

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

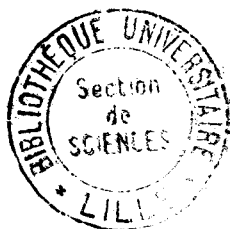
pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Vincent BOTTIGLIONE

ETUDE EN MELANGE DE SOLVANTS DE L'ACIDE POLYMETHACRYLIQUE ET
DE COPOLYMERES ACIDE METHACRYLIQUE CO METHACRYLATE DE BENZYLE.
INFLUENCE DE LA TACTICITE. TRANSITIONS CONFORMATIONNELLES.



Soutenue le 8 juin 1978, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.	A. LABLACHE - COMBIER	Président
	C. LOUCHEUX	Rapporteur
	M. MORCELLET	Examineur
	C. QUIVORON	Membre Invité
	C. STRAZIELLE	Membre Invité

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

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
Mie 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.	BOSCQ 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
M ^{lle}	LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle}	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

A FRANCOISE

A MES AMIS

En témoignage de mon affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE où Monsieur le Professeur Claude LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir . Je lui présente mes sincères remerciements et lui exprime mes sentiments dévoués et respectueux .

Monsieur Alain LABLACHE-COMBIER , Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse , qu'il veuille bien accepter mes plus respectueux remerciements .

Je suis également heureux de remercier Monsieur Claude QUIVORON , Professeur à l'Université Pierre et Marie CURIE de PARIS VI , ainsi que Monsieur Claude STRAZIELLE , Maître de Recherches au CNRS , qui ont accepté d'examiner ce travail et ont bien voulu faire partie de ce jury .

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Michel MORCELLET , Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , pour les nombreuses discussions et suggestions qui m'ont permis de mener à bien ce travail .

Je suis heureux d'associer tous mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail dans une atmosphère chaleureuse et détendue .

Je remercie également Madame THOMAS qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce travail , ainsi que Madame SAINLEGER qui s'est chargée de son impression .

P L A N

INTRODUCTION

I - PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

- I.1. Préparation des homopolymères
 - I.1.1. Préparation de l'acide polyméthacrylique syndiotactique
 - I.1.2. Préparation de l'acide polyméthacrylique isotactique
 - I.1.3. Préparation de l'acide polyméthacrylique atactique
- I.2. Estérification des acides polyméthacryliques
- I.3. Caractérisation des produits
 - I.3.1. Détermination de la tacticité
 - I.3.2. Détermination des masses moléculaires
 - I.3.3. Détermination des taux d'estérification

II - METHODES EXPERIMENTALES

- II.1. Détermination de l'adsorption préférentielle
 - II.1.1. Introduction
 - II.1.2. Méthodes physicochimiques permettant la mesure de l'adsorption préférentielle
 - II.1.2.1. La diffusion de la lumière
 - II.1.2.2. Les équilibres de dialyse
 - II.1.2.3. L'ultracentrifugation
 - II.1.2.4. Les méthodes spectroscopiques
 - II.1.3. Adsorption préférentielle obtenue par des mesures d'incrément de densité
 - II.1.3.1. Théorie

II.1.3.2. Principe de la densimétrie

II.1.4. L'adsorption absolue

II.2. La viscosimétrie

III - ETUDE DE L'ADSORPTION PREFERENTIELLE ET ETUDE VISCOSIMETRIQUE DANS DES MELANGES EAU-SOLVANT ORGANIQUE

III.1. Les homopolymères : influence de la tacticité

III.1.1. Configuration locale

III.1.2. Configuration dans l'eau pure

III.1.3. Etude dans des mélanges eau-solvant organique

III.1.3.1. Corrélation entre la viscosité intrinsèque et l'adsorption préférentielle

III.1.3.2. Evolution de l'adsorption absolue

III.1.3.3. Conclusion

III.2. Les copolymères

III.2.1. Introduction

III.2.2. Résultats

III.2.3. Conclusion

CONCLUSION GENERALE

G L O S S A I R E

PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
MMA	Méthacrylate de méthyle
PMA	Acide polyméthacrylique
DMF	Diméthylformamide
$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_1, \mu_3}$	Coefficient d'adsorption préférentielle
$\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right)$	Incrément de densité
A_1	Quantité absolue d'eau adsorbée en g par g de polymère
A_3	Quantité absolue de solvant organique adsorbé en g par g de polymère
\bar{v}_3	Volume spécifique partiel du solvant organique
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque

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

Les protéines globulaires sont stabilisées soit :

- par des interactions non polaires dites hydrophobes entre groupements non polaires^(1,2)
- par des liaisons hydrogène entre groupes polaires hydrophiles^(1,2)
- par des liaisons spécifiques telles les liaisons par ponts disulfurés^(1,2) .

Les interactions sont responsables de l'existence en solution aqueuse d'une structure compacte dite structure globulaire dans laquelle les groupements polaires sont à l'extérieur , en contact avec l'eau , et les groupements hydrophobes étant en majeure partie soustraits à l'influence du solvant à l'intérieur de la structure compacte .

Divers facteurs qui modifient la nature du solvant tels que le changement de force ionique , la modification du pH , l'addition de solvant organique miscible à l'eau , entraînent une destruction plus ou moins importante et généralement irréversible de la structure globulaire . C'est ce qu'on appelle la dénaturation^(3,4) .

Il existe deux types de dénaturation: celle où un agent dénaturant (urée 8M par exemple) ou un changement de pH provoque une destruction de la structure globulaire native et celle où il y a augmentation du taux en hélice α . Il s'agit alors de la dénaturation restructurante généralement provoquée par l'addition de solvant organique . La possibilité de formation d'une structure hélicoïdale est liée à l'existence dans les protéines de groupes peptidiques permettant la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires .

Jusqu'à ce jour de nombreux travaux ont été menés , à la fois pour mieux comprendre l'origine de la stabilisation de la structure compacte et pour élucider les facteurs responsables des transitions entre la structure compacte et la configuration désordonnée et la configuration hélicoïdale . Dans ce but, deux voies de travail ont été ouvertes :

- La synthèse et l'étude de polypeptides hydrosolubles tels que l'acide poly L glutamique ^(5,6), la poly L lysine ^(7,8), les poly(N⁵ hydroxy alkyl)-L-glutamine ^(9,10). L'étude de ces composés ainsi que de leurs copolymères avec des amino acides à chaînes latérales hydrophobes permettent de mieux comprendre la transition structure désordonnée \rightleftharpoons configuration hélicoïdale dans les protéines .

- L'étude de l'acide polyméthacrylique car il possède en solution aqueuse à l'état non ionisé une structure compacte stabilisée par des interactions hydrophobes entre les groupes méthyles ^(11,12). C'est donc un modèle des protéines globulaires . Dans le cas de l'acide polyméthacrylique , la structure compacte est également détruite par un changement de pH (ionisation des groupements carboxyliques entraînant la formation de répulsions électrostatiques) ou par l'addition de solvant organique provoquant la destruction des interactions hydrophobes . Cependant aucune restructuration vers l'hélice n'est possible en raison de l'absence de groupements peptidiques qui permettraient la formation de liaisons hydrogène et surtout par le fait qu'il y a des barrières de potentiel à franchir et que l'on n'a pas la possibilité de le faire (même en chauffant à température élevée) .

Les études qui ont été consacrées à l'acide polyméthacrylique ont pour l'essentiel , porté sur la transition structure compacte \rightleftharpoons structure désordonnée induite par le changement du pH ⁽¹¹⁻¹⁴⁾ .

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés exclusivement à la transition induite par l'addition de solvant organique dans le cas de l'acide polyméthacrylique non ionisé . Notre choix s'est porté sur le 2-chloroéthanol . Le 2-chloroéthanol est par ailleurs connu comme un excellent agent de dénaturation restructurante des protéines globulaires .

Les études antérieures, menées sur l'acide polyméthacrylique, suggèrent que l'existence de la structure compacte ainsi que sa destruction par l'addition de solvant organique,

dépendent fortement de la compétition entre les interactions polymère-polymère (12,13) et les interactions polymère-solvant (14,15) . C'est pourquoi nous avons étudié tout particulièrement la solvataion préférentielle de l'acide polyméthacrylique dans des mélanges eau 2-chloroéthanol afin de préciser l'importance de ces interactions . Dans un premier temps cette étude a été menée sur des échantillons de tacticité différente (syndiotactique , isotactique et atactique) afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la configuration locale du polymère .

A partir des échantillons d'acide polyméthacrylique de tacticité différente , nous avons préparé des copolymères acide méthacrylique-méthacrylate de benzyle . Ceci permet de modifier la balance hydrophile-hydrophobe à l'intérieur du polymère . On se rapproche alors des protéines, lesquelles contiennent également des résidus à chaînes latérales hydrophiles et hydrophobes .

Ce travail est donc divisé en deux parties principales :

- L'étude viscosimétrique et la détermination de la solvataion préférentielle de l'acide polyméthacrylique en mélange eau-2-chloroéthanol , ceci pour les différentes tacticités .

- L'étude des copolymères acide méthacrylique-méthacrylate de benzyle pour préciser l'influence de la teneur en groupements hydrophobes sur la stabilité de la structure compacte et sur la solvataion du copolymère .

