaire du complexe, on obtient un maximum de vitesse en fonction de F_2 pour $F_2 = 0,5$

- Si elle s'effectue uniquement par les monomères libres, on obtient une relation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et F_2 .

3 - Mécanisme de CAZE (1)

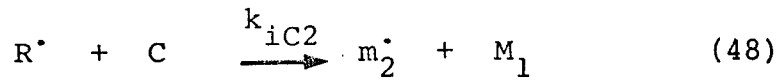
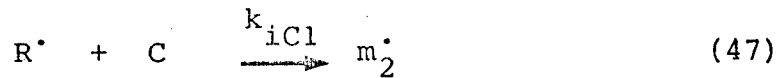
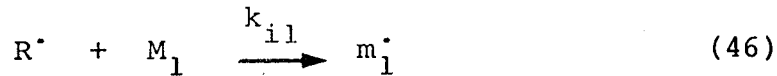
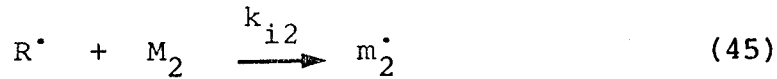
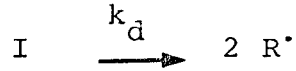
Les différences observées dans les deux mécanismes précédemment décrits se situent d'une part dans le fait que le complexe associatif peut s'additionner globalement ou non et dans la présence ou non de la réaction (5) à savoir la possibilité pour une chaîne en croissance terminée par un motif m_1 d'additionner une molécule M_2 . CAZE (1) a montré que dans le cas de la copolymérisation du couple acétate de vinyle - anhydride maléique on avait :

- addition partielle du complexe associatif sur une chaîne en croissance terminée par un motif acétate

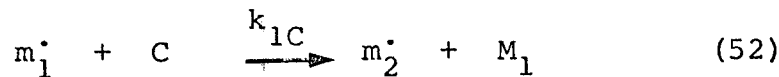
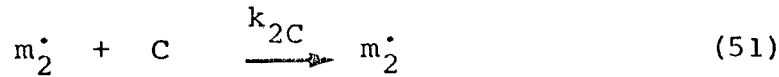
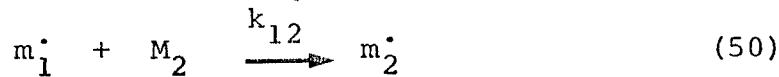
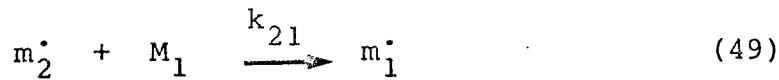
- participation dans les réactions de propagation de la réaction (5).

Le mécanisme de cette copolymérisation alternée peut donc être décrit par les réactions suivantes :

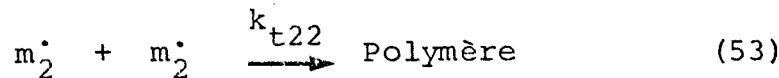
Amorçage



Propagation



Terminaison



La vitesse de copolymérisation est définie par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{1}{2}k_{21}[m_2^{\cdot}][M_1] + \frac{1}{2}k_{12}[m_1^{\cdot}][M_2] + k_{2C}[m_2^{\cdot}][C] + \frac{1}{2}k_{1C}[m_1^{\cdot}][C] \quad (54)$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire, on obtient les relations (55) et (56) :

$$2fk_d[A] = 2k_{t22}[m_2^{\cdot}]^2 \quad (55)$$

$$k_{21} [m_2] [M_1] = k_{12} [m_1] [M_2] + k_{1C} [m_1] [C] \quad (56)$$

La vitesse s'écrit alors :

$$R_p = \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}} \right)^{1/2} (k_{21} [M_1] + k_{2C} K [M_1] [M_2]) \quad (57)$$

Si la réaction s'effectue uniquement par les monomères libres, k_{2C} est nul et l'équation (57) se met sous la forme :

$$R_p = \left(\frac{fk_d[A]}{k_{t22}} \right)^{1/2} (k_{21} (1-F_2)^T) \quad (58)$$

On obtient une relation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et F_2 .

Dans le cas d'une participation des monomères libres et du complexe associatif, la position du maximum est une fonction linéaire de l'inverse de la concentration totale en comonomères : équation (59)

$$(F_2)_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{2 k_{2C} K} \cdot \frac{1}{T} \quad (59)$$

Si la copolymérisation s'effectue uniquement par l'intermédiaire du complexe, on obtient un maximum de vitesse en fonction de F_2 pour $F_2 = 0,5$.

4 - Conclusion

Dans le cas des copolymérisations effectuées en milieu benzénique à 60°C, nous obtenons une variation linéaire entre la fraction molaire F_2 et l'inverse de la concentration totale en comonomères. Cette variation est représentée sur la figure N° 8.

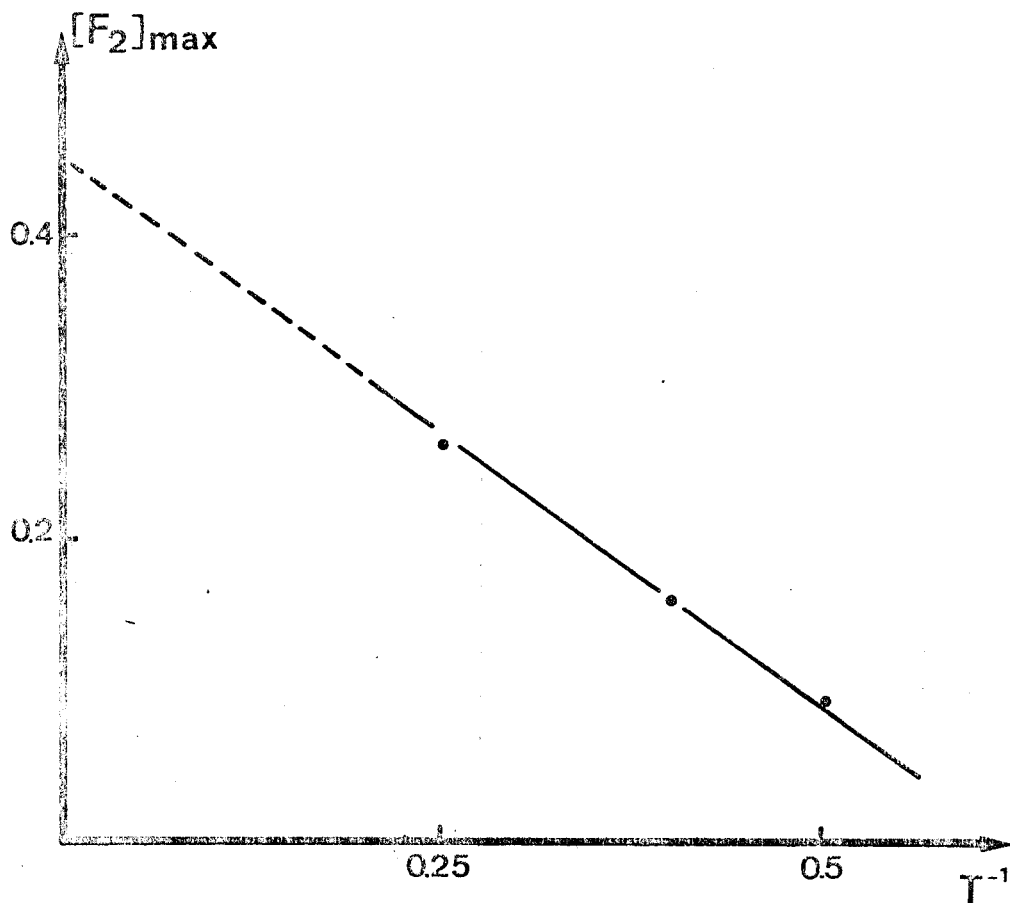


Figure N° 8

Position du maximum de vitesse en fonction de l'inverse des concentrations totales en comonomères

Copolymérisations effectuées en milieu benzénique à 60°C.

L'extrapolation à $1/T = 0$ nous donne une valeur proche de 0,5, ce qui est en bon accord avec les théories cinétiques. En milieu THF à 60°C, nous obtenons un maximum de vitesse pour une concentration donnée en 2,5 furannedione 3 méthyl. Dans ces deux cas, nous avons donc intervention des monomères libres et du complexe associatif lors de la copolymérisation.

En milieu THF à 70°C, nous obtenons une variation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et F_2 . Seuls semblent participer à la copolymérisation les monomères libres.

Les trois mécanismes proposés conduisent aux mêmes conclusions. Il est donc impossible de déterminer de manière univoque le mécanisme de la copolymérisation. Les différents mécanismes étudiés mettent en jeu un complexe associatif, nous allons maintenant vérifier expérimentalement la présence de ce complexe. Nous étudierons également l'influence sur la complexation du solvant et de la température. En effet ces deux paramètres semblent influencer le mécanisme réactionnel.

C - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

I - GENERALITES

En 1949, BENESSI et HILDEBRAND (16) ont mis en évidence dans le spectre d'absorption électronique d'une solution contenant du benzène et de l'iode la présence d'une nouvelle bande que l'on n'observe pas dans les spectres des composés isolés. Ce phénomène ne pouvait être expliqué par les modèles jusqu'alors proposés ni par les mécanismes d'interactions intermoléculaires (interactions dipole-dipole, dipole-dipole induit etc...). Il a été attribué à la formation d'une espèce associative entre l'iode et le benzène, cette association étant caractérisée par un transfert d'électrons du composé considéré comme donneur vers le composé considéré comme accepteur.

MULLIKEN (17) suggère que l'absorption observée est liée à la promotion d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus facilement ionisable du donneur vers une orbitale moléculaire inoccupée de l'accepteur et la désigne par bande de transfert de charge intermoléculaire.

Ce transfert électronique a longtemps été considéré comme le seul facteur responsable de la stabilité de l'association intermoléculaire. Depuis, il a été montré (18) que les forces d'interaction classiques (VAN DER WAALS LONDON) n'étaient pas négligeables comparativement aux forces dues au transfert de charges. Dans ces conditions, l'appellation complexe à transfert de charge est abusive. C'est pourquoi dans notre exposé nous appellerons l'entité formée par l'acétate de vinyle et la 2,5 furannedione 3 méthyl : complexe associatif.

Le transfert de charge se caractérise comme nous l'avons vu par une nouvelle bande d'absorption apparaissant dans le visible ou le proche UV, ou encore par une variation des déplacements chimiques des protons de l'accepteur ou du donneur par rapport aux protons des composés libres, ou également par la variation du moment dipolaire de la solution.

Si A désigne un accepteur d'électrons et D un donneur, nous avons l'équilibre suivant :



C représente le complexe.

A cet équilibre on peut associer une constante de formation K définie par la relation (61):

$$K = \frac{a_C}{a_A a_D} = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D} \cdot \frac{[C]}{[D][A]} \quad (61)$$

γ_i coefficient d'activité de l'espèce i

a_i activité de l'espèce i

La constante de formation K est déterminée en suivant la variation d'une propriété proportionnelle à la concentration du complexe formé.

II - METHODES DE DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

Les méthodes de détermination de la constante d'équilibre sont fonction de la technique expérimentale choisie ; nous détaillerons plus particulièrement les méthodes d'études relatives à la résonance magnétique nucléaire du proton, et à la spectrophotométrie ultra-violette.

1 - Détermination par spectrophotométrie ultra-violette

Dans nos conditions expérimentales, on se place à une longueur d'onde où seul le complexe associatif absorbe. La densité optique s'écrit donc :

$$d\lambda = \epsilon_{C,\lambda} [C] \quad (62)$$

$\epsilon_{c,\lambda}$: coefficient d'extinction molaire du complexe à la longueur d'onde λ .

En supposant que le rapport $\frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D}$ est voisin de l'unité, la relation (61) se met sous la forme :

$$K = \frac{[C]}{[A][D]} \quad (63)$$

Si on se place dans les conditions telles que la concentration du donneur soit très supérieure à celle de l'accepteur, on peut assimiler la concentration en donneur à l'équilibre à la concentration initiale utilisée. Dans ces conditions et à partir des relations (62) et (63) on obtient la relation (64) due à BENESI HILDEBRAND (16) :

$$\frac{1[A]_0}{d\lambda} = \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda}} + \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{[D]_0} \quad (64)$$

$[A]_0$ et $[D]_0$: concentrations initiales en accepteur et en donneur.

En mesurant la densité optique de solutions de concentration en accepteur constante, et en donneur variable, on peut déterminer K et $\epsilon_{c,\lambda}$ par un ajustement linéaire à partir de la relation (64).

2 - Détermination par Résonance Magnétique Nucléaire du proton

En supposant un échange rapide entre les protons des formes complexées et ceux des formes libres des molécules, les déplacements chimiques des différents protons seront fonction des concentrations respectives en donneur et en accepteur. Si on suit le déplacement chimique d'un proton de l'accepteur, nous aurons :

$$\delta_{\text{obs}}^A = \delta_1^A \frac{[A]}{[A_0]} + \delta_C^A \frac{[C]}{[C_0]} \quad (65)$$

δ_{obs}^A : fréquence de résonance du proton de l'accepteur dans l'état partiellement complexé

δ_1^A : fréquence de résonance dans l'état non complexé

δ_C^A : fréquence de résonance dans l'état totalement complexé

Si l'on se place dans les mêmes conditions de concentration que celles définies précédemment, nous obtenons la relation (66) établie à partir des relations (63) et (65) :

$$\frac{1}{[D_0]} = \Delta C K \frac{1}{\Delta_{\text{obs}}} - K \quad (66)$$

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

$$\Delta C = \delta_C^A - \delta_1^A$$

En mesurant le déplacement chimique d'un proton de l'accepteur pour différentes concentrations en donneur, on peut déterminer K et ΔC par ajustement linéaire à partir de la relation (66). Cette méthode de détermination est due à M.W.HANNA et A.L. ASBAUGH (19).

3 - Validité et limitation des méthodes exposées

Il est apparu essentiellement à partir des données mesurées par spectrophotométrie ultra violette et dans le cas des complexes associatifs peu stables (K petit) que les valeurs de K et ϵ , mesurées variaient considérablement suivant les conditions expérimentales utilisées pour leur détermination. De nombreux travaux ont essayé d'expliquer ces variations. Nous pouvons les classer en trois catégories :

- Influence des concentrations initiales
- Effet dû au solvant
- Présence d'équilibres multiples

a - Influence des concentrations initiales

PEARSON (20) a montré que les constantes d'équilibre sont déterminées réellement quand une fraction importante du donneur ou de l'accepteur se trouve complexée, c'est-à-dire quand la concentration du complexe à l'équilibre est du même ordre de grandeur que la concentration du constituant le plus dilué.