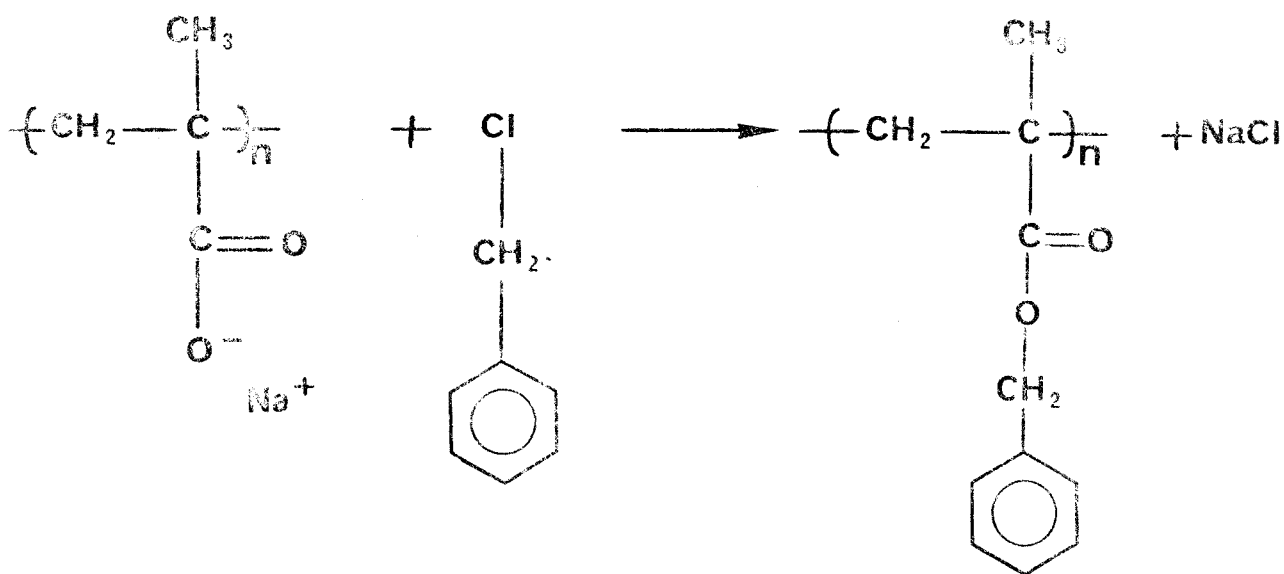
1. W. KAUZMANN
Adv. Prot. Chem. 15, 1, (1959) .
2. H.A. SHERAGA
The proteins, H. NEURATH Edi. Academic Press. Ch 6, 477, (1963) .
3. S.J. SINGER
Adv. Prot. Chem. 17, 1, (1962) .
4. N. LOTAN, A. BERGER, E. KATCHALSKI
Ann. Rev. Biochem. 41, 869, (1972) .
5. D.S. OLANDER, A. HOLTZER
J. Am. Chem. Soc. 90, 4549, (1968) .
6. E. IIZUKA, J.T. YANG
Biochemistry 4, 1249, (1965) .
7. R.F. EPAND, H.A. SHERAGA
Biopolymers 6, 1383, (1968) .
8. J.M. RIFKIND
Biopolymers 8, 685, (1969) .
9. N. LOTAN, A. YARON, A. BERGER, M. SELA
Biopolymers 3, 625, (1965) .
10. N. LOTAN, A. YARON, A. BERGER
Biopolymers 4, 365, (1966) .
11. M. MANDEL, M.G. STADHOUDER
Makromol. Chem. 80, 141, (1964) .
12. M. MANDEL, J.C. LEYTE, M.G. STADHOUDER
J. Phys. Chem. 71, 603, (1967) .
13. J.C. LEYTE, M. MANDEL
J. Polym. Sci. A 2, 1879, (1964) .
14. A.M. LIQUORI, G. BARONE, V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO
V. VITAGLIANO
J. Macromol. Chem. 1, 291, (1966) .
15. V. CRESCENZI
Adv. Polym. Sci. 5, 358, (1968) .

C H A P I T R E I

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

I - PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

Nous avons tout d'abord synthétisé trois polymères de l'acide polyméthacrylique, de tacticités différentes. Puis nous avons estérifié ces polymères par l'action du chlorure de benzyle sur le sel de sodium de l'acide polyméthacrylique :



I.1. Préparation des homopolymères

I.1.1. Préparation de l'acide polyméthacrylique syndiotactique

Cette synthèse se fait suivant la méthode de BOVEY⁽¹⁾. On prépare une solution aqueuse contenant 43 g d'acide méthacrylique, 170 ml d'eau distillée deux fois et 1,35 g de persulfate de potassium. La propagation syndiotactique étant favorisée aux valeurs de pH élevées⁽¹⁾, on ajuste donc le pH de la solution à la valeur 10 avec la soude. La solution dégazée deux fois est mise au bain-marie à 50°C pendant 48 h.

La solution obtenue est d'abord dialysée pendant 24 h. contre une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N . Puis 24 h. contre de l'eau .

L'adialysat est enfin liophilisé .

Nous avons récupéré 34,49 g de polymère . Soit un rendement de 80 % .

I.1.2. Préparation de l'acide polyméthacrylique isotactique

Ce polymère est préparé à partir du polyméthacrylate de méthyle . (PMMA) .

Le polyméthacrylate de méthyle est préparé par polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle dans l'éther suivant la méthode de TSURUTA, MAKIMOTO et KANAÏ (2) .

150 g de MMA sont ajoutés goutte à goutte à 600 ml d'éther anhydre , contenant 570 mg de LiAlH_4 (1 % en mole) , agités sous atmosphère d'azote . La polymérisation se fait à -70°C (acétone + carboglace) pendant 25 h. sous atmosphère d'azote . La polymérisation est stoppée par l'addition d'un mélange acide chlorhydrique , méthanol (4-1 en volume) . Le polymère ainsi obtenu est filtré , lavé au méthanol puis séché sous vide à 50°C . Puis il est dissout dans l'acétone et précipité dans le méthanol et séché . Le rendement est de 45 % .

Le PMMA est ensuite hydrolysé suivant le procédé de LOEBL et O'NEILL (3) . Le polymère est mis en solution dans de l'acide sulfurique concentré (0,1 mole de polymère /litre d'acide) . Le mélange est agité pendant 11 jours , puis précipité dans de l'eau glacée , filtré et lavé avec une solution normale d'acide chlorhydrique et séché sous vide à 50°C . On obtient ainsi un produit de couleur brune .

La purification du polymère ainsi obtenu se fait par dissolution dans le diméthylformamide et précipitation dans l'éther . On récupère ainsi 25,2 g d'acide polyméthacrylique isotactique . Soit un rendement de 20,2 % .

I.1.3. Préparation de l'acide polyméthacrylique atactique

Les travaux de MILLER , BREY , BUTLER ⁽⁴⁾ ont montré que l'acide polyméthacrylique atactique pouvait être obtenu par l'hydrolyse de l'anhydride méthacrylique ⁽⁴⁾ , que nous avons synthétisé , suivant la méthode décrite par BROTHERTON ⁽⁵⁾ . Ce processus opératoire a été choisi car il donne un taux en triades hétérotactiques assez élevé , (de l'ordre de 40 %) .

A 87 g d'anhydride méthacrylique nous ajoutons 350 ml de benzène et 870 mg de 2,2' azoisobutyronitrile (1 % en poids) . L'ensemble , agité sous atmosphère d'azote à 40°C , est ensuite exposé aux rayons ultraviolets produit par une lampe Philips Type SP 500 pendant trois heures .

Le polymère ainsi obtenu est broyé , lavé dans le méthanol , filtré , et séché sous vide . Nous avons obtenu ainsi 47 g de polyanhydride méthacrylique .

Nous avons ensuite procédé à une hydrolyse douce ⁽⁴⁾ .

Les 47 g d'anhydride polyméthacrylique sont mis en solution dans 2 350 ml d'eau distillée , et agités à température ambiante jusqu'à dissolution complète . La solution est ensuite filtrée et enfin lyophilisée .

Cependant, il faut noter que l'utilisation de cette méthode peut entraîner la formation de réticulats . Néanmoins l'hydrolyse qui suit, conduit à la formation de polymères linéaires solubles comme le souligne MILLER et coll ⁽⁴⁾ .

I.2. Estérification du PMA

L'opération se fait en deux étapes : le PMA est d'abord salifié par la soude , puis on fait réagir le chlorure de benzyle sur le sel de sodium du PMA .

Mode opératoire

Dans une fiole de 250 ml, on dissout 2 g de PMA dans 100 ml de DMF additionnés de 50 ml d'eau ; on chauffe légèrement pour hâter la dissolution . Lorsque la solution est limpide , on ajoute lentement et en agitant la quantité de soude nécessaire dissoute dans 50 ml d'eau . On constate alors l'augmentation de viscosité de la solution due à l'effet de polyélectrolyte . On ajoute ensuite , de la même façon, le chlorure de benzyle dissous dans 20 ml de DMF . La solution est maintenue à 40°C durant trois jours sous agitation .

Après trois jours , un précipité est observé pour les copolymères les plus estérifiés ; on ajoute alors du DMF jusqu'à limpidité . La solution est ensuite filtrée . Pour éliminer le chlorure de benzyle en excès et le DMF , la solution est dialysée contre l'éthanol pendant trois jours .

Au bout de trois jours , on dialyse pendant 24 h. contre une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N (le polymère précipite totalement) , puis 24 h. contre l'eau pour éliminer NaCl et HCl .

L'adialysat est enfin liophilisé .

Le produit est ensuite mis dans un extracteur de soxhlet et lavé quatre heures par l'éther éthylique (on élimine ainsi les traces de chlorure de benzyle qui n'avaient pas été enlevées au moment de la dialyse) , puis séché .

I.3. Caractérisation des produits (Tableau 1)

I.3.1. Détermination de la tacticité

La tacticité des homopolymères peut être déterminée qualitativement par spectroscopie infra rouge à partir des spectres du PMA ou du PMMA et quantitativement par RMN .

Spectroscopie infra rouge

Les spectres ont été relevés à partir de pastilles KBr au moyen d'un appareil Beckman modèle IR 18 .

Le PMA isotactique présente une seule bande d'absorption large entre 930 et 980 cm^{-1} et l'intensité de la bande à 1490 cm^{-1} est inférieure à celle de la bande à 1460 cm^{-1} (6) . (Fig. I.1.)

Le PMA syndiotactique présente deux bandes d'absorption distinctes entre 980 et 930 cm^{-1} et l'intensité de la bande à 1490 cm^{-1} est supérieure à celle de la bande à 1460 cm^{-1} (6) . (Fig. I.1.)

Le PMMA obtenu suivant la méthode décrite plus loin, présente dans son spectre d'absorption une bande à 1060 cm^{-1} qui n'existe pas dans le cas du polyméthacrylate isotactique . Cette bande a été attribuée (7) à la vibration des groupements αCH_3 appartenant à une triade en configuration syndiotactique . (Fig. I.2.)

Résonance magnétique nucléaire du proton

Cette étude a été faite à partir du PMMA obtenu par estérification du PMA suivant la méthode de KATCHALSKY et EISENBERG (8) (la méthylation n'altérant pas la tacticité (9)) .

Le diazométhane est préparé en solution dans le benzène par décomposition de la nitrosométhylurée en milieu basique (10) .

Un échantillon de 500 mg est additionné à 50 ml de solution de diazométhane dans le benzène (environ 1,4 g de diazométhane) . L'ensemble est agité à température ambiante pendant 12 heures et précipité dans l'éther éthylique , puis séché sous vide .

Les échantillons de PMMA ainsi obtenus sont dissous dans le chloroforme deutéré à raison de 100 mg de polymère dans 0,5 ml de solvant, auquel on ajoute 0,01 ml de tétraméthylsilane .

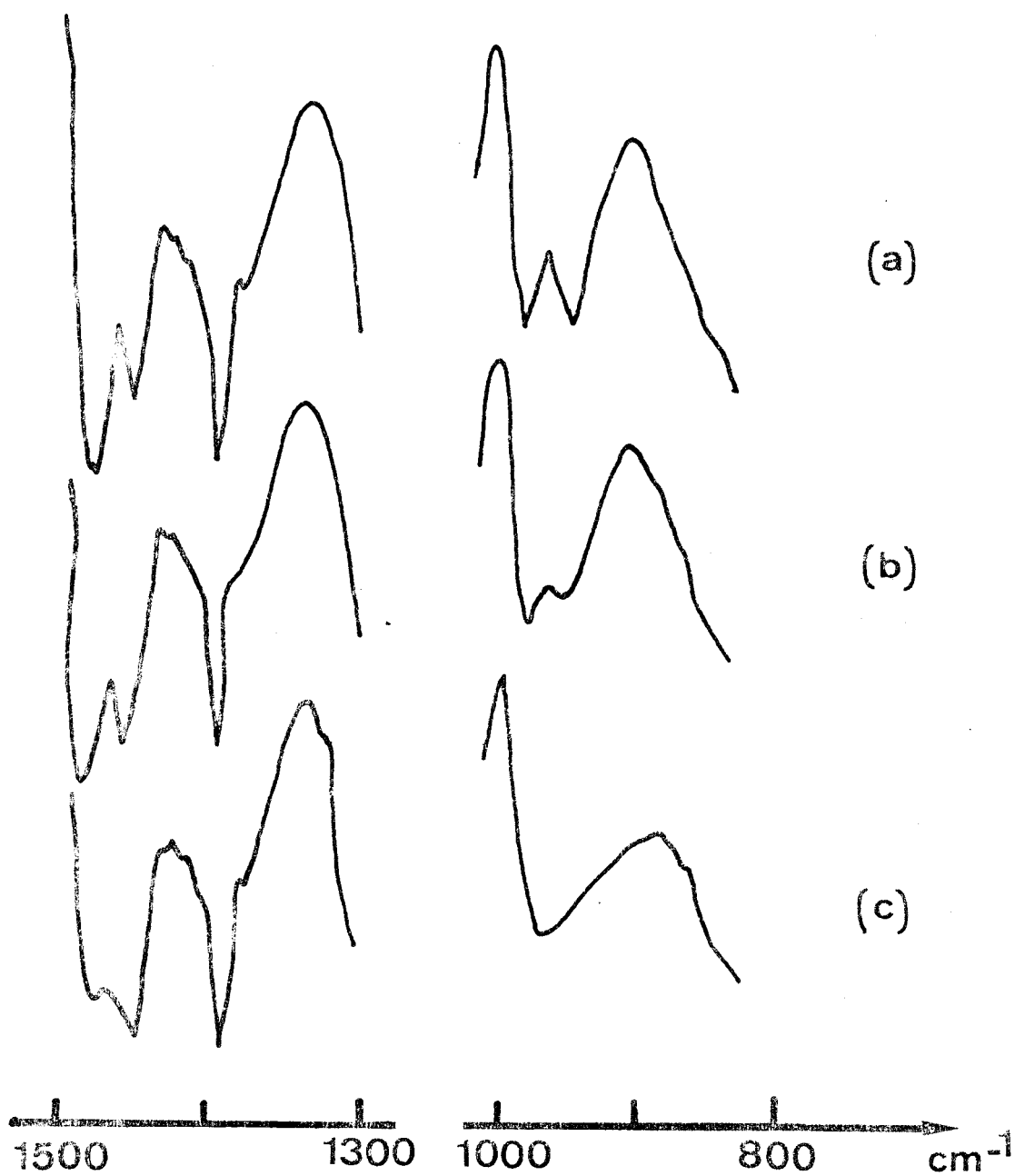


Fig.I.1. Spectres infra rouge (film) du PMA

(a) syndiotactique

(b) atactique

(c) isotactique



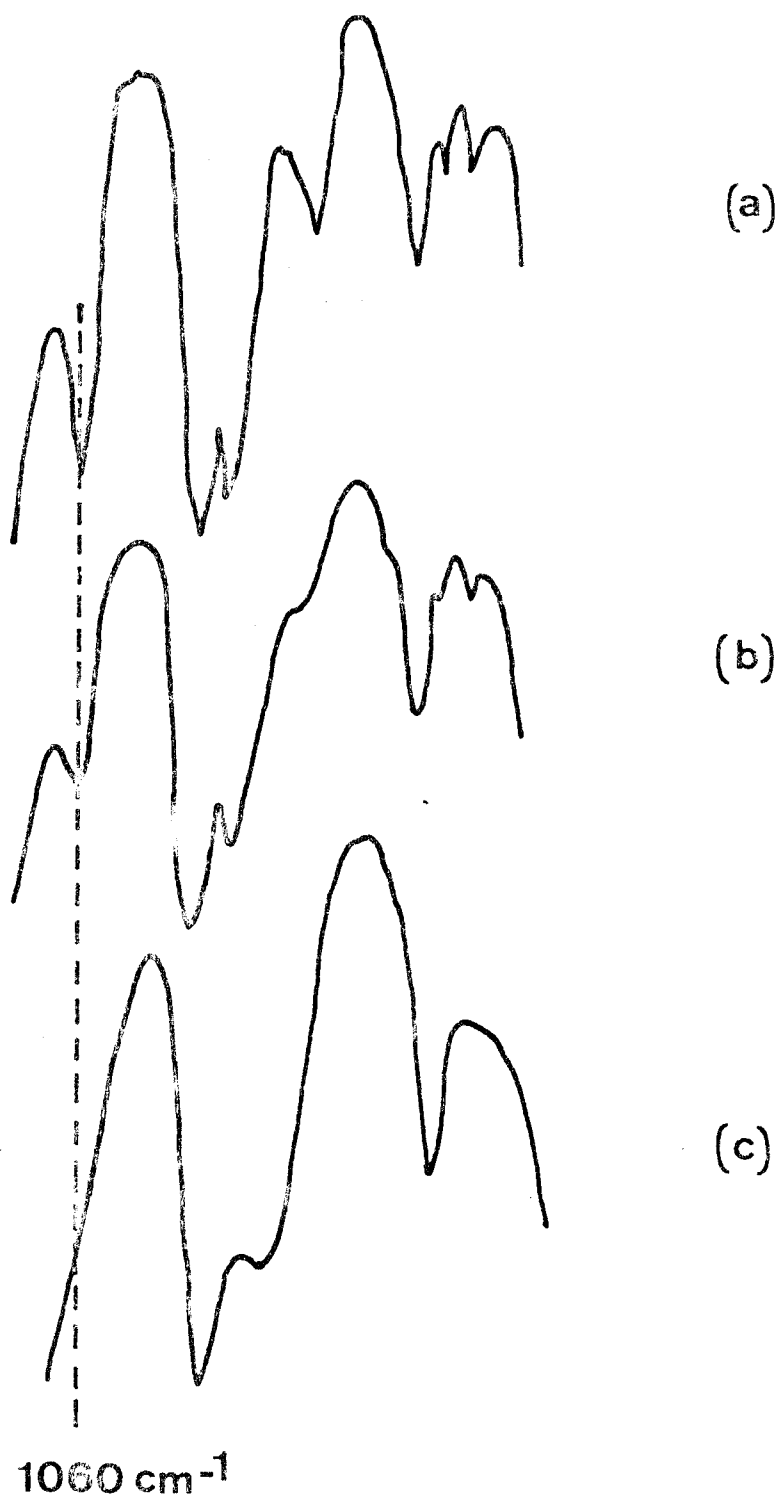


Fig. I.2. : Spectres infra rouge (film) des PMMA

(a) syndiotactique

(b) atactique

(c) isotactique



Le spectre RMN, à 90 MHz et à 90°C, du polyméthacrylate de méthyle en solution présente trois massifs de résonance ⁽¹¹⁾ comme le montre la figure I.3. Les bandes à 0,91 , 1,05 et 1,22 ppm correspondent aux résonances des protons α CH₃ centrés sur des triades respectivement en conformation syndio , hétéro , iso et dont les proportions relatives sont déterminées à partir des surfaces des pics correspondants mesurées à l'aide d'un planimètre (le massif à 2 ppm correspond aux β CH₂) . Les résultats de cette étude sont portés dans le tableau I.1.