Si on se place dans les conditions expérimentales définies par la méthode de BENESSI HILDEBRAND ($[D] \gg [A]$), nous pouvons écrire :

$$d\lambda = \epsilon_{C,\lambda} l [C] = \epsilon_{C,\lambda} l K [A] [D] \quad (67)$$

Si la concentration en donneur n'est pas suffisante, la concentration du complexe en solution sera très faible et nous aurons : $[A]$ très peu différent de $[A]_0$. Dans ces conditions :

$$d\lambda = \epsilon_{C,\lambda} l K [A]_0 [D]_0$$

D'un autre côté, en présence d'un large excès du donneur, l'accepteur est totalement complexé et l'addition de donneur ne doit pas faire varier la densité optique.

La figure (9) établie par PEARSON montre la variation de l'absorption du complexe en fonction de la concentration en donneur. Cette variation comprend trois parties. Dans la première, où la concentration en donneur est faible, l'absorption varie linéairement avec la concentration en donneur.

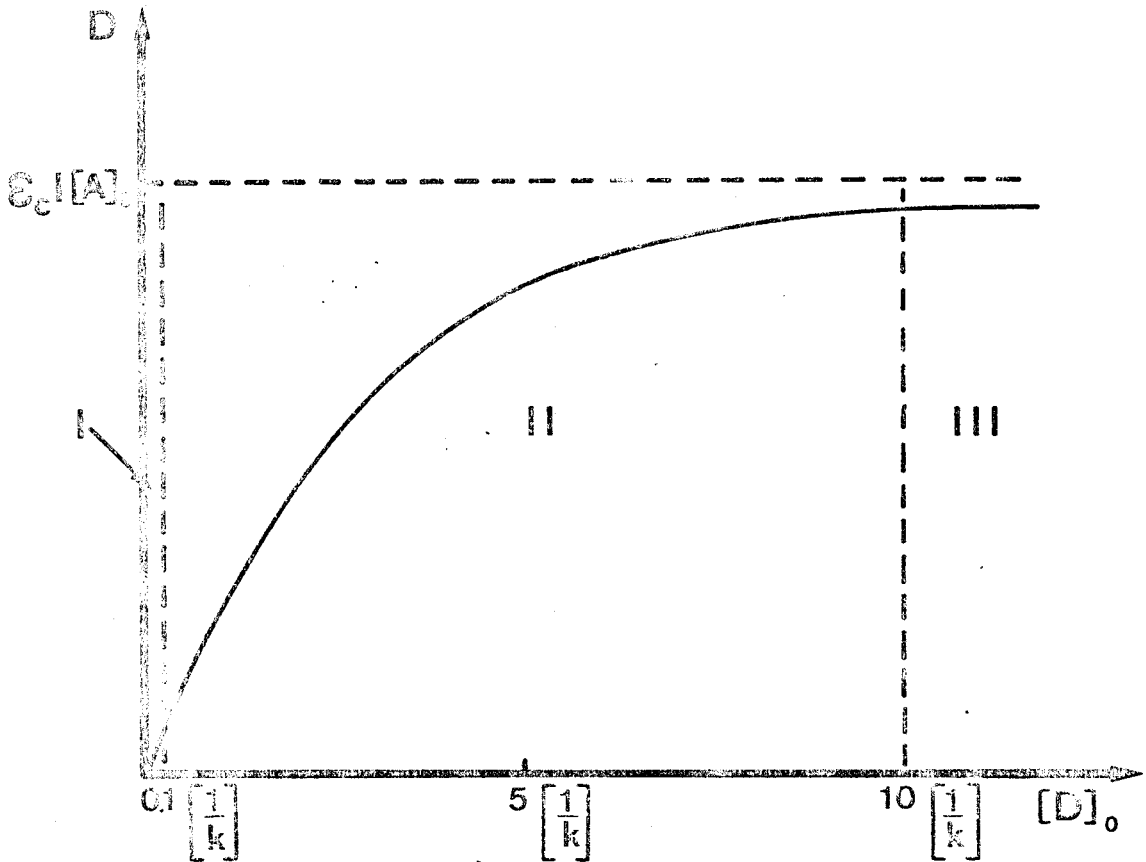


Figure N° 9

Variation de l'absorption du complexe en fonction de la concentration en donneur

Dans la troisième, nous sommes en présence d'une concentration en donneur élevée, et l'absorption ne doit pas varier lorsque $[D]$ augmente. Entre ces deux extrêmes, l'absorption ne varie pas linéairement en fonction de la concentration en donneur. C'est dans cette région que doivent être faites les mesures, elle correspond aux conditions suivantes :

$$0,1 [A]_0 < [C] < 0,9 [A]_0$$

soit

$$0,1 (1/K) < [D]_0 < 9 (1/K)$$

Dans ces conditions, des valeurs de $\varepsilon_{C,\lambda}$ élevées peuvent être obtenues en utilisant la méthode de BENESSI HILDEBRAND. Elles ne dépendent que du rapport des concentrations en donneur et en accepteur.

DERANLEAU (21) a complété les arguments de PEARSON en définissant une fraction de saturation.

$$S = \frac{[C]}{[A]_0} = \frac{K[D]_0}{1 + K[D]_0} \quad (68)$$

S varie de 0 à 1 car [C] varie de 0 à $[A]_0$.

Les limites de la courbe N° 9 sont définies pour des valeurs de $[D]_0$ comprises entre 0,1 (1/K) et 9 (1/K). A ces limites correspondent des valeurs de la fraction de saturation respectivement égales à 0,09 et 0,9. Si $[D] \gg [A]_0$, [C] est négligé dans l'équation (68) et une erreur est introduite dans le calcul de S.

Cette erreur est définie de la manière suivante :

$$\frac{K' - K}{K} = - S [A]_0 [D]_0 \quad (69)$$

K' est une valeur calculée en tenant compte de l'approximation, et K est la valeur déterminée exactement.

L'erreur sur K ne peut être supérieure à $[A]_0 / [D]_0$ et elle est toujours négative de telle sorte que K calculé avec cette approximation est toujours inférieur à la valeur exacte. Si les erreurs sur $[A]_0$ et $[D]_0$ sont négligeables devant l'erreur commise sur S , l'erreur relative sur K peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta K}{K} > \Delta S \left[\frac{1}{s^2} + \frac{1}{(1-s)^2} \right] \quad (70)$$

L'erreur sur ε_C est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta \varepsilon_C}{\varepsilon_C} > \Delta S \sqrt{2/S} \quad (71)$$

Les variations de ces 2 équations en fonction de S sont représentées sur la figure N° 10 pour $\Delta S = 0.01$.

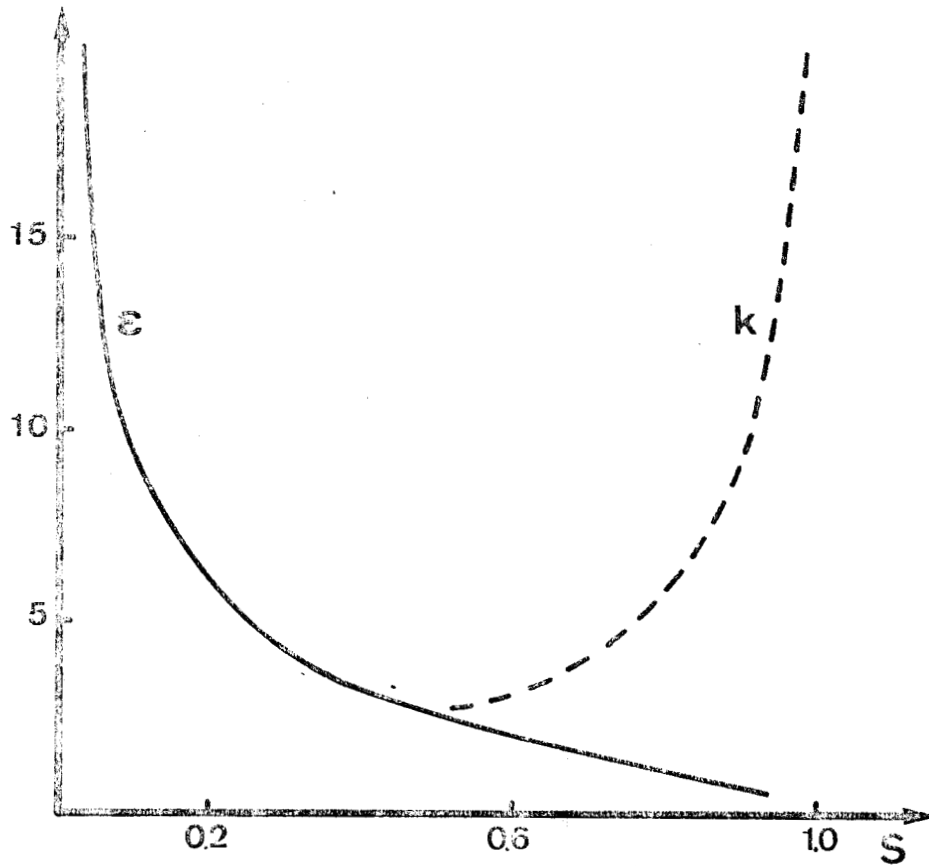


Figure N° 10

Variation de l'erreur relative exprimée en pourcentage
($100 \Delta K/K$ et $100 \Delta \epsilon/\epsilon$) en fonction de S ($\Delta S = 0.01$)

Les erreurs commises pour la détermination de K (erreur due à la méthode) seront minimales quand S appartiendra à l'intervalle 0,2 à 0,8. Pour que les mesures soient représentatives du système étudié, il faut qu'elles couvrent 75 % de la courbe de saturation.

LA BUDE et TAMRES (22) ont complété ces argumentations en prenant en considération le nombre de mesures effectuées.

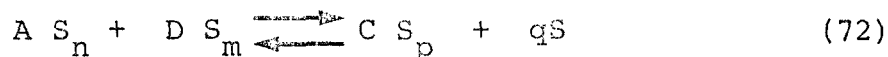
Les méthodes utilisées sont telles que les concentrations utilisées sont très importantes, dans ces conditions l'approximation $\frac{Y_C}{Y_A Y_D} = 1$ peut être une source d'erreur importante. Il est difficile d'évaluer les différents coefficients d'activité. HANNA et coll. (23) proposent de ne prendre en considération que l'activité du constituant le plus concentré étant donné que les concentrations en accepteur et en complexe sont très faibles. CHRISTIAN et coll. (24) ont montré que cette approche ne donnait pas des résultats meilleurs que ceux obtenus en ne tenant pas compte de l'activité du composé en excès, il faudrait prendre en considération les trois coefficients d'activité.

Les concentrations initiales jouent un rôle important dans la validité des résultats obtenus. Nous vérifierons dans notre étude expérimentale que les concentrations utilisées vérifient les critères de DERANLEAU et coll.

b - Effet du solvant



Les écarts observés entre les valeurs de K mesurées dans différents solvants ont montré que celui-ci joue un rôle important. Il est souvent considéré comme interagissant avec les différents composés en solution. Une première approche de ce phénomène a été de lui faire jouer le rôle de molécule solvatante des différentes espèces en solution. Cette approche a été faite par CARTER et coll. (25). Il propose l'équilibre suivant :



où n, m, p sont les nombres de molécules de solvant (S) associées respectivement avec les molécules d'accepteur, de donneur et de complexe. La constante de formation du complexe ainsi que le coefficient d'extinction molaire déterminés par la méthode de BENESSI-HILDEBRAND peuvent être reliés à ceux associés à l'équilibre (72) par les relations :

$$K_{BH} = K - \frac{q(m+1)}{SV_0} \quad (73)$$

$$\epsilon_{BH} = \epsilon \cdot \frac{K}{K_{BH}} \quad (74)$$

SV_0 : concentration du solvant en absence de donneur.

Il est très difficile d'évaluer le nombre de molécules solvatantes.

Une autre approche consiste à faire jouer un rôle complexant au solvant (26-27) vis-à-vis des solutés. Dans ce cas on aurait les équilibres suivants :



en compétition avec l'équilibre de formation du complexe



La présence des équilibres (75-76) peut être mise en évidence par une étude expérimentale des systèmes A - S et D - S dans un solvant aussi "inerte" que possible (c'est-à-dire ne donnant pas lieu aux équilibres (75 et 76)). La constante d'association apparente $K_{AD \text{ app.}}$, mesurée dans le solvant complexant sans tenir compte des équilibres (75 - 76) peut être reliée aux constantes K_{AS} , K_{DS} , K_{AD} (28) par la relation (78):

$$K_{AD \text{ réel}} = K_{AD \text{ app.}} (1 + K_{AS} C^{\circ}S)(1 + K_{DS} C^{\circ}S) \quad (78)$$

$C^{\circ}S$: concentration en solvant actif pur exprimé en mole.l⁻¹.

D'autres auteurs (29) négligent la présence de l'équilibre (76). Dans ces conditions la relation (78) se met sous la forme :

$$K_{AD \text{ réel}} = K_{AD \text{ app.}} (1 + K_{AS} C^{\circ}S) \quad (79)$$

Il est également possible (27) de déterminer simultanément K_{AD} et K_{AS} par spectrophotométrie ultra violette (on se place à une longueur d'onde telle que seuls A et AS absorbent) en appliquant la relation :

$$\frac{d\lambda}{l|A|_0} = \frac{\epsilon_{AD} K_{AD} [D]_0 + \epsilon\lambda (1 + K_{AS} [S]_0)}{1 + K_{AD} [D]_0 + K_{AS} [S]_0} \quad (80)$$

$\epsilon\lambda$: coefficient d'absorption apparent de l'accepteur dans le solvant S à la longueur d'onde λ .

Ces relations ne sont valables que dans le cas où l'on travaille en défaut d'accepteur.

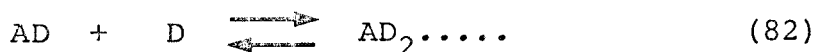
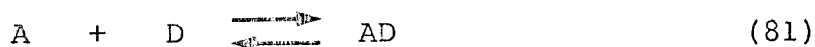
Certains auteurs ont également suggéré de relier les différentes constantes d'équilibre mesurées dans différents solvants à des grandeurs caractéristiques du solvant considéré, plus particulièrement (30) au champ interne du solvant (ce champ est fonction de l'indice de réfraction), ou encore (31) au paramètre de solubilité δ du solvant.

Toutes ces remarques mettent en évidence le rôle important du solvant. Dans nos études expérimentales il faudra s'assurer que le solvant ne forme pas d'associations intermoléculaires avec les différents composés. Dans le cas où le solvant joue un rôle, il faudra tenir compte de ces interactions pour déterminer la constante de formation K et du coefficient d'extinction molaire du complexe associatif.