I.3.2. Détermination des masses moléculaires

Les masses moléculaires ont été déterminées par équilibre de sédimentation , technique qui utilise la relation :

$$M_w = \frac{2 \log \frac{C_2}{C_1} RT}{(1-\bar{v}\rho) \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$

- C₁ concentration du soluté à la distance r₁ de l'axe
- C₂ concentration de soluté à la distance r₂ de l'axe
- ρ densité de la solution tampon
- ω vitesse angulaire du système
- R constante des gaz parfaits
- T température
- \bar{v} volume spécifique partiel du soluté

Je remercie Madame M. CONIEZ qui s'est chargée de ces mesures au Laboratoire de Chimie Biologique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE .

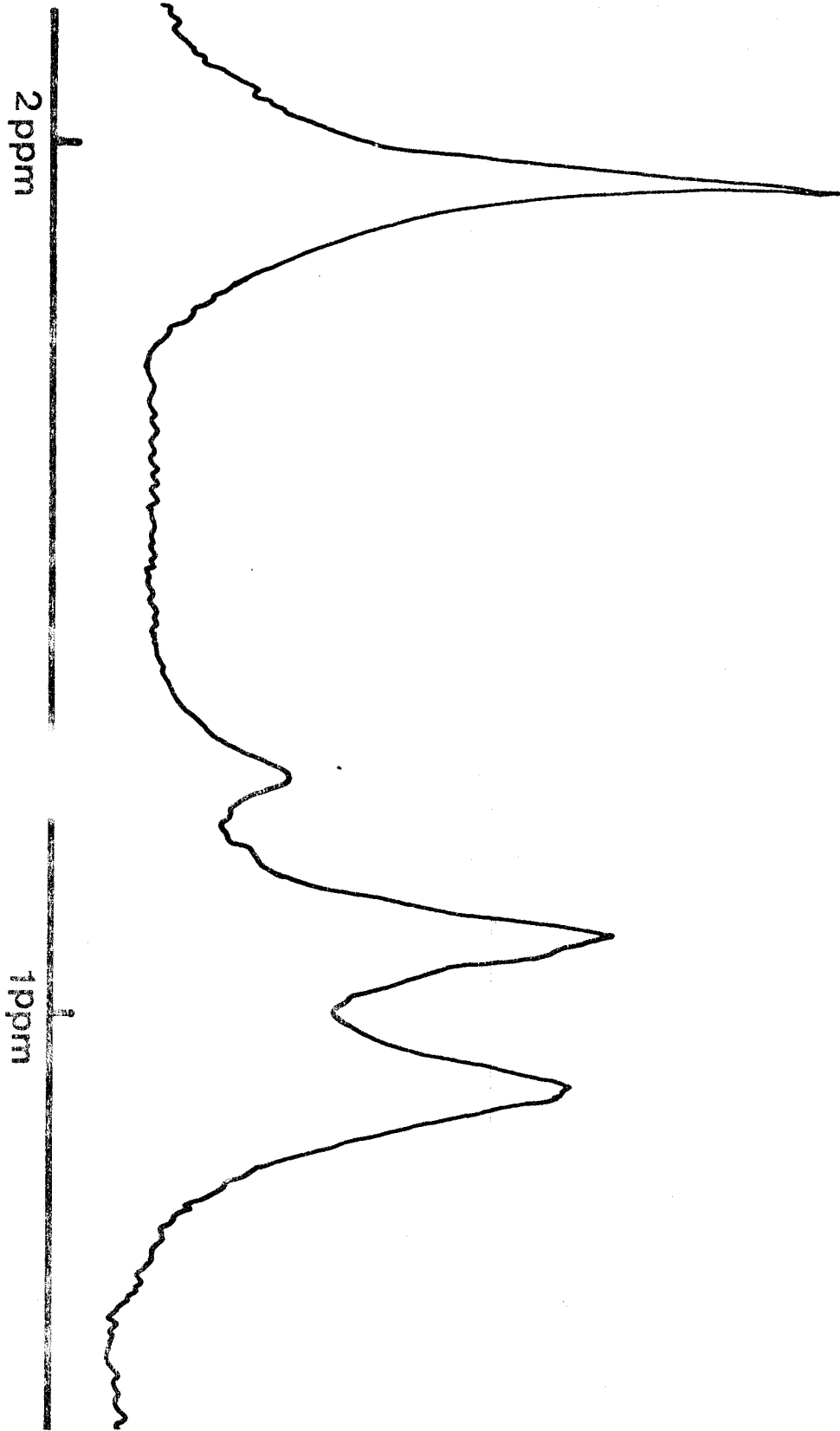


Fig. I.3. : Spectre RMN à 90 MHz du PMMA en solution dans le chloroforme deutéré

Nous avons mesuré par cette méthode les différentes masses moléculaires des homopolymères qui ont été synthétisés .

Les volumes spécifiques partiels de ces polymères ont été déterminés par des mesures de densité . Celui du PMA syndiotactique (\bar{v}_S) a été étudié en solution dans l'eau , celui du PMA isotactique (\bar{v}_I) en solution dans le DMF et celui du PMA atactique (\bar{v}_A) en solution dans le méthanol .

Nous obtenons respectivement :

$$\bar{v}_S = 0,74 \text{ ml/g}$$

$$\bar{v}_I = 0,61 \text{ ml/g}$$

$$\bar{v}_A = 0,71 \text{ ml/g}$$

Les valeurs des masses moléculaires sont reportées dans le tableau I.1.

Les masses des copolymères n'ont pas pu être déterminées car nous n'avons pas trouvé de solvant permettant l'utilisation des cellules de mesures . Bien que les conditions opératoires que nous avons utilisées soient assez douces , il faut cependant envisager une dégradation de la chaîne principale de l'acide polyméthacrylique (qui ne devrait pas être trop importante) .

I.3.3. Détermination du taux d'estérification

Deux méthodes se présentent à nous pour déterminer le taux en benzyle . Soit en dosant les fonctions acides restantes , soit en dosant les fonctions esters par spectrophotométrie U.V. en exploitant le fait que le groupe benzyle présente une bande d'absorption intense à 258 nm .

A priori, la spectrophotométrie ultra-violette apparaît comme la méthode la plus élégante . Mais des essais nous ont montré que la valeur de ϵ varie quand on passe d'un taux de benzyle à un autre ; c'est à dire que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée . Cela pourrait s'expliquer par l'existence d'interactions de type non ionique entre groupes benzyle qui

seraient plus ou moins facilitées par la configuration adoptée par la macromolécule ainsi que par l'augmentation du taux de groupements benzyliques . On aurait alors une situation du même type que dans les protéines lorsqu'on a interaction entre groupes hydrophobes à l'intérieur d'une structure globulaire (12) .

Nous avons donc dosé les fonctions carboxyliques des copolymères en solution dans l'eau additionnée d'une quantité connue de soude standard , la neutralisation complète étant obtenue par la même soude standard . Dans ces conditions aucune hydrolyse du groupement benzyle n'existe. Par différence, nous obtenons le taux d'estérification, à condition qu'il n'y ait plus de groupements méthacrylate de sodium .

Cette vérification a été entreprise pour les différents copolymères par des mesures d'émission de flamme à partir de solution à 0,03 % de copolymères dans l'eau dans le cas des syndiotactiques , dans le mélange eau-méthanol dans le cas des atactiques et dans le mélange eau-DMF pour les isotactiques .

Nous avons montré ainsi que les copolymères contenaient moins de 0,3 % en mole de groupements méthacrylate de sodium .

Nous avons donc synthétisé trois homopolymères de l'acide polyméthacrylique , dont nous avons déterminé les masses moléculaires ainsi que les tacticités .

Puis nous avons partiellement estérifié chacun de ces polymères . Nous avons ainsi obtenu trois taux d'estérification différents pour chacun d'eux , que nous avons déterminé par des mesures de conductimétrie .

Les caractéristiques de ces copolymères sont consignés dans les tableaux I.2 , I.3 , I.4 .

Echantillons	masse moléculaire	i %	h %	S %
PMA S	75000	0	0	100
PMA I	13000	93	0	7
PMA A	33000	14	42	44

Tableau I.1. : Caractérisation des homopolymères .

Echantillons	Rendement	Taux d'estérification (en mole)	Taux de fonctions O Na restant (en mole)
copo S 1	90 %	10,3 %	0,23 %
copo S 2	89,8 %	16,1 %	0 %
copo S 3	95 %	24,8 %	0,30 %

Tableau I.2. : Caractérisation des copolymères obtenus par estérification du PMA syndiotactique .



Echantillons	Rendement	Taux d'estérification (en mole)	Taux de fonctions O Na restant (en mole)
copo I 1	88,3 %	8,1 %	0 %
copo I 2	87,6 %	17,3 %	0 %

Tableau I.3. : Caractérisation des copolymères obtenus par estérification du PMA isotactique .

Echantillons	Rendement	Taux d'estérification (en mole)	Taux de fonctions O Na restant (en mole)
copo A 1	89,2 %	13,2 %	0,3 %
copo A 2	94 %	21,4 %	0,1 %
copo A 3	93,7 %	45 %	0 %

Tableau I.4. : Caractérisation des copolymères obtenus par estérification du PMA atactique .



1. F.A. BOVEY
J. Polym. Sci. A1, 843, (1963)
2. T. TSURUTA , T. MAKIMOTO , H. KANAI
J. Macromol. Chem. 1, 31, (1966)
3. E.M. LOEBL , J.J. O'NEILL
J. Polym. Sci. 45, 538, (1960)
4. W.L. MILLER , W.S. BREY Jr , G.B. BUTLER
J. Polym. Sci. 54, 329, (1961)
5. T.K. BROTHERTON , J. SMITH Jr , J.W. LYNN
J. Org. Chem. 26, 1283, (1961)
6. K. MATSUZAKI , T. OKAMOTO , A. ISHIDA , H. SOBUE
J. Polym. Sci. A2, 1105, (1964)
7. R. SCHMOLKE , H. HERMA , V. GROBE
Faserforsch U Textilteehn 16, 589, (1965)
8. A. KATCHALSKY , H. EISENBERG
J. Polym. Sci. 6, 145, (1951)
9. J.J. O'NEILL , E.M. LOEBL , A.Y. KANDANIAN , H. MORAWETZ
J. Polym. Sci. A3 , 4201, (1965)
10. MASSON et Cie Editeurs
Synthèses Organiques Vol. II, 276, (1949)
11. F.A. BOVEY , G.V.D. TIERS
J. Polym. Sci. 44, 173, (1960)
12. H.A. SHERAGA
The Proteins Ch. 6, p. 477-594, H. Neurath Ed. Ac. Press
(1963)

C H A P I T R E I I

METHODES EXPERIMENTALES

II - METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Détermination de l'adsorption préférentielle

II.1.1. Introduction

La plus grande affinité d'une macromolécule , dissoute dans un mélange de solvants , vis à vis de l'un des constituants d'un solvant binaire , va conduire à des variations de la composition de la couche de solvatation au voisinage de la macromolécule par rapport à la composition globale du mélange des deux solvants . Ce phénomène est appelé indifféremment adsorption préférentielle ou solvatation préférentielle .

Par mélange de solvants , on entend un mélange de deux composés purs , liquides , de bas poids moléculaire , miscibles entre eux, se comportant comme solvant du polymère . Ce mélange peut être constitué par deux solvants du polymère, par un solvant et un précipitant , ou encore par deux précipitants dont le mélange peut être solvant du polymère .

Nous utiliserons la notation proposée par SCATCHARD (1) et STOCKMAYER⁽²⁾ pour laquelle l'indice 2 se rapporte au polymère , l'indice 1 à l'eau et l'indice 3 au solvant organique . Dans le cas où la solution contient du sel , elle sera assimilée à un système à trois composants dans lequel le composant 1 est l'ensemble (eau + électrolyte) .

II.1.2. Méthodes physicochimiques permettant la mesure de l'adsorption préférentielle

La solvatation préférentielle d'un polymère en solution dans un mélange de solvants , peut être déterminée expérimentalement par divers types de méthodes physicochimiques

que nous décrirons rapidement . Nous étudierons d'une manière plus approfondie le principe de la mesure des incréments de densité que nous avons utilisé dans ce travail .

II.1.2.1. La diffusion de lumière

Lors de l'étude d'un polymère dans un mélange de solvants par diffusion de lumière , on constate que la masse moléculaire est fonction de la nature et de la composition du solvant . Cela est du à l'adsorption préférentielle et en particulier au fait que la valeur moyenne de l'incrément d'indice $\frac{dn}{dc}$ de la solution est différente de sa valeur au voisinage immédiat du polymère .

Ce phénomène a été étudié théoriquement (3-6) .

Les auteurs proposent d'exprimer la quantité $\frac{dn}{dc}$ en fonction de l'adsorption préférentielle . Ils montrent alors que ce que l'on mesure par diffusion de la lumière est une masse moléculaire apparente que l'on peut relier à la masse réelle \bar{M} par la relation proposée par STRAZIELLE et BENOIT (6) .

$$\bar{M}^* = \bar{M} \left(1 + \alpha \frac{\frac{dn_o}{du_1}}{\frac{dn}{dc}} \right)^2$$

\bar{M}^* masse apparente

\bar{M} masse moléculaire réelle

α coefficient d'adsorption préférentielle

$\frac{dn}{dc}$ incrément d'indice de réfraction de la solution

$\frac{dn_o}{du_1}$ incrément d'indice de réfraction du mélange de solvants purs

avec
$$\alpha = \frac{\chi_1 V_1}{M}$$

- χ_1 nombre de molécules de solvant 1 de volume molaire V_1 absorbées préférentiellement par le polymère .

Cette méthode a été appliquée à des polymères vinyliques notamment le polystyrène dans des mélanges benzène-cyclohexane. ^(6,7) , benzène-heptane ⁽⁸⁾ , benzène-alcool ^(3,8) ou encore les systèmes polyméthacrylate d'éthylène glycol propanol-eau ⁽⁹⁾ , poly oxyéthylène-tétrachlorure de carbone-méthanol ⁽¹⁰⁾ , PMMA-eau-dioxane ⁽⁹⁾ , poly vinylpyrrolidone-eau-dioxane ⁽¹¹⁾ et plus récemment PMMA-chloroforme-alcool propylique normal ⁽¹²⁾ .

II.1.2.2. Les équilibres de dialyse

Les coefficients d'adsorption préférentielle peuvent être obtenus également à partir de l'équilibre de dialyse entre un système polymère-solvant 1-solvant 2 et le mélange binaire des deux solvants . Ceci a pour effet d'égaliser les potentiels chimiques des deux solvants dans les deux phases .

La réfractométrie différentielle

On compare la valeur de l'incrément d'indice de réfraction avant et après dialyse . La valeur de la solvation préférentielle est alors donnée par la relation ^(13,14)

$$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_1, \mu_3} = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{\mu_3} - \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{m_3}}{\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{m_2} (1 - \bar{v}_3 c_3)}$$

$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_1, \mu_3}$: coefficient de solvation préférentielle en g/g

$\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{m_3}$ incrément d'indice de réfraction à molalité constante
du composant 3

$\left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{\mu_3}$ incrément d'indice de réfraction à potentiel chimique
constant du composant 3

$\left(\frac{\partial n}{\partial c_3}\right)_{m_2}$ incrément d'indice de réfraction du mélange de sol-
vants purs

\bar{v}_3 volume spécifique partiel du composant 3

c_3 concentration du composant 3 en g/ml de solution

Cette méthode a permis d'étudier les systèmes ter-
naires PMMA-benzène-méthanol ⁽¹⁵⁾ , poly α méthylstyrène-
benzène-cyclohexane ⁽¹⁶⁾ , poly α méthylstyrène -toluène-
butanol ⁽¹⁴⁾ , polyuréthane-DMF-acétone (ou toluène) ⁽¹⁷⁾ .

II.1.2.3. L'ultracentrifugation

La constante de sédimentation du soluté dans une
solution macromoléculaire est donnée par la relation de
SVEDBERG :

$$S = \frac{\bar{M} D (1 - \bar{v}_2 \rho)}{RT}$$

avec $D = \frac{kT}{f}$

\bar{M} masse moléculaire du polymère

D constante de diffusion du soluté

ρ densité du solvant

\bar{v}_2 volume spécifique partiel du soluté

f coefficient de frottement du soluté sur le solvant

Dans un mélange de solvant la relation s'écrit :

$$S^* = \frac{\bar{M}^* D (1 - \rho \bar{v}_2^*)}{RT}$$

\bar{v}_2^* volume spécifique partiel du soluté

\bar{M}^* masse apparente du soluté

On peut relier les valeurs \bar{M}^* et \bar{v}_3^* aux valeurs vraies suivant les équations :

$$\bar{M}^* = \bar{M} \left(1 + \gamma \frac{\bar{M}_1}{\bar{M}} \right)$$

$$\bar{v}_2^* = \frac{\bar{v}_2 \bar{M} + \gamma \bar{v}_1 \bar{M}_1}{\bar{M} + \gamma \bar{M}_1}$$

où \bar{v}_1 et \bar{M}_1 sont le volume spécifique et la masse molaire du solvant 1 .

Des mesures de viscosité et de sédimentation permettront la détermination du coefficient de solvation préférentielle γ .