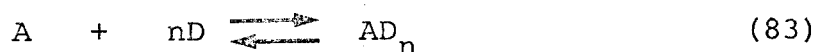
c - Présence d'équilibres multiples

L'existence de complexe 1:1 a été prouvée par diffraction des rayons X (dans le cas des complexes solides isolables). En solution la stoechiométrie de l'équilibre de complexation est généralement déterminée par la méthode de JOB (32). L'absorption doit passer par un maximum pour une concentration en donneur et en accepteur identique, néanmoins, il a été montré que, dans le cas des complexes

associatifs peu stables, cette observation ne permettait pas de conclure à la seule présence de complexe 1:1. En particulier dans la zone de concentration utilisable $[D]_0 \gg [A]_0$, il n'est pas impossible de se trouver en présence de complexe d'ordre supérieur.



ou encore on pourrait avoir l'équilibre :



Dans ce dernier cas, la constante d'équilibre et le degré d'association est déterminée par la méthode de FOSTER (33) à partir de la relation (84) :

$$K_{\epsilon, \lambda} [A]_0 - K_d \lambda = \frac{d\lambda}{[D]^n} \quad (84)$$

Sans mettre en jeu des complexes d'ordre supérieur, ORGEL et MULLIKEN (34) ont supposé l'existence de 2 types de complexe, l'un correspondant à un complexe à transfert de charges tel que nous l'avons défini, l'autre étant appelé complexe de contact, ce dernier résultant de chocs thermiques entre les différentes molécules de donneur et d'accepteur et présentant une absorption propre. L'absorption totale résulte de la somme des absorptions de ces deux espèces. Cette théorie a été rejetée (25) parce qu'il n'y a aucune justification thermodynamique de l'existence d'associations ne répondant pas à la loi d'action de masse.

Lors de nos études expérimentales, nous avons négligé le fait que l'on pourrait se trouver en présence de complexes d'ordre supérieur.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA COMPLEXATION : 2,5 FURANNEDIONE
3 METHYL - ACETATE DE VINYLE.

Nous nous intéresserons donc aux systèmes AC - AV solvant inerte et AC - solvant de copolymérisation - solvant inerte, AC étant l'accepteur et AV le donneur. Les différentes constantes seront déterminées par spectrophotométrie ultra violette et par résonance magnétique nucléaire du proton, en appliquant les méthodes décrites précédemment.

1 - Etude par spectrophotométrie ultra - violette.

Les spectres sont pris à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DBG. Nous nous sommes intéressés à la complexation des couples AC - AV, AC - Benzène, AC - THF, l'étude étant menée dans le cyclohexane car celui-ci est un solvant neutre vis-à-vis des divers composants. L'analyse des spectres montre qu'aucune bande d'absorption nouvelle n'apparaît, mais on note une exaltation due à l'accepteur. Pour chaque longueur d'onde, les mesures sont répétées 3 à 4 fois pour nous assurer de la reproductibilité des résultats. Nous nous sommes placés à une longueur d'onde telle que seuls le 3,5 furannedione 3 méthyl et le complexe absorbent. Dans ces conditions, l'équation de BENESSI-HILDEBRAND devient :

$$\frac{1[\text{AC}]_0}{d^*\lambda} = \frac{1}{\epsilon_{C,\lambda} - \epsilon_{AC,\lambda}} + \frac{1}{\epsilon_{C,\lambda} - \epsilon_{AC,\lambda}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{[\text{AV}]} \quad (85)$$

avec $d^*\lambda = d\lambda - \epsilon_{AC,\lambda} 1[\text{AC}]_0$

Si on porte la variation de $\frac{1[\text{AC}]_0}{d^*\lambda}$ en fonction de $[\text{AV}]^{-1}$, la pente de la droite nous permet de déterminer la valeur de K, et l'inverse de l'ordonnée à l'origine nous donne $\epsilon_{C,\lambda}$

a - Etude du système AC - AV - cyclohexane

La figure N° 11 représente la variation de la relation (85) dans les conditions expérimentales suivantes :

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$[\text{AC}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$3 \text{ moles/l} < [\text{AV}] < 6 \text{ moles/l}$$

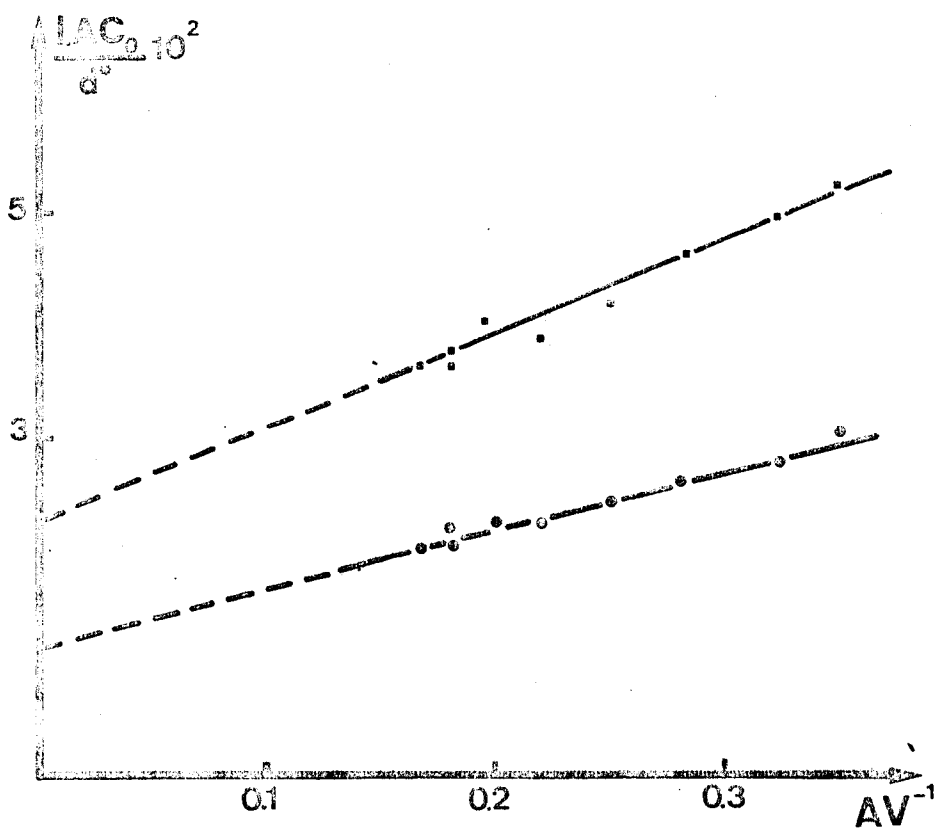


Figure N° 11

Etude du système AC - AV - C_6H_{12}
par spectrophotométrie ultra violette

○ $\lambda = 280 \text{ nm}$

■ $\lambda = 285 \text{ nm}$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

λ nm	ϵ_C mole.l ⁻¹ cm ⁻¹	K.l.mole ⁻¹
280	113	0,26 \pm 0,04
285	76	0,26 \pm 0,04

Les conditions imposées aux concentrations initiales sont respectées car la fraction de saturation est comprise entre 0,40 et 0,61.

b - Etude du système AC - THF - cyclohexane

Pour ce système les résultats sont regroupés dans le tableau suivant et sur la figure N° 12 dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le système AC - AV - cyclohexane.

λ nm	ϵ_C mole.l ⁻¹ cm ⁻¹	K.l.mole ⁻¹
285	124	0,12 \pm 0,02
295	51	0,14 \pm 0,02

La fraction de saturation est comprise entre 0,28 et 0,50. Les conditions aux concentrations initiales sont bien respectées.

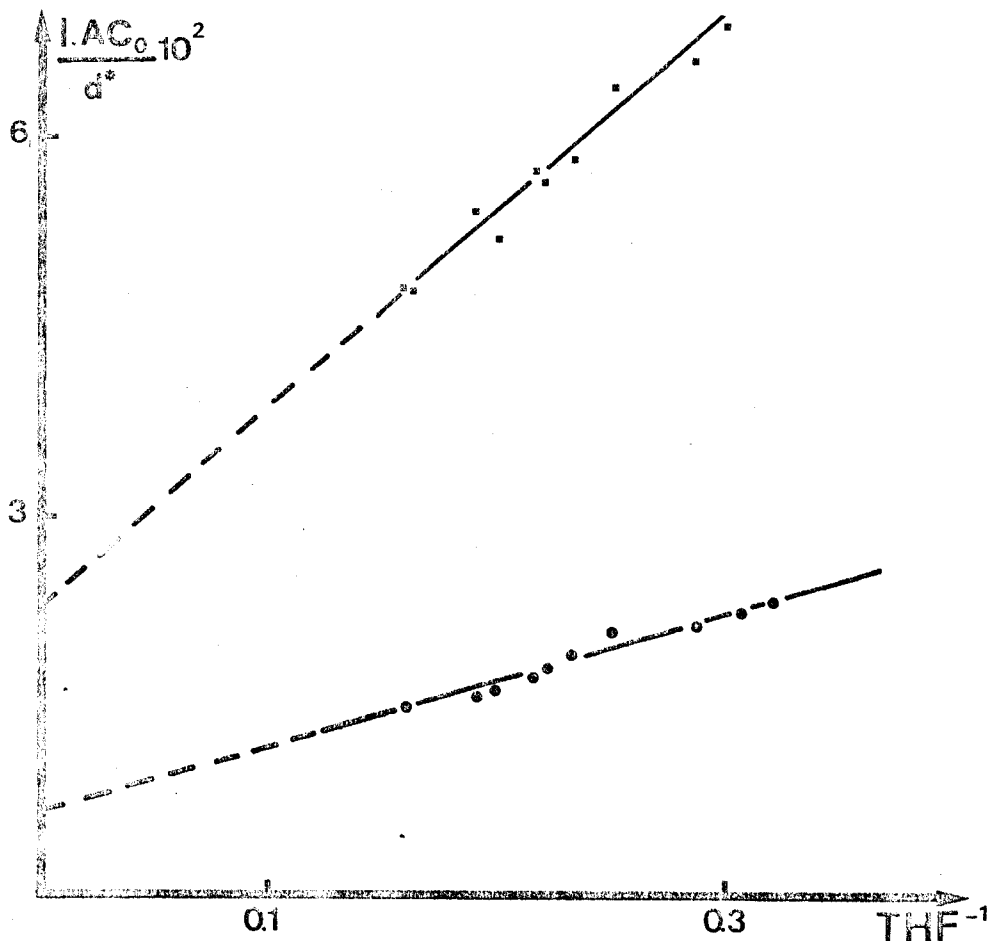


Figure N° 12

Etude du système AC - THF - C_6H_{12}
par spectrophotométrie ultra violette

• $\lambda = 285 \text{ nm}$

▪ $\lambda = 295 \text{ nm}$

c - Etude du système AC - Benzène - Cyclohexane

Etant donné que nos études cinétiques ont été également faites en milieu benzénique, nous avons essayé de mettre en évidence d'éventuelles associations AC - benzène. Cette mise en évidence s'effectue dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment. Les résultats sont rassemblés sur la figure N° 13 et dans le tableau suivant.

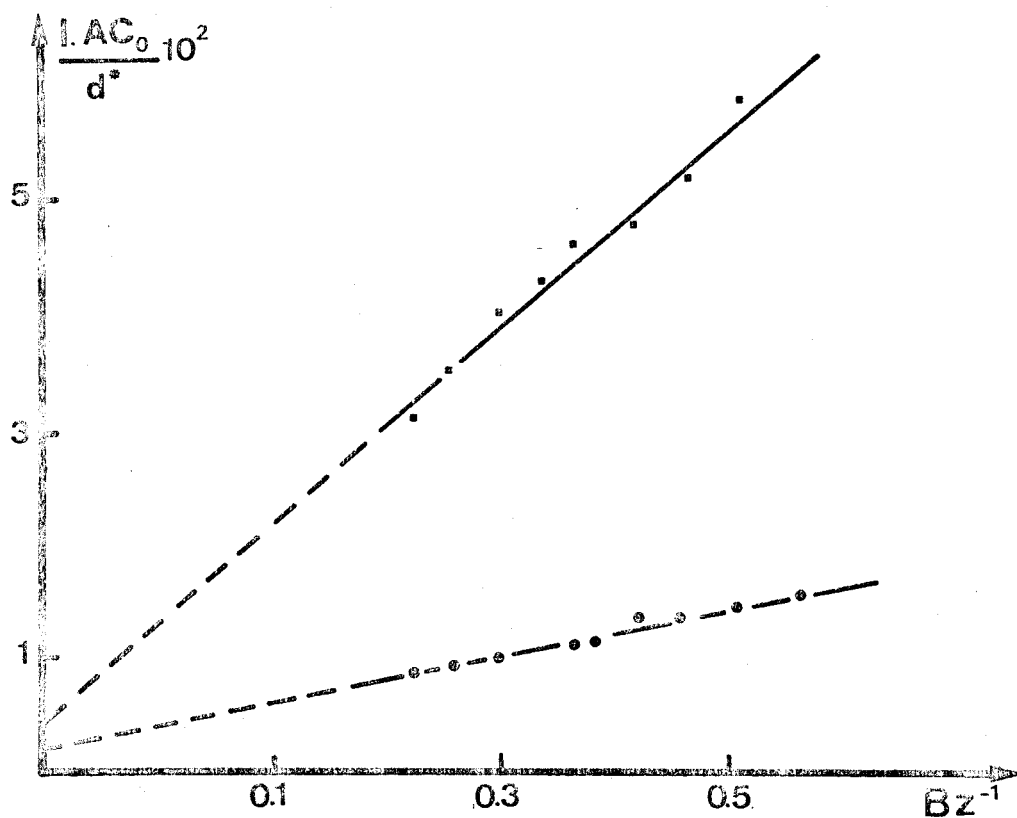


Figure N° 13

Etude du système AC - Benzène - C_6H_{12}
par spectrophotométrie ultra violette

• $\lambda = 295 \text{ nm}$

▪ $\lambda = 305 \text{ nm}$

$\lambda \text{ nm}$	ϵ	$K.l.mole^{-1}$
305	316	$0,02 \pm 0,02$
295	843	$0,02 \pm 0,02$

La valeur de la constante d'association Bz - AC est très faible, à la limite de la détection. L'incertitude est du

même ordre de grandeur que K, nous considérons donc que le benzène ne forme pas avec l'anhydride citraconique une espèce associative.

d - Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence des associations entre AC - AV et AC - THF. Nos conditions expérimentales sont telles que la fraction de saturation est comprise dans la zone définie par DERANLEAU. Néanmoins nous n'avons pas couvert 75 % de la courbe de saturation. Ceci est dû au fait que, d'une part, la concentration en donneur devient faible, la variation de la densité optique de la solution devient également faible (ϵ_c petit), d'autre part, en milieu concentré, la concentration en donneur est supérieure à 6 moles/l, ces concentrations sont élevées et d'éventuelles associations donneur - donneur ou des complexes d'ordre supérieur sont susceptibles d'intervenir, sans oublier des variations des propriétés physicochimiques de la solution (constante diélectrique du milieu).

2 - Etude par R.M.N. ^1H

a - Généralités

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian T 60 à 60 MHz avec le tétraméthylsilane comme référence. Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des déplacements chimiques. Celle-ci n'est valable que si l'échantillon est placé au préalable une dizaine de minutes dans la sonde de manière à stabiliser la température. Dans ce cas l'erreur sur δ est estimée au plus égale à $\pm 0,2$ Hz.