II.1.2.4. Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie infra-rouge

Dans un mélange de solvants , il peut exister des interactions entre l'un des solvants et un groupe fonctionnel dans un polymère (du type liaison hydrogène) . On observe alors par spectroscopie infra-rouge un déplacement des fréquences des bandes d'absorption qui est dû à la formation de complexes entre le soluté et le solvant (19,20) .

La résonance magnétique nucléaire

On mesure le temps de relaxation spin-réseau des

protons (21-23) ou des ^{13}C (24) de chacun des deux solvants , qui dépend de la présence du polymère et de la composition du solvant au voisinage de la macromolécule .

L'inhibition de fluorescence

Si on met en solution un polymère porteur d'un groupe fluorescent dans un mélange de solvants dont l'un inhibe, la mesure de cette inhibition fournit des informations sur la composition du solvant au voisinage du groupe fluorescent (25,26) .

II.1.3. L'adsorption préférentielle obtenue par des mesures d'incrément de densité

La détermination de l'adsorption préférentielle dans des systèmes polymère-solvant 1-solvant 3 par des mesures d'incrément de densité a été théoriquement établie par CASASSA et EISENBERG (14, 27) d'après une analyse thermodynamique des solutions .

Dans une première partie , nous rappellerons les grandes lignes de la théorie de CASASSA et EISENBERG , puis nous décrirons le processus opératoire adopté lors de cette étude .

II.1.3.1. Théorie

Lorsqu'un soluté 2 est mis en solution , on constate une variation de volume ΔV de la solution , ainsi qu'une variation $\Delta \rho$ de la densité .

$$\Delta \rho = \rho - \rho_0$$

ρ_0 densité du solvant

ρ densité de la solution

Si on met g_2 grammes de polymère en solution dans g_0 grammes de solvant, on peut déterminer le volume spécifique apparent ϕ_2 du polymère

$$\phi_2 = \frac{\Delta V}{g_2} = \frac{1}{\rho} \left(1 - \frac{g_0}{g_2} \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) \quad (1)$$

ϕ_2 étant exprimé en ml/g

$$\phi_2 = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{\Delta \rho}{c_2} \right) \quad (2)$$

c_2 concentration en polymère exprimée en g/ml .
L'adsorption préférentielle provoque une variation des potentiels chimiques μ_1 et μ_3 des solvants . Pour ramener les valeurs de μ_1 et μ_3 aux valeurs initiales à l'intérieur du mélange de solvants purs, on ajoute une quantité g_2^* grammes de polymère à la solution telle que :

$$g_2^* = g_2 \left[1 + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \right] \quad (3)$$

$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_2}$ coefficient d'adsorption préférentielle exprimé en grammes de solvant 3 par gramme de polymère .
Cela implique une nouvelle valeur du volume spécifique apparent du polymère due à une nouvelle variation de densité $\Delta^* \rho$ et de la concentration en polymère .

$$\phi_2^* = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{\Delta^* \rho}{c_2^*} \right) \quad (4)$$

Expérimentalement, le retour des potentiels chimiques aux valeurs dans le solvant pur, est obtenu par dialyse de la solution contre le mélange de solvants .

On obtient par cette méthode une valeur du volume spécifique apparent ϕ_2' du polymère, différente de ϕ_2^* .

$$\phi_2' = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{\Delta^* \rho}{c_2} \right) \quad (5)$$

De l'équation (3) on déduit la valeur de c_2^* telle que :

$$c_2^* = c_2 \left[1 + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \right]$$

l'équation (5) s'écrit alors :

$$\phi_2' = \phi_2^* - \left(\frac{1}{\rho_0} - \phi_2^* \right) \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \quad (6)$$

De plus en considérant que

$$\phi_2^* = \frac{\Delta^* V}{g_2^*}$$

et que

$$\Delta^* V = \Delta V + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \bar{v}_3 g_2$$

\bar{v}_3 étant le volume spécifique partiel du solvant 3, on peut écrire que

$$\phi_2^* = \frac{\Delta V + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \bar{v}_3 g_2}{g_2 \left[1 + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \right]} = \frac{\phi_2 + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \bar{v}_3}{1 + \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3}}$$

En remplaçant ϕ_2^* par sa valeur dans l'équation (6)

$$\phi_2' = \phi_2 - \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1, \mu_3} \left(\frac{1}{\rho_0} - \bar{v}_3 \right) \quad (7)$$

On remplace ϕ_2 et ϕ_2' par leurs valeurs respectivement obtenues aux équations (2) et (5), dans l'équation (7).

On obtient donc :

$$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_1, \mu_3} = \frac{\frac{\Delta^* \rho}{c_2} - \frac{\Delta \rho}{c_2}}{1 - \rho_0 \bar{v}_3} \quad (8)$$

L'incrément de densité est défini de façon analogue à l'incrément d'indice de réfraction suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right) = \frac{\rho - \rho_0}{c_2}$$

ρ_0 : densité du mélange de solvants

ρ : densité de la solution

Pour des solutions diluées, on considèrera que la densité de la solution est une fonction linéaire de la concentration en polymère .

On écrira donc que :

$$\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right) c_2 + \rho_0$$

De la même façon on écrira que :

$$\rho^* = \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right)^* c_2 + \rho_0$$

L'équation (8) s'écrira donc :

$$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_1, \mu_3} = \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right)^* - \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right)}{1 - \bar{v}_3 \rho_0} \quad (9)$$

où $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_2}\right)^*$ représente l'incrément de densité après dialyse

c'est à dire à potentiels chimiques constants et $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})$ l'incrément de densité avant dialyse c'est à dire à composition constante .

Nous venons de montrer que pour déterminer la valeur du coefficient d'adsorption préférentielle $(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})_{\mu_1, \mu_3}$, il est nécessaire de connaître les valeurs des incréments de densité obtenues avant et après dialyse contre le mélange de solvants .

Les incréments de densité sont évalués à partir des courbes représentant la densité des solutions en fonction de la concentration en polymère .

II.1.3.2. Principe de la densimétrie

Toutes les mesures de densité ont été effectuées sur le densimètre de précision DMA O2D de la marque ANTON PAAR associé à une imprimante NEWPORT 810 permettant les mesures répétitives .

Principe du densimètre

Le principe du densimètre est décrit par KRATKY, LEOPOLD , STABINGER (28) .

On considère un corps creux de volume V_0 , de masse M_0 rempli d'un liquide de densité ρ , le tout suspendu à un ressort dont le coefficient d'élasticité est C .

Si nous faisons osciller le système de manière non amortie , sa fréquence propre sera :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}}$$

M étant la masse de l'ensemble corps + liquide

$$M = M_0 + V_0 \rho$$

d'où

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + V_0 \rho}}$$

On constate ainsi que l'on peut relier la fréquence d'oscillations à la densité .

De la même façon on relie la période à la densité puisque :

$$T = \frac{1}{f}$$

donc

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + V_0 \rho}{C}}$$

Pratiquement, on excite électroniquement une cellule de mesure constituée par un tube en U (Fig. II.1.) . Il suffit alors de procéder à des mesures de la fréquence d'oscillations en remplissant la cellule successivement avec un fluide étalon de densité connue et le liquide échantillon .

$$f_{\text{étalon}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + V_0 \rho_{\text{étalon}}}}$$

Si T_e est la période des oscillations pour le fluide étalon :

$$T_e^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + V_0 \rho_e}{C} \quad (11)$$

soit :

$$T_e^2 = A \rho_e + B$$

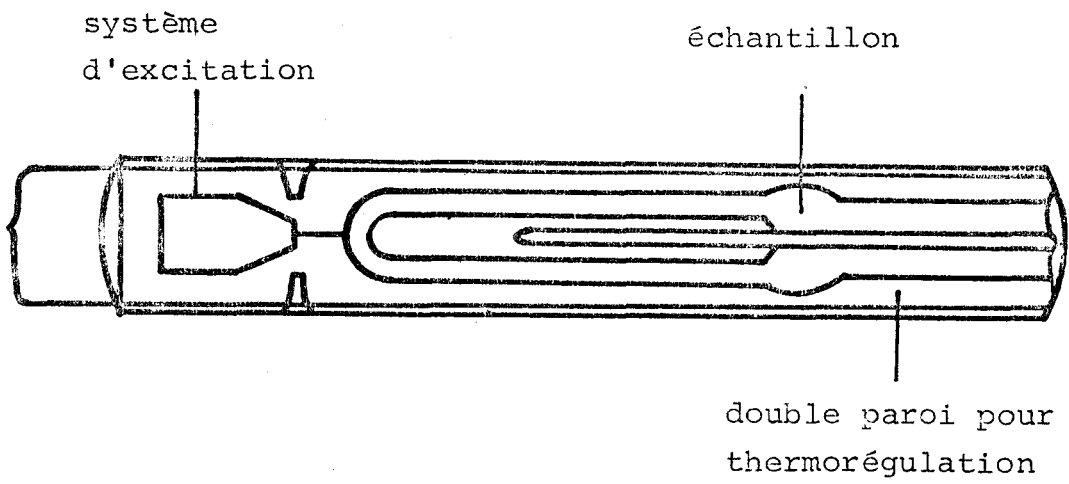


Fig. II.1. : Schéma de la cellule de mesure du densimètre
DMA O2D .

Avec

$$A = \frac{4\pi^2 V_0}{C} \quad \text{et} \quad B = \frac{4\pi^2 M_0}{C}$$

avec V_0 volume de la cellule

M_0 masse de la cellule

Il est donc indispensable que le volume de la cellule soit constant .

De la même manière, on aura pour l'échantillon :

$$T_x^2 = A \rho_x + B \quad (12)$$

La différence (11) - (12) donnera :

$$T_e^2 - T_x^2 = A (\rho_e - \rho_x)$$

D'où :

$$\rho_e - \rho_x = K (T_e^2 - T_x^2) \quad (13)$$

avec

$$K = \frac{1}{A} = \frac{C}{4\pi^2 V_0}$$

K étant la constante de l'appareil à température constante .

Sa valeur est déterminée en mesurant la période d'oscillation de deux composés de densités connues .

Processus expérimental

- Préparation des solutions

Le taux de 2-chloroéthanol pour chaque mélange de solvants , est exprimé en pourcentage en volume , c'est à dire

que l'on introduit tout d'abord dans une fiole, le volume de 2-chloroéthanol désiré et on complète avec de l'eau .

Le mélange est ensuite filtré sur filtre Millipore (type LS , 0,5 μm) .

Les solutions de polymère sont obtenues par pesées. La concentration est donnée par la relation :

$$C_2 = \frac{\text{masse du polymère}}{\text{masse de la solution}} \times \frac{1}{\rho}$$

C_2 exprimée en g/ml

ρ représente la densité de la solution .

Pour un taux de 2-chloroéthanol donné , nous avons préparé quatre solutions dont les concentrations sont comprises entre 5 et 20 mg/ml .

- La cellule de mesure est thermostatée à 25°C par un ensemble de thermostation LAUDA avec régulateur électronique de type PTR R 20/2 permettant une précision de 0,01°C .

- Détermination de la constante de l'appareil.

La valeur de K est déterminée à partir de la mesure des périodes de deux fluides de référence , en l'occurrence l'air et l'eau bidistillée .

L'équation (13) permet le calcul de K :

$$K = \frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}} \text{ à Pmm de Hg}}{T_{\text{eau}}^2 - T_{\text{air}}^2}$$

La densité de l'eau à 25°C étant $\rho_{\text{eau}} = 0,997048$ g/ml

- Le calcul de la densité des solutions se fait à partir d'un fluide de référence de densité connue . Dans ce travail la référence choisie est l'eau .

L'équation (13) nous permet d'écrire :

$$\rho_x = K (T_x^2 - T_{\text{eau}}^2) + \rho_{\text{eau}}$$

La solution est donc introduite dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue . Quand l'équilibre thermique est atteint , après quelques minutes , on procède à une série de mesures de la période jusqu'à ce que la valeur soit reproductible avec suffisamment de précision .

La cellule est vidée et nettoyée plusieurs fois , d'abord au solvant puis au méthanol . Enfin elle est séchée à l'air comprimé produit par un système contenu dans le densimètre .

Puis on vérifie que la cellule est propre . Pour cela on mesure la période de l'air . La valeur doit être la même que celle obtenue lors de l'étalonnage de l'appareil . Sinon on procède à un nouveau nettoyage .

- Les dialyses sont effectuées dans des membranes à dialyse contre un gros excès de mélanges de solvants (environ 300 ml pour 8 ml de solutions) . Dans ces conditions , une étude cinétique nous a montré que l'équilibre de dialyse est atteint après 30 heures .

Discussion des erreurs possibles

Les erreurs provenant des mesures de densité peuvent être attribuées à :

- un mauvais équilibre en température de la cellule .
- au contenu de la cellule .

Les écarts de température influent sur la fréquence de vibration du quartz (environ 10^{-7} Hz par degré) ainsi que sur le volume du liquide contenu dans le tube vibrant (10^{-3} ml par degré) .

Le quartz n'étant pas thermostaté , il faut s'assurer que la température du local ne subisse pas de variation . Par contre le tube oscillant est placé dans une enceinte contenant un gaz à haute conductivité thermique , l'ensemble étant thermostaté par une circulation d'eau .

La propriété de la cellule de mesures peut être contrôlée à tout moment en mesurant la période du tube rempli d'air, cette valeur étant constante à température et à pression données. La présence d'impuretés dans la cellule demanderait une nouvelle détermination de la constante K.

La présence du gaz dissous dans la solution a un effet négligeable sur la densité ⁽²⁸⁾. Par contre, l'apparition de bulles dans la cellule dues à une augmentation de la température, rendrait l'obtention d'une valeur stable de la période impossible. Pour éviter cela, il suffit d'introduire dans la cellule la solution à une température supérieure de quelques degrés à la température expérimentale.

Précision des résultats

Pour un temps de comptage de 4×10^4 cycles, KRATKY et coll ⁽²⁸⁾ ont montré que l'erreur sur la valeur de la période est de $10 \mu \text{ sec}$.

Au cours de nos manipulations, nous avons pu observer que pour un temps de comptage de 10^4 cycles, une fluctuation de la période de l'ordre de $\pm 50 \mu \text{ sec}$. Il s'ensuit donc une erreur sur la densité $\Delta \rho = \pm 5 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$.

L'erreur commise lors des pesées est de $\pm 10^{-4} \text{ g}$. Nous en déduisons que l'erreur sur $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})$ est $\Delta (\frac{\partial \rho}{\partial c_2}) = \pm 6 \times 10^{-3}$.

Nous en avons déduit que l'erreur relative commise sur $(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ est de l'ordre de 3 %.

II.1.4. Adsorption absolue.

La connaissance de l'adsorption préférentielle ne nous permet pas de déterminer la composition exacte de la couche de solvation. Si l'on veut établir une corrélation entre la conformation du polymère et son état de solvation,

il faut déterminer la solvataion absolue du polymère par chacun des solvants . En effet une comparaison directe entre la solvataion préférentielle et la conformation est compliquée par le fait que l'état de référence varie avec la composition du solvant .

Nous considèrerons la théorie de INOUE et TIMASHEFF (29) .

Considérons un sac à dialyse formé par une membrane imperméable à la macromolécule mais perméable aux deux solvants. On introduit dans ce sac un gramme du composant 1 et g_3 grammes du composant 3 . Le sac est ensuite immergé dans un large excès du mélange de solvants de même composition .

On ajoute maintenant au contenu du sac une petite quantité dg'_2 gramme du polymère (composant 2) . Soit A_1 le nombre de grammes du composant 1 qui se lient à un gramme de polymère et A_3 le nombre de grammes du composant 3 qui se lient au polymère . La quantité de solvant à l'état libre à l'intérieur du sac décroît de $A_1 dg'_2$ pour le composant 1 et $A_3 dg'_2$ pour le composant 3 .

La concentration du composant 3 en gramme par gramme du composant 1 est alors :

$$g'_3 = \frac{(g_3 - A_3 dg'_2)}{1 - A_1 dg'_2} \quad (14)$$

Quand l'équilibre entre l'intérieur et l'extérieur du sac à dialyse est atteint (à température T et pression P constantes), les potentiels chimiques du composant 3 à l'intérieur et à l'extérieur du sac doivent être égaux .

$$\mu_3^i = \mu_3^e$$

Ce qui s'écrit :

$$RT \text{ Log } g_3^i + RT \text{ Log } \gamma_3^i = RT \text{ Log } g_3^e + RT \text{ Log } \gamma_3^e$$

On suppose que la différence entre les coefficients d'activités γ_3^i et γ_3^e du composant 3 à l'intérieur est uniquement due aux interactions avec le polymère .

$$\gamma_3^i = \gamma_3^e \cdot F_3^i$$

F_3^i étant la fraction du composant 3 à l'intérieur du sac qui n'est pas liée au polymère .

On a donc :

$$g_3^i \cdot F_3^i = g_3^e$$

La concentration en composant 3 non lié à l'intérieur du sac , est égale à la concentration à l'extérieur , ceci quand l'équilibre de dialyse est atteint . L'égalité des concentrations est maintenue si le composant 3 diffuse à travers la membrane . La quantité correspondante a pour valeur :

$$dg_3 = (g_3 - g_3') \cdot$$

En grammes de composants 3 par gramme d'eau .

L'équation (14) permet d'écrire :

$$dg_3 = \frac{(A_3 - g_3 A_1) dg_2'}{1 - A_1 dg_2'}$$

La concentration du composant 2 à l'intérieur du sac s'écrit :

$$dg_2 = \frac{dg_2'}{1 - A_1 dg_2'}$$

Le coefficient d'adsorption préférentielle s'écrit :

$$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{T,P,\mu_3} = A_3 - g_3 A_1$$

Le calcul de A_3 , quantité de solvant organique liée à un gramme de polymère, est possible si on connaît la valeur de A_1 :

$$A_3 = \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{T,P,\mu_3} + g_3 A_1 \quad (15)$$

II.2. Etude viscosimétrique .

Les mesures de viscosité ont été effectuées à $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$ sur un appareillage FICA << VISCOMATIC >> automatique équipé d'un viscosimètre Ubbelohde .

Les viscosités intrinsèques ont été déterminées en extrapolant à concentration nulle la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

k' représentant la constante de HUGGINS .

Les mesures de viscosité ont été effectuées dans des mélanges eau-2-chloroéthanol en présence d'acide chlorhydrique 0,01 N pour maintenir la neutralité et éviter l'ionisation donc les effets polyélectrolytes .