Dans un premier temps, nous avons étudié le spectre RMN de l'AC en milieu CDCl_3 . La figure N° 14 représente le spectre de ce monomère. Nous observons deux massifs de résonance :

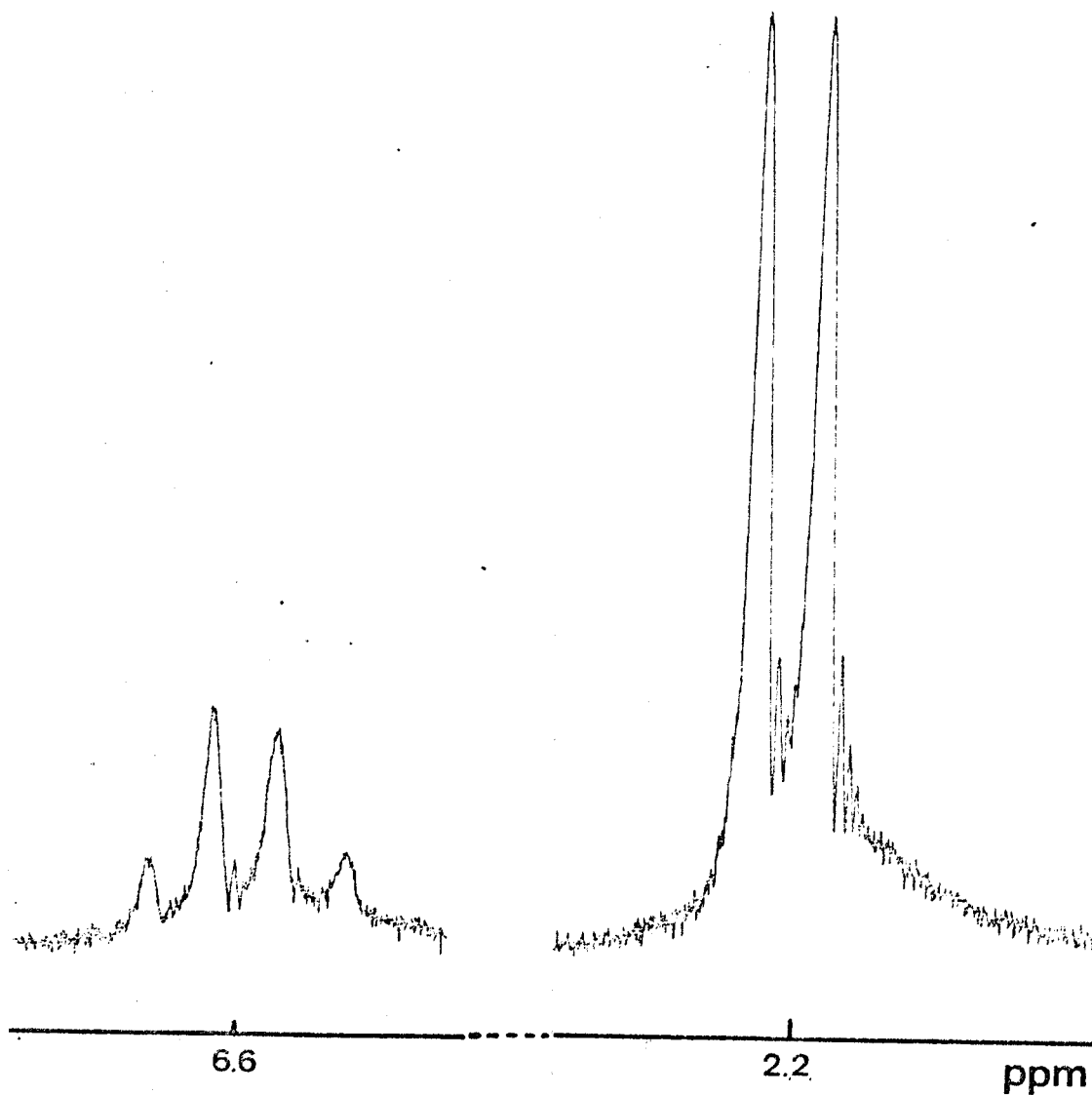


Figure N° 14

- un doublet à 2,20 ppm correspondant à la résonance des protons CH_3 couplés avec le CH par l'intermédiaire de la double liaison éthylénique. Nous observons une constante de couplage égal à 1,8 Hz ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature (35).

- un quadruplet à 6,60 ppm correspondant à la résonance du proton CH porté par la double liaison éthylénique et couplé avec le CH_3 . La constante de couplage est égale à 1,8 Hz valeur identique à celle déterminée précédemment.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé les spectres de l'acétate de vinyle et du cyclohexane. Ce dernier résonne à une fréquence proche des protons CH_3 appartenant à l'anhydride. En conséquence nous nous sommes exclusivement intéressés au déplacement chimique du proton éthylénique. Dans l'ensemble de nos expériences, nous avons pu constater que la constante de couplage gardait la même valeur en milieu complexant ou non complexant ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de variation de la géométrie de la molécule d'AC lors de la complexation.

b - Etude du système AC - AV en milieu C_6H_{12}

La figure N° 15 représente la variation de la relation (66) dans les conditions expérimentales suivantes :

$$[\text{AC}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mole/l}$$

$$6 \text{ moles/l} > [\text{AV}] > 3 \text{ moles/l}$$

Nous en déduisons $K = 0,24 \pm 0,03$

$$\Delta C = 24 \text{ Hz}$$

c - Etude du système AC - THF - C_6H_{12}

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment, nous avons étudié le système AC - THF en milieu cyclohexane. La figure N° 16 représente la variation de la relation (66)

Nous obtenons $K = 0,11 \pm 0,01$

$$\Delta C = 19 \text{ Hz}$$

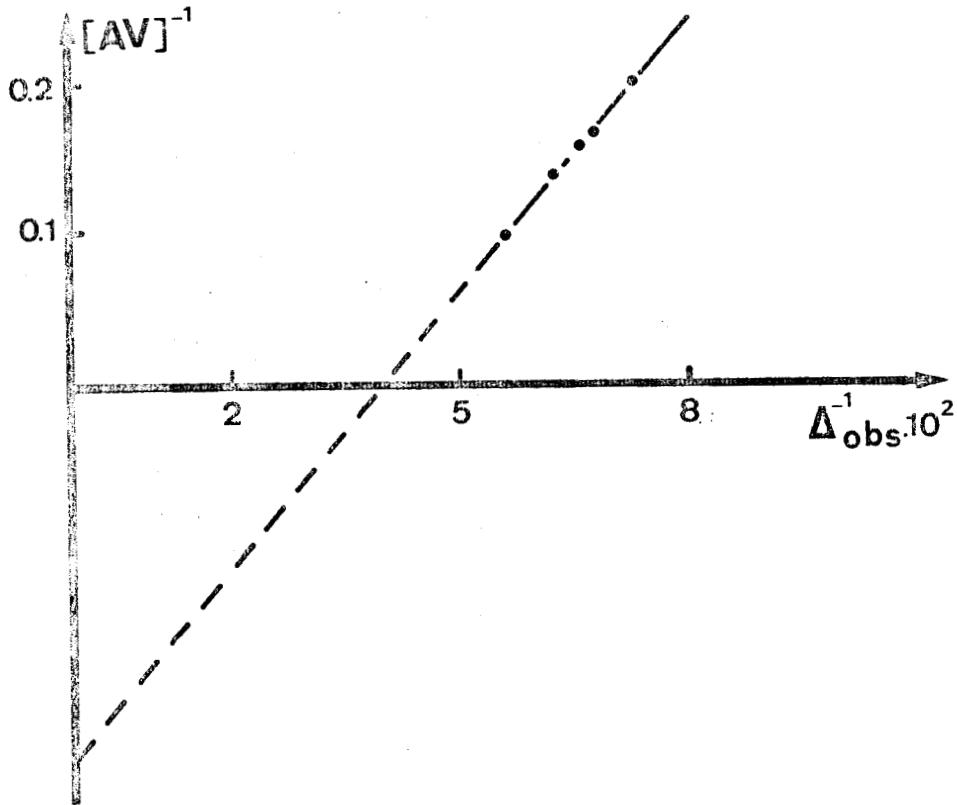


Figure N° 15
Etude du système AC - AV - C_6H_{12} par R.M.N. 1H

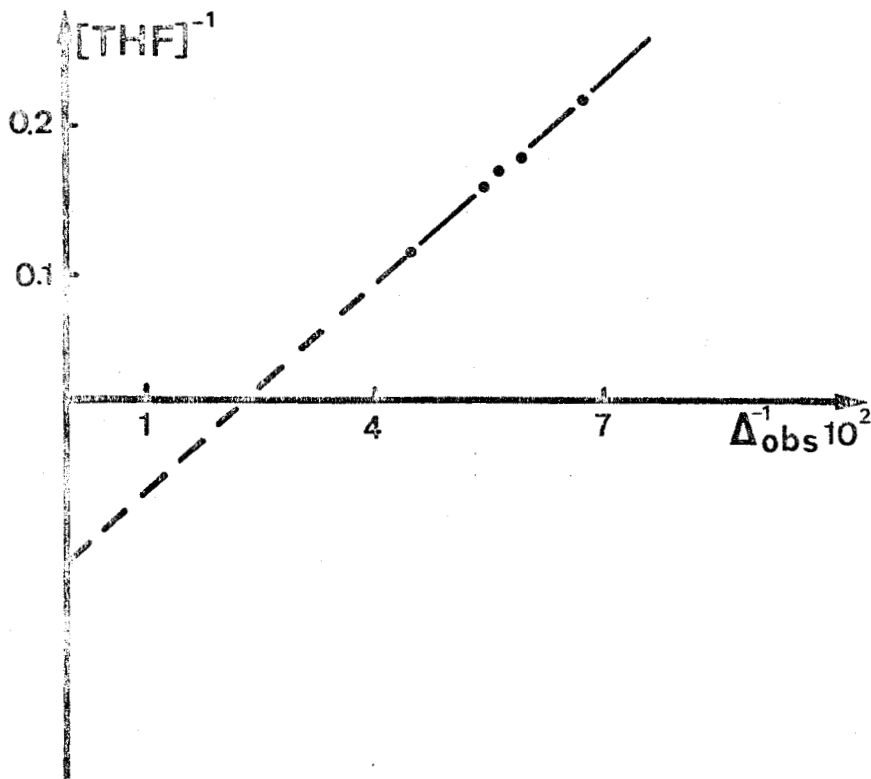


Figure N° 16
Etude du système AC - THF - C_6H_{12} par R.M.N. 1H .



d - Conclusion

Nos résultats sont en bon accord avec ceux déterminés par spectrophotométrie ultra violette. Nous noterons que la variation des déplacements chimiques entre le proton éthylénique de l'espèce libre et celui de l'espèce associée est faible ce qui semble indiquer que l'environnement de ce proton est peu modifié par la complexation.

IV - CONCLUSION

L'étude expérimentale de la complexation nous a montré que nous sommes en présence d'une association intermoléculaire entre les deux comonomères, que le benzène ne complexe par l'AC et que par contre le THF est un agent complexant de l'AC.

En considérant le solvant comme un éventuel agent complexant de l'AC et en négligeant d'éventuelles interactions solvant - AV, nous pouvons calculer la concentration en complexe AC - AV pour des concentrations utilisées lors de l'étude cinétique, mais à la température de 25°C. La formation de complexe à transfert de charges étant exothermique et en admettant que le ΔH de formation du complexe soit indépendant du solvant utilisé, à la température de 60°C, les concentrations en complexe associatif seront placées dans le même classement mais seront plus faibles.

Les concentrations sont représentées sur la figure N° 17.

On constate que la concentration en complexe passe par un maximum pour une fraction molaire en AC égale à 0,5.

Nous sommes en présence d'une association intermoléculaire entre les comonomères comme l'avait laissé prévoir l'étude cinétique. Ces deux études ne nous permettent pas de déterminer précisément le mécanisme de la copolymérisation. Nous avons donc envisagé d'étudier la configuration

de la chaîne macromoléculaire afin d'avoir des renseignements complémentaires qui vous permettront peut être d'établir de manière univoque le mécanisme réactionnel.

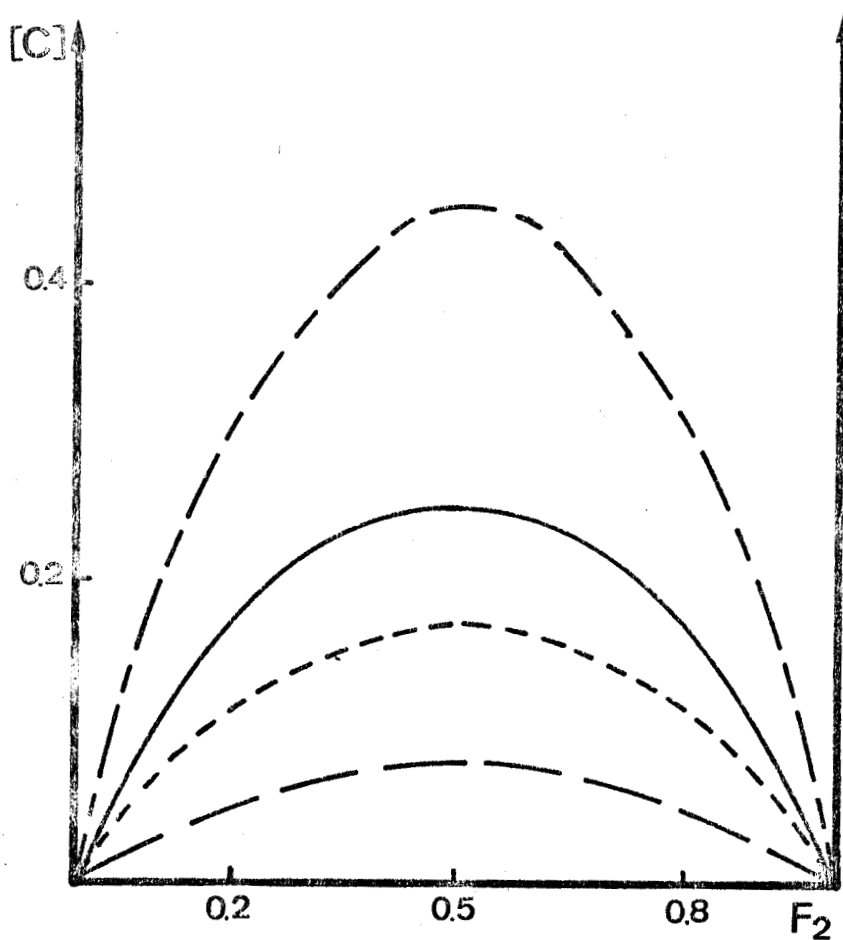


Figure N° 17

Concentration du complexe entre comonomères

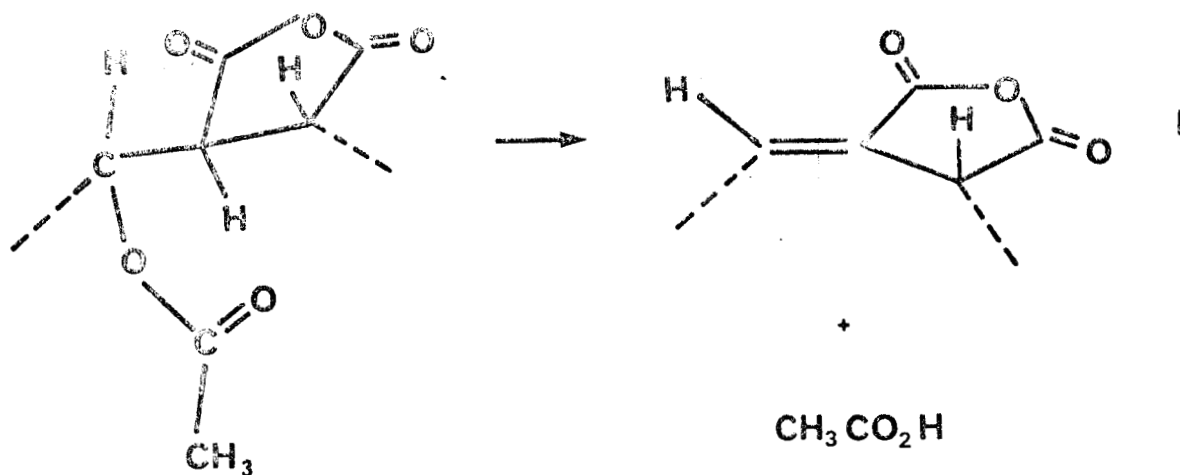
Bz - - - - - 2 moles/l
——— 2,5 moles/l
- · - · - 4 moles/l
THF — — — 2 moles/l



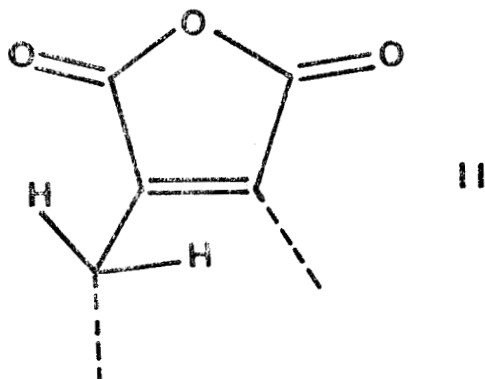
D - ETUDE DE LA CONFIGURATION DES COPOLYMERES

I - GENERALITES

Les techniques généralement utilisées pour déterminer la configuration de copolymères alternés sont la RMN (36) et dans le cas plus particulier de copolymères alternés comportant l'unité acétate de vinyle la décomposition thermique (37). En effet le polyacétate de vinyle se décompose thermiquement en perdant une molécule d'acide acétique (39). Cette réaction se produit également dans le cas de copolymères contenant des motifs acétate de vinyle (40). Dans le cas particulier du copolymère anhydride maléique - acétate de vinyle, cette élimination a pu être reliée à la configuration des copolymères (1). Cette réaction s'écrit :



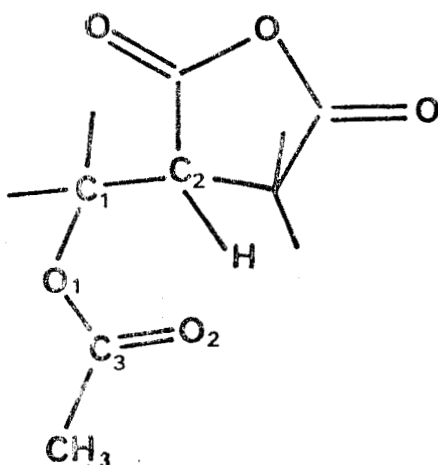
l'espèce (I) étant susceptible de se réarranger pour donner l'espèce (II)



Cette élimination sera plus ou moins facile suivant les valeurs des angles dièdres :

- ψ défini par les plans C_1C_2H et $C_2C_1O_1$

- 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 trouvant alors dans une position approximativement cosyndio. Dans le cas des copolymères AC - AV, on peut penser que la réaction va être identique, néanmoins l'espèce formée ne pourra pas subir de réarrangement du fait de l'existence du groupement méthyl lié au cycle anhydride.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que l'élimination s'effectuait bien. Le spectre infra rouge représenté sur la figure 18 montre la disparition de la bande acétate d'un film de copolymère alterné après chauffage à 180°C pendant 1 heure.

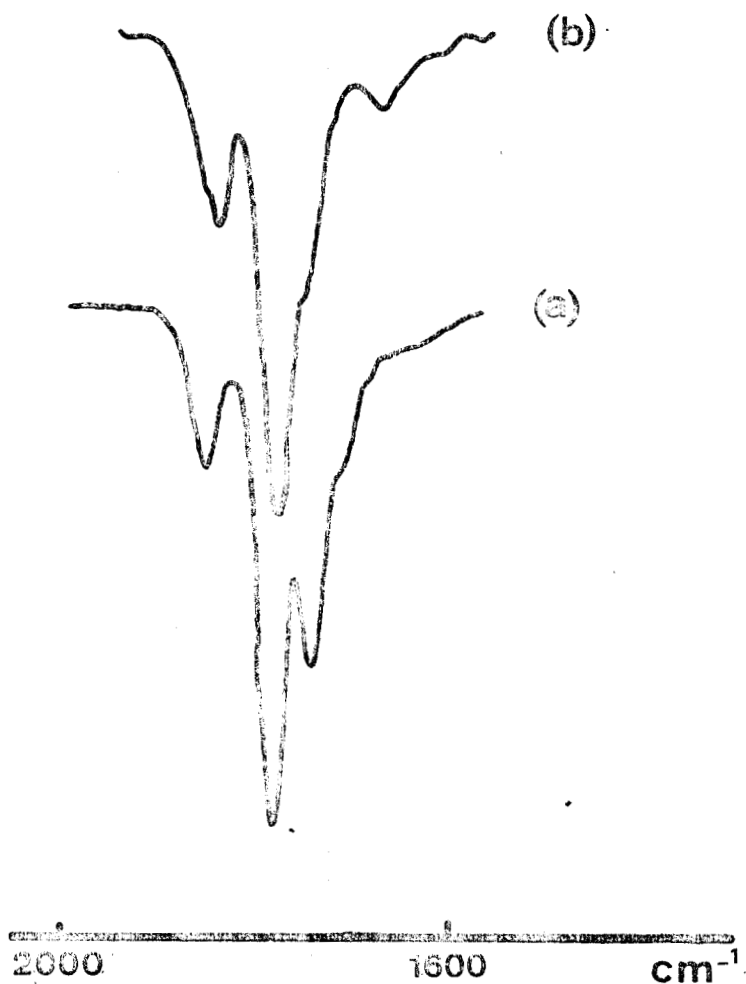


Figure N° 18

(a) Evolution du spectre infra rouge d'un copolymère alterné (a)

(b) Après chauffage à 180°C pendant 1 heure

Cette réaction étant une cis élimination, la cinétique de décomposition doit dépendre de la position du groupement ester et de la position de l'hydrogène en α appartenant à l'anhydride. S'il existe différentes configurations susceptibles d'éliminer une molécule d'acide acétique, nous devons avoir :

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

$$\text{d'où } \text{Log} \left(1 - \frac{198}{60} \frac{\Delta m}{m_0} \right) = - K_{\text{app}} t$$

avec :

- n_i nombre de configurations
- K_i constante de vitesse de décomposition de la $i^{\text{ème}}$ configuration
- d_i fraction molaire de la $i^{\text{ème}}$ configuration
- P concentration molaire du motif acétate
- t temps en seconde
- m_0 poids de polymère au temps $t = 0$
- Δm poids de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ formé au temps t

Si des copolymères alternés présentent des constantes de vitesse apparentes différentes, nous pourrions conclure que ces copolymères présentent des configurations différentes.

Nous avons étudié la décomposition isotherme de deux copolymères, l'un préparé en milieu benzénique dans les conditions expérimentales suivantes : en masse $t = 60^\circ\text{C}$, $F_2 = 0,1$, l'autre préparé en milieu THF dans les conditions expérimentales suivantes : $T = 2$ moles/l, $t = 60^\circ\text{C}$, $F_2 = 0,1$. Nous obtenons respectivement pour ces deux copolymères des constantes de décomposition à 170°C égales à $1,24 \cdot 10^{-3}$ et à $2,11 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont éloignées, les copolymères présentent donc des configurations différentes que nous allons essayer de mettre en évidence par une étude en programmation de température. On peut également envisager une étude par RMN qui permet de mettre en évidence différentes configurations d'un copolymère. En effet dans le cas du couple anhydride maléique - acétate de vinyle (1), la configuration de certains enchaînements AM - AV a pu être mise en évidence. Nous avons donc appliqué cette technique à notre étude.

II - ETUDE DES COPOLYMERES PREPARES EN MILIEU BENZENIQUE

1 - Par R.M.N.

Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Varian T 60, le solvant est la pyridine, les concentrations utilisées sont de l'ordre de 20 %, la référence interne est le TMS. La figure 19 représente le spectre d'un copolymère préparé en milieu benzénique. Comme nous l'avons déjà décrit précédemment nous observons quatre pics de résonance, l'un centré à 1,68 ppm attribué aux protons CH_2 appartenant au motif acétate, l'autre centré à 2,17 ppm attribué aux protons CH_3 du motif acétate et du motif anhydride, un épaulement à 3,67 ppm attribué au proton CH du motif anhydride et un à 5,3 ppm attribué au proton CH du motif acétate. Les protons CH_3 appartenant au motif anhydride sont particulièrement sensibles à la configuration de la chaîne macromoléculaire (38), nous avons donc pensé pouvoir observer des différences configurationnelles en faisant déplacer les résonances de ces protons à l'aide de sels paramagnétiques et en particulier le tris (heptafluoro - 1,1,1,2,2,3,3, - diméthyl - 7,7 - octane - dionato - 4,6) europium ou $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ et le tris(dipivalo méthanato) Europium ou $\text{Eu}(\text{DPM})_3$. Ces sels sont utilisés à des concentrations relatives en poids de 15 % maximum. A la température ambiante ou à 60°C, et après plusieurs jours de contact, on n'observe aucune modification de l'ensemble des résonances.

Devant ces résultats négatifs, nous avons pensé pouvoir aborder la configuration des copolymères par une étude sous forme sel de sodium. Les spectres obtenus ne nous ont pas présenté de structuration particulière.

Dans notre cas, la RMN du proton ne nous a pas permis de déterminer la configuration des copolymères AC - AV.

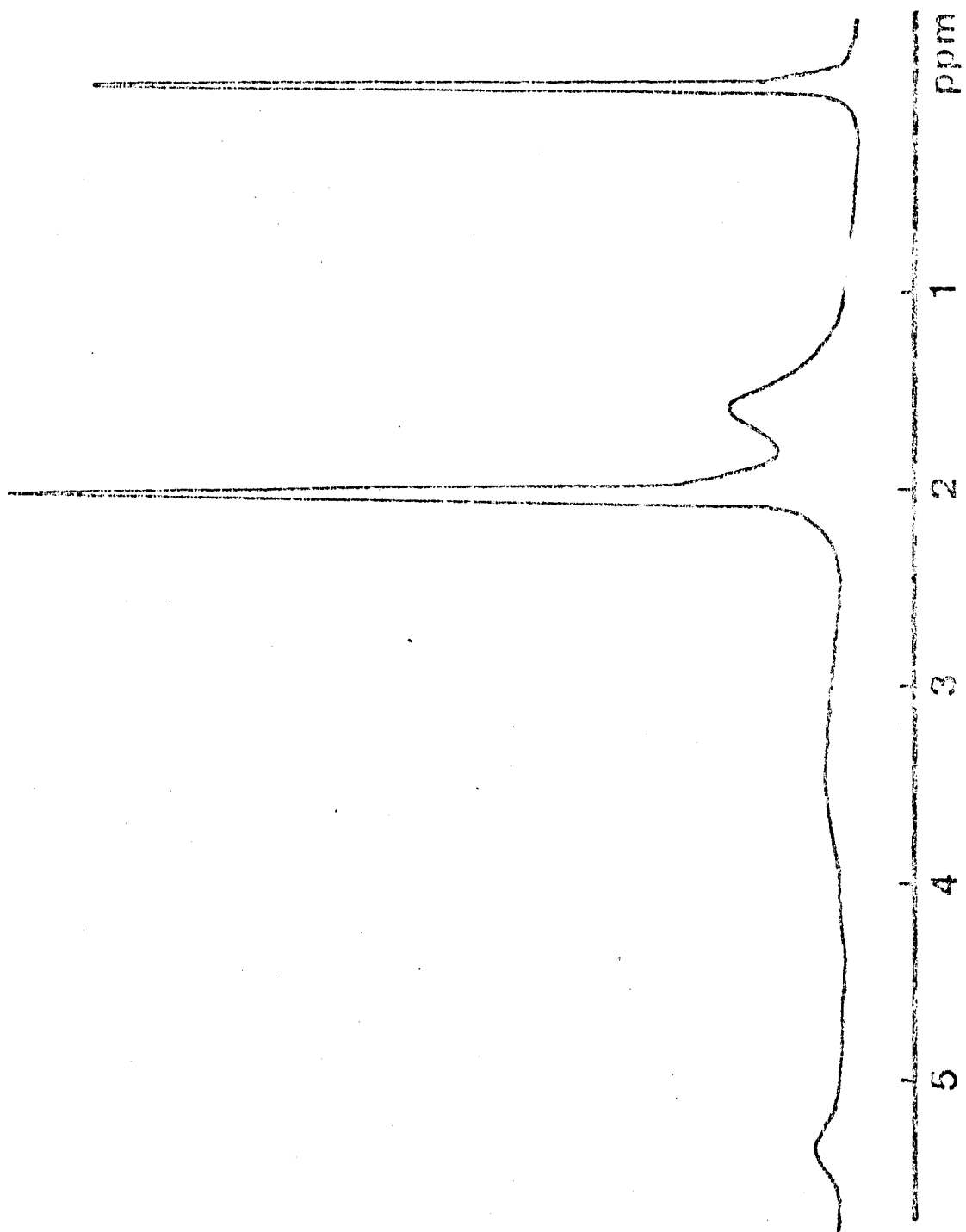


Figure N° 19

Spectre RMN du proton d'un copolymère
préparé en milieu benzénique



2 - Par décomposition thermique.

Dans le cas de la décomposition en programmation de température des copolymères acétate de vinyle - anhydride maléique l'utilisation d'une programmation de température de 24°C par heure conduit à une bonne différenciation des différentes étapes de la réaction d'élimination. C'est cette programmation que nous utiliserons. La figure 20 représente la perte de poids de deux copolymères préparés en milieu benzénique l'un à la température de copolymérisation de 60°C ($F_2 = 0,1$, $T = 2$ moles/l), l'autre à 77°C ($F_2 = 0,1$, $T = 4$ moles/l).

On remarque que la décomposition ne s'effectue pas suivant les mêmes étapes pour les deux copolymères..

Dans le cas du copolymère préparé à 60°C, l'élimination se fait selon les proportions relatives suivantes :

- $t < 172^\circ\text{C}$ 8 %
- $175^\circ\text{C} > t > 172^\circ\text{C}$ 75 %
- $175^\circ\text{C} > t > 190^\circ\text{C}$ 17 %

Toutes les molécules d'acide acétique sont éliminées car la perte de poids expérimentale correspond bien à celle théorique, c'est-à-dire 30,3 %.

Pour le copolymère préparé à 77°C, la décomposition s'effectue selon les proportions relatives suivantes :

- $t < 172^\circ\text{C}$ 10 %
- $175^\circ\text{C} > t > 172^\circ\text{C}$ 50,8 %
- $186^\circ\text{C} > t > 175^\circ\text{C}$ 6,6 %
- $210^\circ\text{C} > t > 186^\circ\text{C}$ 23,6 %

La décomposition s'effectue dans ce cas en deux étapes principales. Les deux copolymères préparés à des températures de copolymérisation différentes présentent donc des différences configurationnelles au niveau des enchaînements AV-AM.

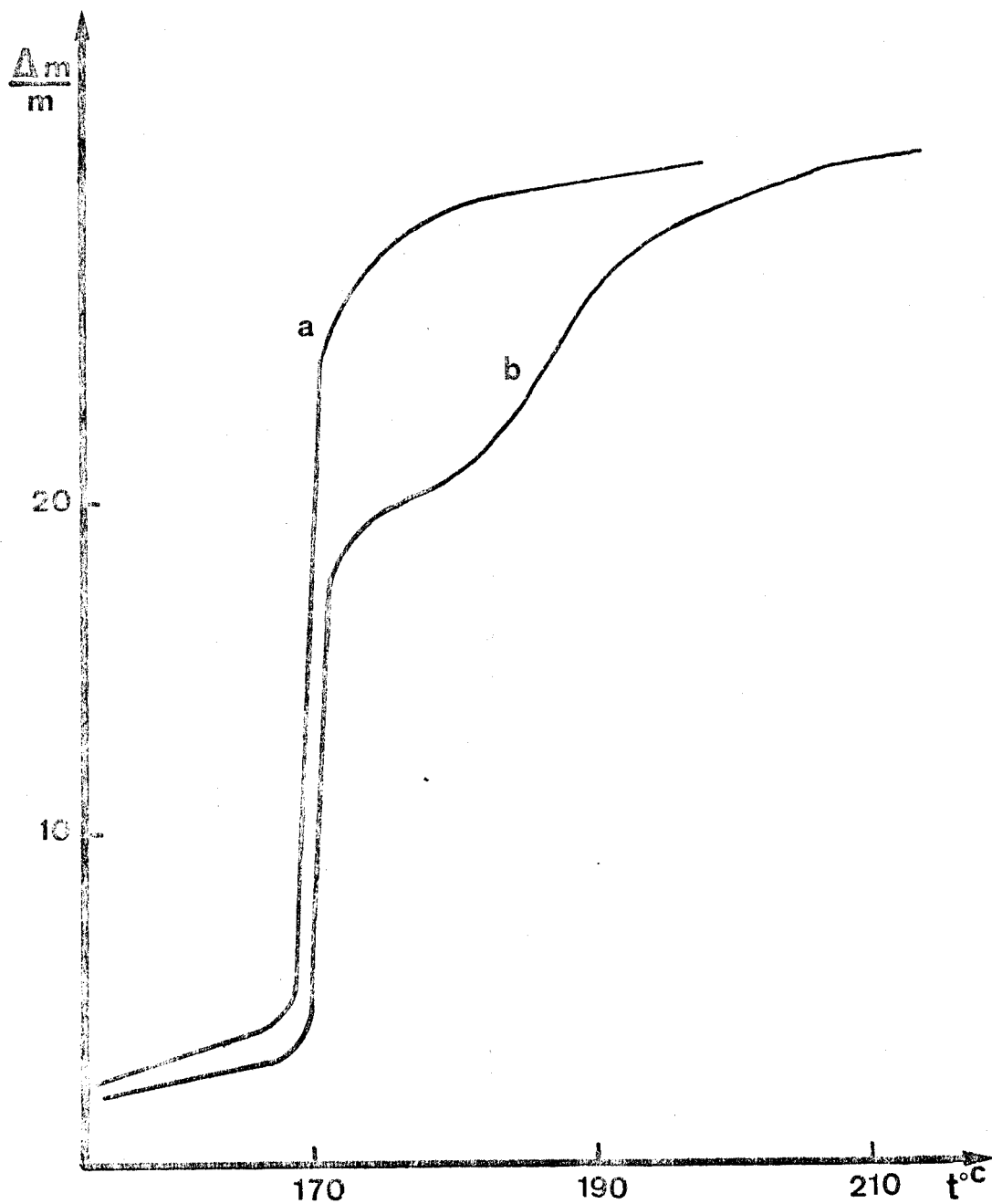


Figure N° 20

Décomposition thermique en programmation de température
de copolymères préparés en milieu benzénique

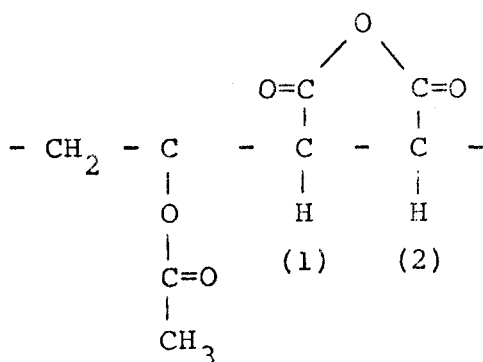
[a] $F_2 = 0,1$ $T = 2$ moles/l 60°C

[b] $F_2 = 0,1$ $T = 4$ moles/l 77°C

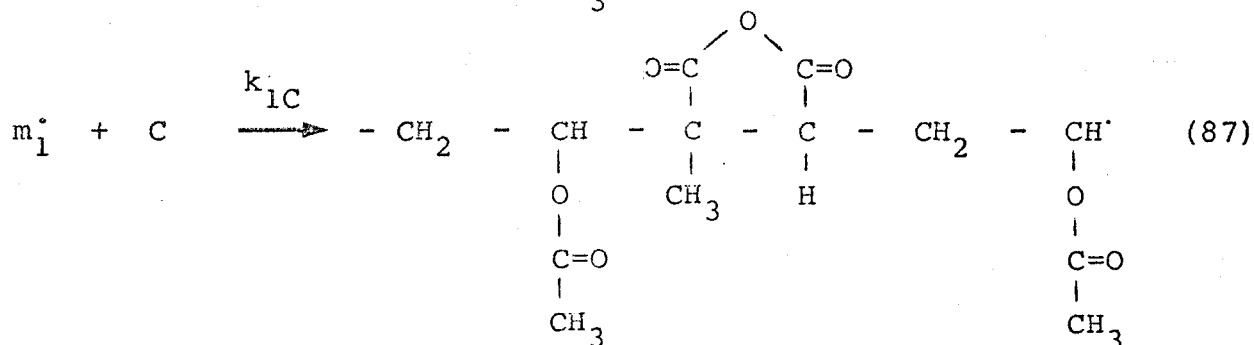
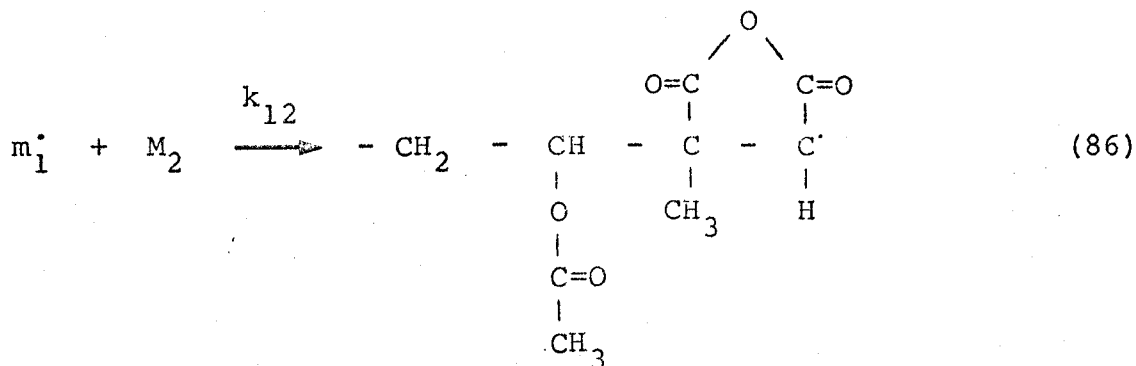


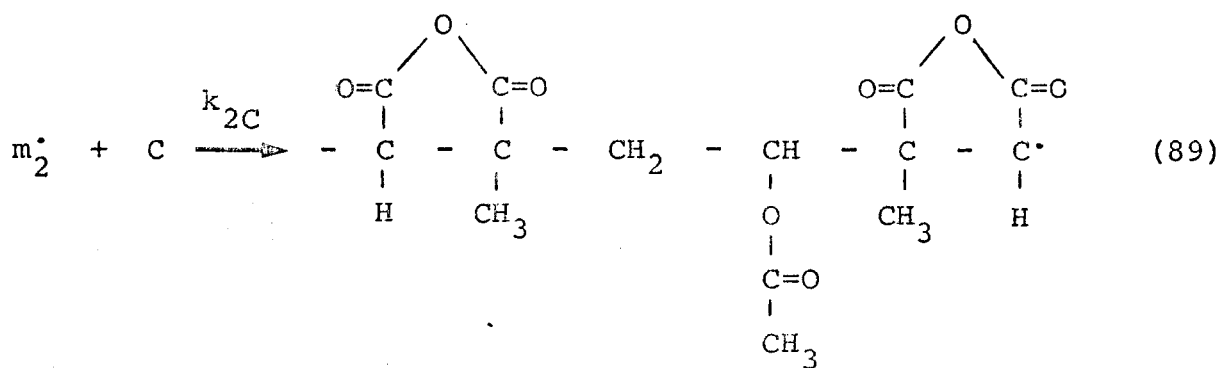
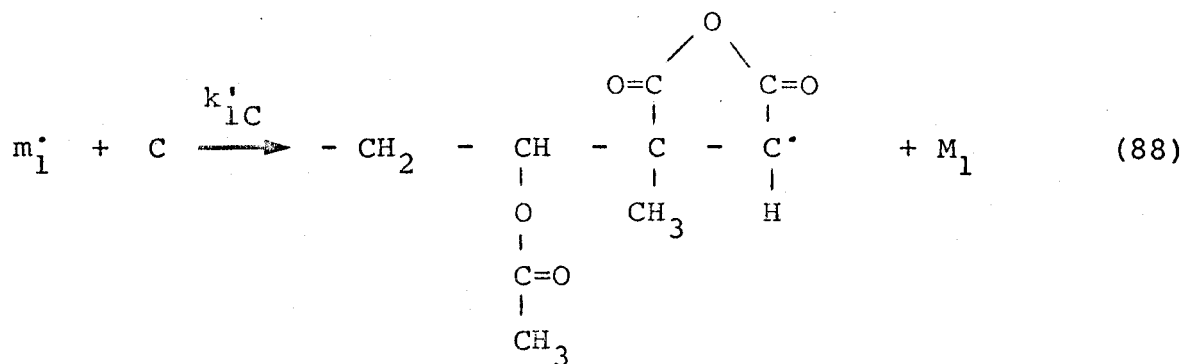
3 - Interprétation des résultats obtenus

Dans le cas des copolymères alternés anhydride maléique - acétate de vinyle, il a été montré que les protons (1) et (2) d'après la nomenclature ci-dessous :

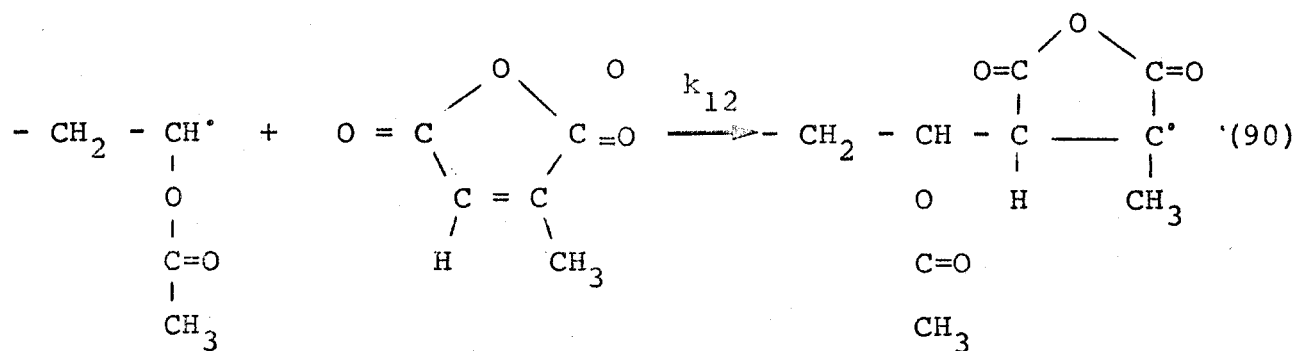


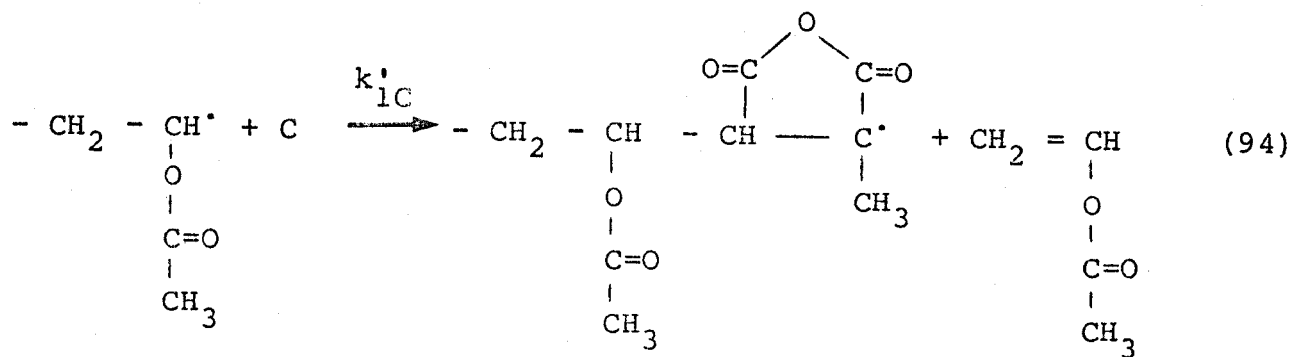
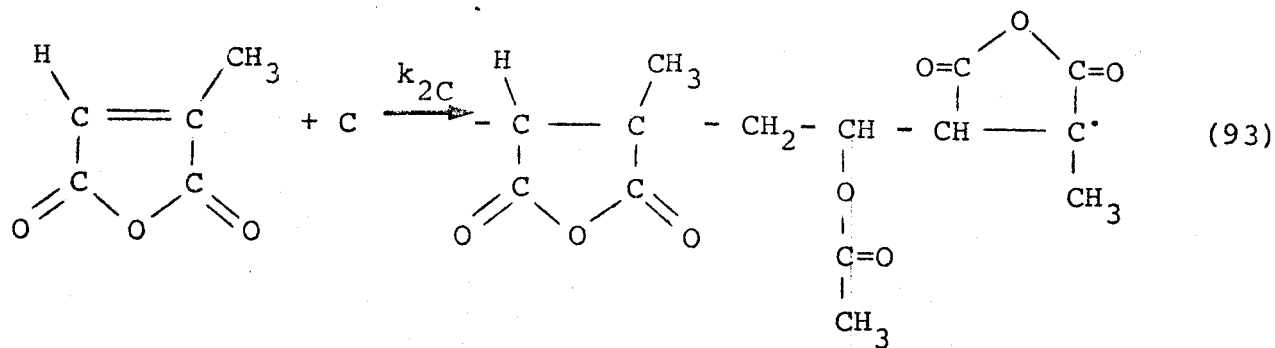
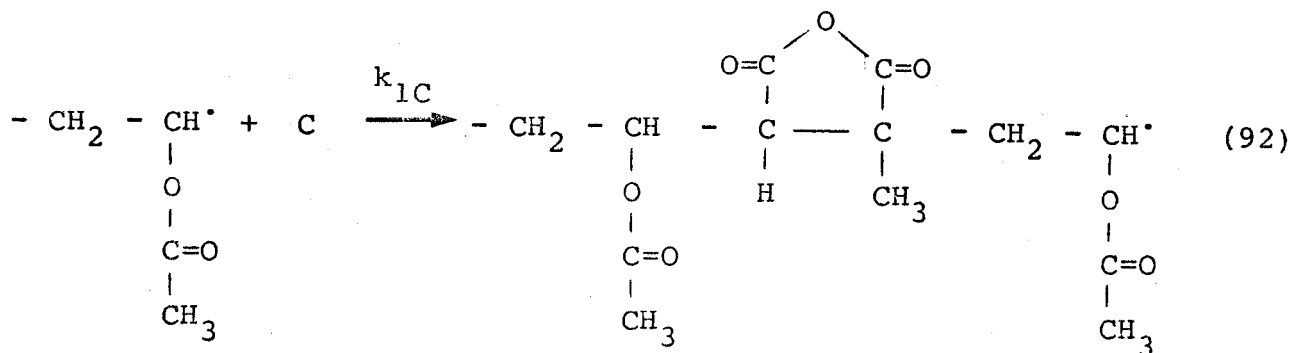
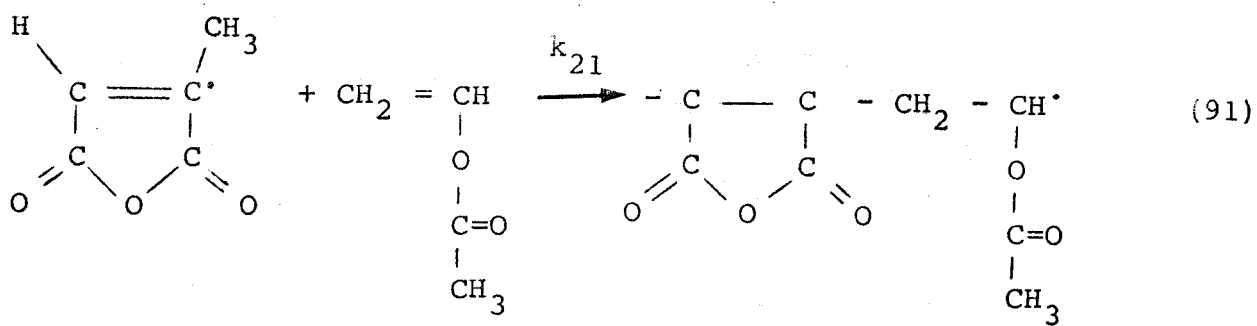
présentent deux résonances distinctes respectivement à 3,69 et 3,37 ppm. Suivant la nature de l'enchaînement AV - AC, tête à tête ou tête à queue ou mélange de ces deux enchaînements, nous devrions observer une ou plusieurs résonances pour ce proton. Expérimentalement, aucun épaulement n'est visible à 3,37 ppm, quels que soient les copolymères préparés. Nous pouvons donc éliminer dans les réactions de propagation pouvant conduire à de tels enchaînements, les réactions suivantes :





Ces résultats ont d'ailleurs été vérifiés par l'étude en décomposition thermique (la décomposition correspondant à la perte théorique). Les différentes réactions de propagation seront donc :





Les réactions (92), (93) et (94) se justifient par l'étude cinétique ainsi que par le fait que deux copolymères préparés en milieu benzénique, aux mêmes concentrations relatives, mais à des températures différentes présentent des configurations différentes au niveau des enchaînements AV - AC (ces différences pouvant être dues à la participation plus ou moins importante du complexe associatif et également par la mise en évidence du complexe associatif.

Nous effectuerons les mêmes hypothèses que celles émises et vérifiées dans le cas de la copolymérisation du couple anhydride maléique acétate de vinyle (1) à savoir :

- 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 monomère du complexe. Cette deuxième addition doit être très rapide du fait de la proximité des réactants et des interactions électroniques préexistantes.

D'après ces hypothèses, nous pouvons voir que la réaction (92) devrait induire une configuration particulière des triades AV AC AV en effet la diade AV AC est cosyndio et la configuration de la diade AC AV doit être induite par la conformation du complexe associatif. Les résultats expérimentaux ne nous ont pas permis de déterminer la configuration des diades AV AC AV. L'étude cinétique ne permet pas de différencier les réactions (92) et (94) de ce fait nous ne pouvons déterminer de manière univoque le mécanisme de la copolymérisation en milieu benzénique à 60°C.

III - ETUDE DES COPOLYMERES PREPARES EN MILIEU THF

1 - Par RMN du proton

La figure 22 représente le spectre d'un copolymère en milieu THF.

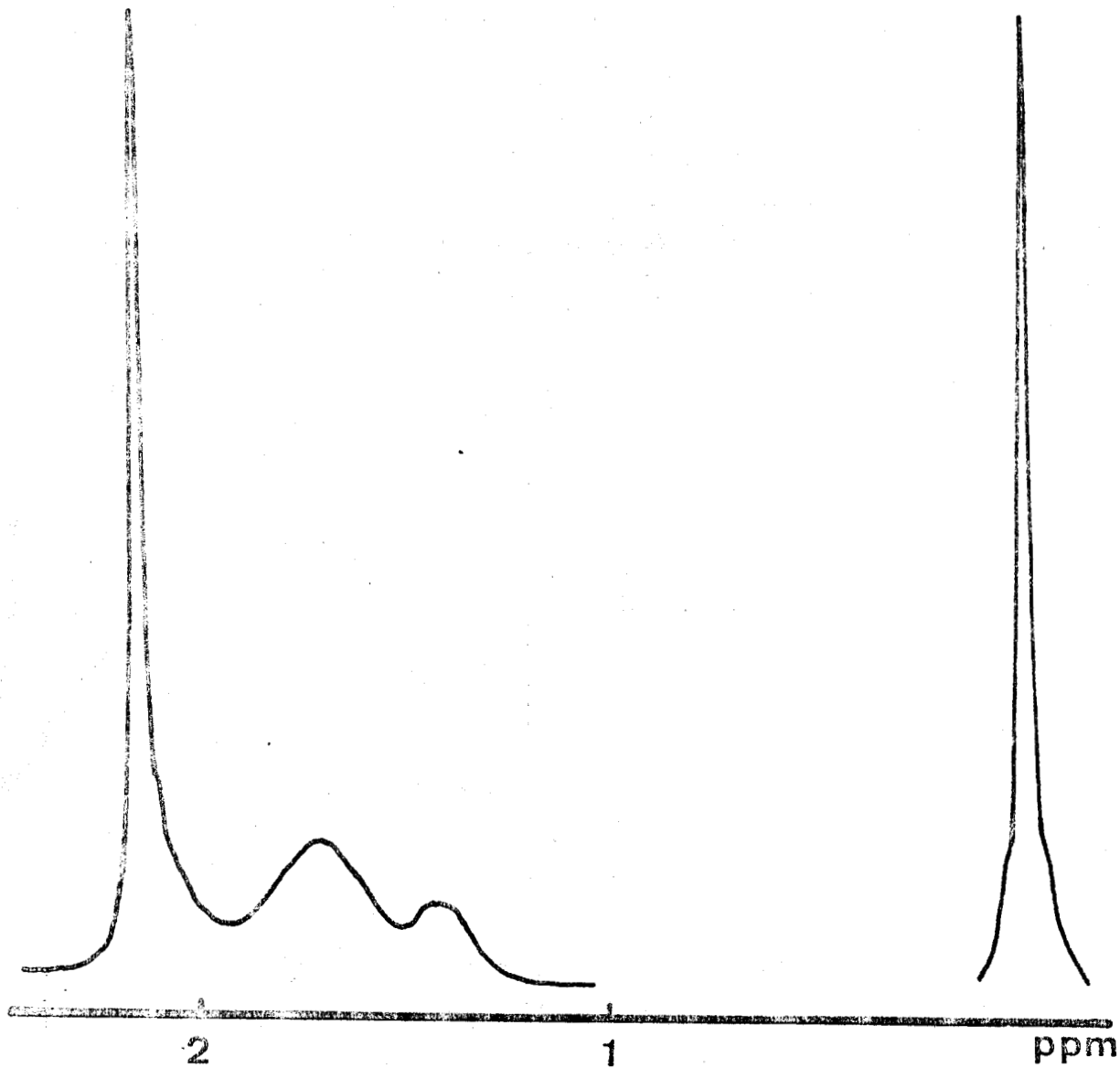


Figure N° 21

Spectre RMN du proton d'un copolymère préparé en milieu THF



Nous observons 3 pics de résonance situés à 1,37, 1,70, 2,17 ppm et deux épaulements situés à 3,70 ppm et 5,3 ppm. Le spectre est différent de celui obtenu en milieu benzénique, il présente en effet une résonance à 1,37 ppm qui n'apparaît pas dans le spectre décrit précédemment. L'épaulement situé à 3,7 ppm a été attribué au proton CH du motif anhydride et celui à 5,3 ppm au proton CH du motif acétate.

Nous avons déterminé, par planimétrie, les intensités relatives de chacun des pics de résonance. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

		F_2	$\frac{I_{2,17}}{I_{2,17}+I_{1,7}+I_{1,37}}$	$\frac{I_{1,70}}{I_T}$	$\frac{I_{1,37}}{I_T}$
THF 70°C		0,1	49	38	12
		0,2	51	41	9
		0,3	48	41	10
THF 60°C		0,1	50	40	10
		0,3	45	45	11
		0,4	45	46	10

La résonance à 2,17 ppm sera attribuée aux protons CH₃ du motif acétate. Celle à 1,7 ppm aux protons CH₂ de la chaîne macromoléculaire. Quant aux protons CH₃ du motif anhydride, ils résonnent à 2,17 ppm et 1,37 ppm. Nous n'observons aucune différence significative entre les copolymères préparés à 60°C et 70°C. De ce fait la différence configurationnelle observée par décomposition thermique entre les copolymères préparés en milieu benzénique et en milieu THF ne nous semble pas due uniquement à l'influence du complexe associatif entre

les comonomères. En effet d'après les résultats cinétiques nous savons qu'en milieu THF à 60°C, la copolymérisation s'effectue par l'intermédiaire des monomères libres et du complexe associatif, alors qu'à 70°C, seuls interviennent les monomères libres. Le solvant jouerait donc un rôle important dans cette copolymérisation.

2 - Par décomposition thermique

La figure 22 représente la perte de poids de copolymères préparés en milieu tétrahydrofurannique aux températures de copolymérisation de 60°C et 70°C.

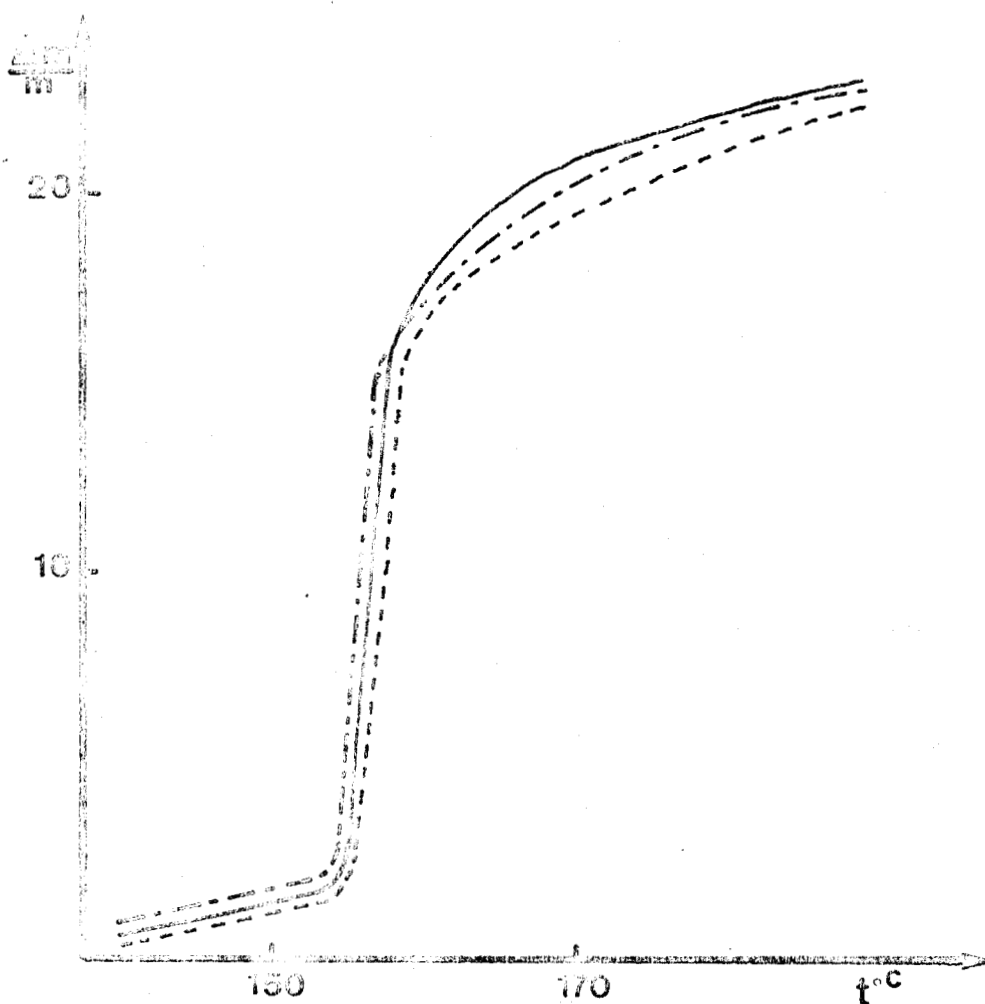


Figure N° 22

Décomposition thermique en programmation de température
de copolymères préparés en milieu THF

---	T = 2 moles/l	THF	70°C	$F_{AC} = 0,1$
—	T = 2 moles/l	THF	70°C	$F_{AC} = 0,35$
-.-.-	T = 2 moles/l	THF	60°C	$F_{AC} = 0,1$

Ces copolymères se dégradent à la température de 155°C, température inférieure de 20° comparativement aux copolymères préparés en milieu benzénique. Quelles que soient la fraction d'anhydride citraconique utilisée et la température de copolymérisation, ils se dégradent de manière identique. De ce fait aucune différence significative n'est observée entre les copolymères préparés à 60°C et 70°C, ce qui confirme les résultats obtenus par l'étude de RMN.

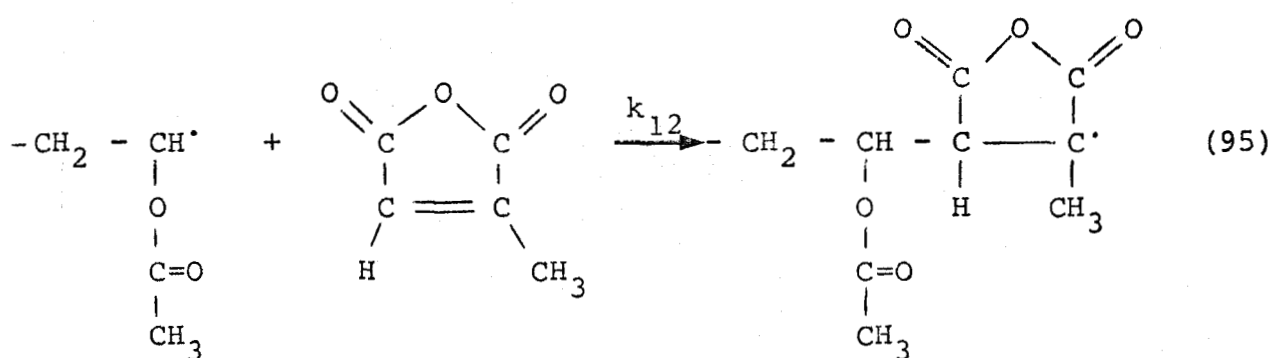
L'élimination se fait en une seule étape et correspond à une perte relative de 62 %. Toutes les molécules d'acide acétique ne sont pas éliminées.

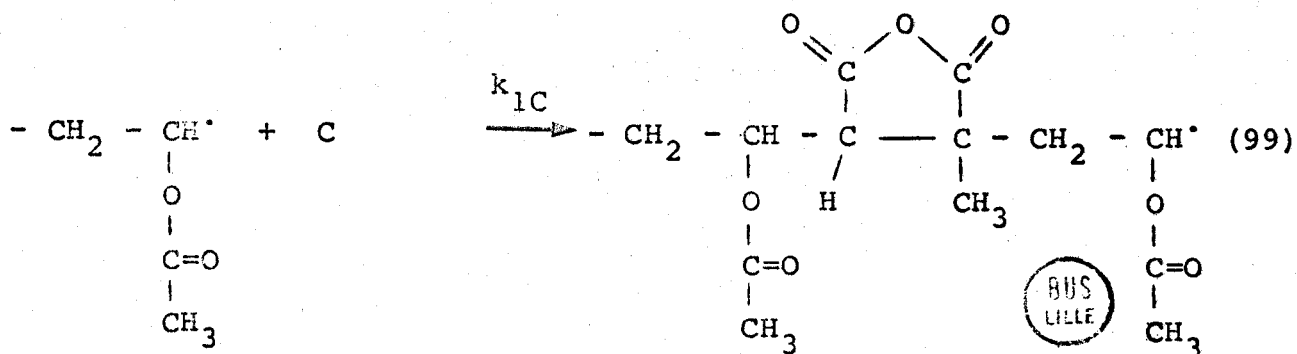
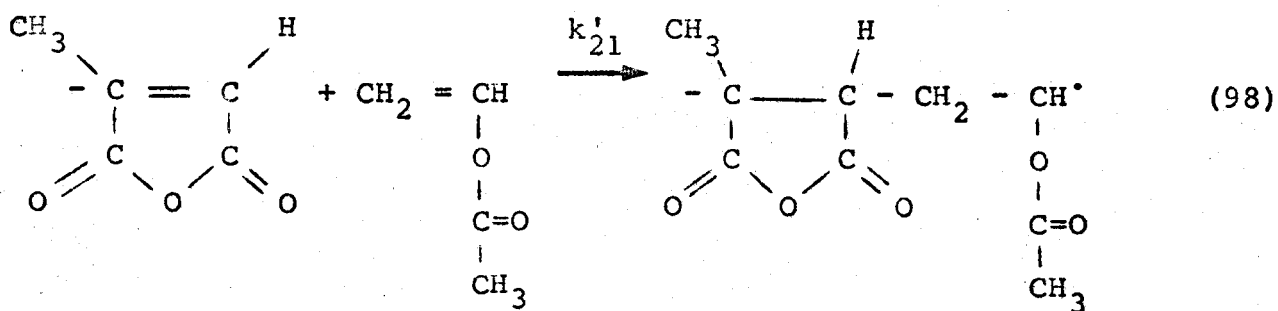
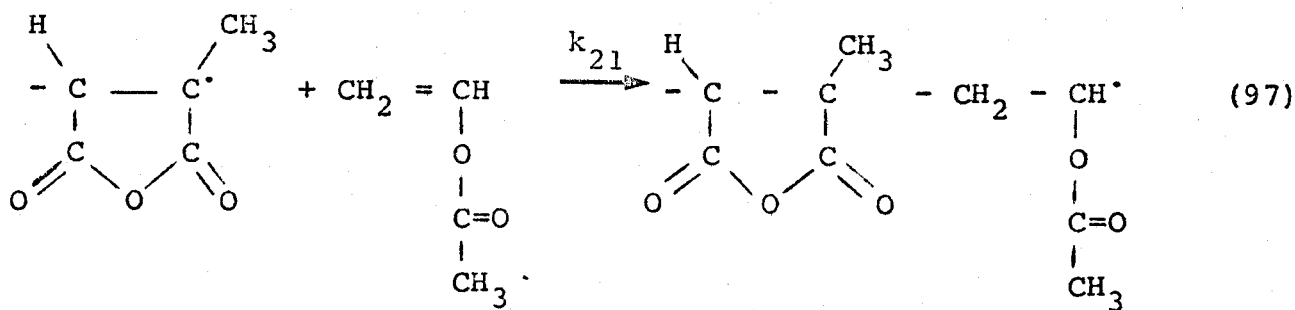
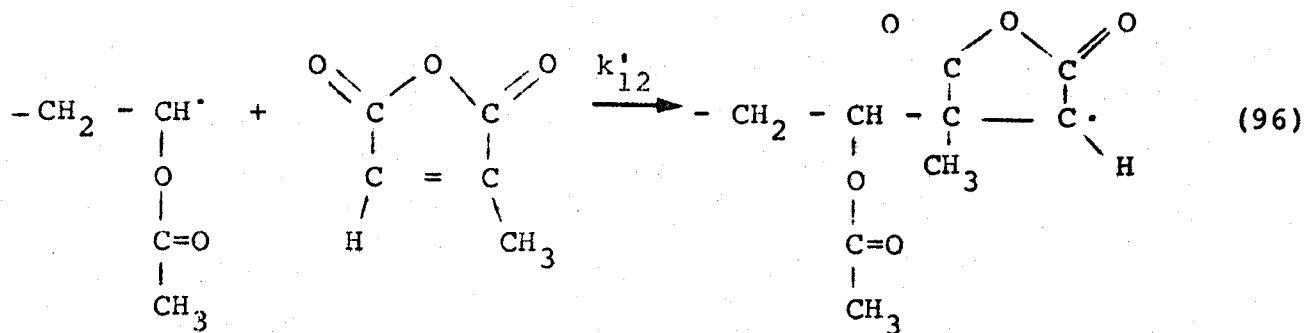
3 - Interprétation des résultats obtenus

D'après cette étude, deux hypothèses peuvent être émises :

- une partie des comonomères est en position coiso
- le groupement méthyl du motif anhydride est situé en α de la fonction acétate (enchaînement tête à tête).

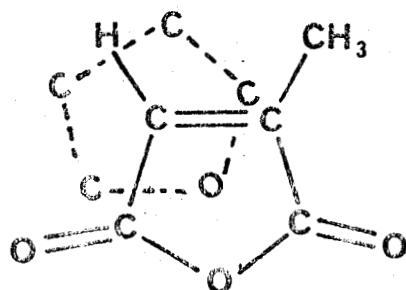
Dans ces deux cas, la réaction d'élimination ne peut avoir lieu. La première hypothèse nous conduit à une position coiso, c'est-à-dire à un encombrement stérique très important. De ce fait, nous pouvons penser que les réactions de propagation se déroulent de la manière suivante :





BUS
LILLE

Cette géométrie pourrait être éventuellement, par analogie avec la conformation calculée du complexe AV - anhydride maléique, du type



Ce complexe créerait un encombrement stérique au niveau de la double liaison éthylénique. Cet encombrement serait tel que les réactions de propagation pourraient se faire par l'un ou l'autre des 2 atomes de C de la double liaison.

C O N C L U S I O N

L'anhydride citraconique se comporte comme un accepteur d'électron et il est susceptible de former, avec des composés donneurs d'électrons, des complexes associatifs. Ce monomère forme avec le THF et l'acétate de vinyle un complexe dont les constantes de formation sont respectivement de 0,12 et 0,26.

Si on forme un mélange ternaire (solvant - AC - AV) la concentration relative en comonomère associé dépend du rapport des concentrations en comonomère, de la concentration totale en comonomère, du solvant et de la température.

En milieu benzénique, une étude cinétique et configurationnelle nous a montré que la copolymérisation s'effectue par l'intermédiaire des monomères libres et du complexe associatif. Cette étude ne nous a pas permis d'aborder la configuration des triades AC - AV - AC et AV - AC - AV, de ce fait nous n'avons pas réussi à déterminer si le complexe s'additionnait entièrement ou non sur la chaîne en croissance.

Lorsque l'on passe du benzène au THF, on remarque que ce dernier solvant ne joue pas seulement le rôle de complexant de l'anhydride citraconique mais joue également un rôle quant à la configuration de la chaîne. En effet les configurations issues des copolymérisations effectuées en milieu THF et benzénique à 60°C sont différentes alors que les mécanismes réactionnels proposés font intervenir les mêmes réactions de propagation. Ce phénomène pouvant être expliqué par une solvataion des molécules d'anhydride par le THF, la géométrie de ce complexe étant telle qu'une addition tête à tête des monomères est rendue possible, ou alors par une complexation de l'extrémité réactive du macroradical par le THF. Il serait donc intéressant d'étudier théoriquement la conformation du complexe AC - THF, ainsi que la configuration absolue des copolymères formés.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. CAZE
(1977) Thèse d'Etat, Lille.
2. C.C. PRICE, T. ALFREY
(1946) J. Polymer. Sci., 1, 83.
3. C. WALLING, E.R. BRIGGS, K.B. WOLFSTIRN, F.R. MAYO
(1948) J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537.
4. V.B. GOBULEV, V.P. ZUBOV, G.S. GOERGIEV, I.L. STOYACHENKO
(1973) J. Polym. Sci. Polym. Chem., 144, 267-281.
5. T. KOTUBO, S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA
(1968) Macromolecules, 1, 482.
6. M.L. HALLENSLEBEN, I. LUMME
(1971) Makrom. Chem., 144, 267-281.
7. P.S. SHANTAROVICH, L.N. SOSNOVSKAYA
(1970) Izvest. Akad. Nauk. SSSR. S. Khimi, 2, 358-362.
8. E. TSCHUCHIDA, T. TOMONO
(1971) Makromol. Chem., 141, 265-298.
9. B. TURCSANYL, F. TUDÖS, J. LADIK
(1970) Eur. Polym. J., 6, 1321-1329.
10. J.A. STEINER, M. LITT
(1971) Macromolecules, 4, 308-311.
11. M. YOSHIMURA, T. NOGAMI, M. YOKOYAMA, H. MIKAWA, Y. SHIROTA
(1976) Macromolecules, 9, 211-213.
12. L.J. BELLAMY
The infrared Spectra of complex molecules
(1958) Methven (New York)
13. M.C. DEWILDE, G. SMETS
(1950) J. Polym. Sci., 5, 253-258.
14. C. CAZE
(1973) Thèse 3ème cycle, Lille.

15. Y. SHIROTA, M. YOSHIMURA, A. MATSUMOTO, H. MIKAWA
(1974) *Macromolecules*, 7, 4-11.
16. H.A. BENESSI, J.H. HILDEBRAND
(1949) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703.
17. R.S. MULLIKEN
(1950) *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 600.
18. R. ARNAUD
(1975) Thèse d'Etat, Grenoble.
19. M.W. HANNA, A.L. ASHBAUGH
(1964) *J. Phys. Chem.*, 68, 811.
20. W.P. PEARSON
(1965) *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 167.
21. D.A. DERANLEAU
(1969) *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4044.
22. R.A. LA BUDDÉ, M. TAMRES
(1970) *J. Phys. Chem.*, 74, 4009.
23. M.W. HANNA, D.G. ROSE
(1972) *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2601.
24. E.H. LANE, S.D. CHRISTIAN et J.D. CHILDS
(1974) *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 38.
25. S. CARTER, J. MURRELL et E. ROSCH
(1965) *J. Chem. Soc.*, 2048.
26. MERREFIELD, W.D. PHILIPS
(1958) *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2779.
27. C. CAZE, C. LOUCHEUX
(1973) *J. Macromol. Sci.*, A 7, 991.
28. R.J. BISHOP, L.E. SUTTON
(1964) *J. Chem. Soc.*, suppl. 2, 6100.
29. R.X. EWALL, A.J. SONNESSA
(1970), *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2845.

30. S.S. DYANKOV et V.I. ILIEV
(1971) C.R. Acad. Buly. Sci., 24, 885.
31. H. BUCHOWSKI, J. DEVAURE, P.V. HUONG, J. LASCOMBE
(1966) Bull. Soc. Chim., 2532.
32. P.J. JOB
(1928) Am. Chim., 10, 113.
33. R. FOSTER
(1969) "Organic charge Transfer Complexe" Academic Press,
New York and London.
34. L.E. ORGEL, R.S. MULLIKEN
(1957), J. Am. Chem. Soc., 96, 38.
35. M.L. MARTON, G.J. MARTIN
Manuel de Résonance magnétique nucléaire (Azoulay).
36. Polymer conformation and configuration
(1969) F.A. BOVEY, Academic Press New York.
37. J. GUILLOT
(1968) Ann. Chim., 3, 441-456.
38. T. OKADA, T. IKUSHIGE
(1977) Polymer Journal, 9, 121-126.
39. R.J. CONLEY
(1970) Thermal stability of Polymers New York, 1, 264.
40. S. MATSUI, H. AIDA
(1969) Chem. High. Polym. Jap., 26, 10-16.