Les zones d'étude de l'adsorption préférentielle et de la viscosité intrinsèque en fonction de la composition en 2-chloroéthanol sont généralement les mêmes , sauf dans le cas des copolymères syndiotactiques pour lesquels l'étude viscosimétrique n'a pu être effectuée entre 0 et 30 % de 2-chloroéthanol en raison de la formation de mousses dues a des effets de << savon >> .

Précision des résultats

Un calcul d'erreur nous a permis d'évaluer l'erreur relative sur la viscosité intrinsèque :

$$\frac{\Delta [\eta]}{[\eta]} = 0,03 \quad \text{soit } 3 \%$$

1. G. SCATCHARD
J. Am. Chem. Soc. 68, 2315, (1946)
2. W.H. STOCKMAYER
J. Chem. Phys. 18, 58, (1950)
3. R.H. EWART , C.P. ROE , P.J. DEBYE , J.R. Mac CARTNEY
J. Chem. Phys. 14, 687, (1946)
4. J.C. KIRKWOOD , R.J. GOLDBERG
J. Chem. Phys. 18, 54, (1950)
5. W.H. STOCKMAYER
J. Chem. Phys. 18, 58, (1950)
6. C. STRAZIELLE , H. BENOIT
J. Chem. Phys. 38, 675, (1961)
38, 678, (1961)
7. B.E. READ
Trans. Farad. Soc. 56, 382, (1960)
8. J.M.G. COWIE , S. BYWATER
J. Macromol. Chem. 1, 581, (1955)
9. Z. TUZAR , P. KRATOCHVIL
Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 3358, (1967)
10. L. MOLDOVAN , C. STRAZIELLE
Makromol. Chem. 140, 201, (1970)
11. B. CHAUFER
Thèse de 3ème cycle PARIS VI (1970)
12. I. KATINE , M. GARAY , A. CAMPOS , J.E. FIGUERUELO
An. Quim. 73, 813, (1977)
13. E.F. CASASSA , H. EISENBERG
J. Phys. Chem. 64, 753, (1960)
14. E.F. CASASSA , H. EISENBERG
J. Phys. Chem. 65, 427, (1961)
15. A. ZIVNY , J. POUCHLY , K. SOLC
Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 2753, (1967)
16. K. OKITA , A. TARAMOTO , K.KAWAHARA , H. FUJITA
J. Phys. Chem. 72, 278, (1968)

17. Z. TUZAR , H.C. BEACHELL
J. Polym. Sci. B 9, 37 , (1971)
18. M. JACOB , M. DAUNE
J. Chim. Phys. 61, 1400, (1964)
19. C. LETY-SISTEL , B. SEBILLE , C. QUIVORON
J. Polym. Sci. 52, 311, (1975)
20. C. LETY-SISTEL , B. CHAUFER , B. SEBILLE , C. QUIVORON
Europ. Polym. J 11, 689, (1975)
21. S. BROWNSTEIN , S. BYWATER , J.M.G. COWIE
Trans. Farad. Soc. 9, 2480, (1960)
22. H. LUTJE
J. Polym. Sci. C 39, 325, (1972)
23. K. SATO , A. NISHIOKA
Polym. J 3, 244, (1972)
24. F. LAFUMA , B. CHAUFER , C. QUIVORON
C. R. Acad. Sci. PARIS C 283, 183, (1976)
25. C. DUPORTAIL , D. FROELICH , G. WEILL
Europ. Polym. J 7, 977, (1971)
26. L. MOLDOVAN , G. WEILL
Europ. Polym. J 7, 1023, (1971)
27. E.F. CASASSA , H. EISENBERG
Adv. Prot. Chem. 19, 287, (1964)
28. O. KRATKY, H. LEOPOLD , H. STABINGER
Méthods in Enzymology 27, 98, (1973)
29. H. INOUE , S.N. TIMASHEFF
Biopolymers 11, 737, (1972)

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L'ADSORPTION PREFERENTIELLE ET ETUDE VISCOSIMETRIQUE

DANS DES MELANGES EAU-SOLVANT ORGANIQUE

Des études potentiométriques ont été menées afin d'analyser l'influence de la tacticité sur la transition du PMA induite par le pH , (1,10,13,21) elles ont montré qu'il n'existait pas de différences notoires entre le PMA syndiotactique et le PMA isotactique . Par contre, aucun travail n'a été entrepris pour étudier l'influence de la tacticité sur les propriétés du PMA dans des mélanges eau-solvant organique . Nous décrirons dans ce qui suit, le comportement viscosimétrique et l'adsorption préférentielle des PMA isotactique , syndiotactique et atactique dans ces mélanges eau-2-chloroéthanol .

III.1.1. Conformation locale

Bien que la structure secondaire ait bien été établie, peu de travaux ont été entrepris pour essayer de déterminer la configuration locale des PMA syndiotactique et isotactique .

NAGASAWA et coll (1) ont essayé de caractériser les conformations locales des polyacides syndiotactique et isotactique en solution aqueuse par des calculs de potentiel électronique à partir de résultats obtenus par potentiométrie . Cette étude n'a pu aboutir car le potentiel électronique est relativement insensible aux changements de conformation locale de la chaîne . Donc la détermination précise des conformations s'est révélée impossible par cette technique . C'était prévisible d'après les résultats expérimentaux de potentiométrie cités plus haut . Les auteurs ont cependant émis l'hypothèse que la différence de comportement entre les acides stéréoréguliers vient du fait que le PMA isotactique présente une conformation hélicoïdale locale et le PMA syndiotactique une conformation zigzag planaire .

Cette étude a été faite également sur des échantillons de PMA syndiotactique et isotactique à l'état cristallin (2) . Bien que les molécules en solution n'existent probablement pas sous forme de chaînes hélicoïdales rigides ,

la conformation locale en solution pourrait être caractérisée par des angles de rotation interne très voisins de ceux des chaînes hélicoïdales dans les polymères cristallins . Cette étude n'a pu être menée à bien car il a été impossible aux auteurs d'obtenir des fibres orientées . Par conséquent, la conformation en hélice des polymères cristallins n'a pu être déterminée par rayons X .

LANDO et SEMEN (3) ont effectué des calculs de l'énergie de conformation en considérant des chaînes hélicoïdales régulières et isolées des PMA isotactique et syndiotactique et en négligeant les interactions solvant-polymère . Ils en ont conclu que la conformation du PMA isotactique la plus probable est celle d'une hélice 5_2 (5 unités monomères pour 2 tours) ou d'une hélice 8_3 (8 unités pour 3 tours), ces hélices pouvant comporter soit un pas à gauche soit un pas à droite . Quant à la conformation du PMA syndiotactique, il existe trois possibilités . Une hélice B proche de la conformation planaire 2_1 (2 unités par tour) ou une hélice C comportant sept unités monomères par tour (7_3) ou une conformation << all trans >> . Cette dernière étant moins probable pour une chaîne isolée .

Une étude par spectrométrie Raman sur des PMA en solution aqueuse a été entreprise par LANDO , SEMEN et KOENIG (4) . Des spectres des PMA syndiotactique et atactique ont été obtenus , le PMA isotactique n'étant soluble que jusqu'à 2 % dans l'eau pure . Cette étude a permis , d'éliminer la possibilité de la conformation << all trans >> pour le PMA syndiotactique et de dire que les PMA isotactique et syndiotactique sont constitués de segments hélicoïdaux séparés par des "défauts d'hélice" .

III.1.2. Conformation dans l'eau pure

Il est maintenant bien connu que le PMA existe en solution aqueuse dans une conformation compacte . Quand on accroît le degré d'ionisation la macromolécule adopte une

conformation plus étirée . Cette transition conformationnelle a été très étudiée (1,5-22) dans le but d'établir l'origine des forces responsables de la stabilité de la structure compacte.

SILBERBERG , ELIASSAF , KATCHALSKY (5) à partir de calculs d'éléments statistiques des chaînes de PMA et de PAA ont montré que la valeur dans le cas du PAA est double de celle du PMA . Ceci est lié à la présence du groupe méthyle qui augmente fortement la rigidité de la chaîne . Ils ont attribué la différence à des liaisons hydrogène intramoléculaires entre groupes carboxyliques , la chaîne polyméthacrylique étant supposée la plus liée .

MANDEL , STADHOUDER (6), par une étude potentiométrique du PMA partiellement estérifié, ont conclu que la stabilité de la structure compacte n'était pas due à des liaisons hydrogène entre groupes carboxyliques mais à des interactions du type Van der Waals entre groupes méthyle . Les mêmes conclusions ont été tirées de résultats de potentiométrie et de spectroscopie U.V. et infra-rouge (17) .

De tout ce qui précède , il résulte que la stabilité de la forme compacte est due surtout à une stabilisation directe de certaines conformations de la chaîne par des interactions entre plus proches voisins (6,7,14,17) et par l'intermédiaire d'un changement de structure du solvant environnant (15,19,20,23,24) .

Une étude récente par spectrométrie Raman (4) a montré qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupes carboxyliques dans les PMA syndiotactique et atactique .

III.1.3. Etude en mélanges eau-solvant organique

La mise en solution des polymères peut se faire suivant deux méthodes .

La première méthode consiste à mettre le polymère

en solution dans l'eau puis à ajouter la quantité de 2CE nécessaire . Dans la seconde méthode, le polymère est mis directement en solution dans le mélange de solvants . La première possibilité a été écartée parce que la densité du mélange de solvants pour une composition déterminée est différente d'une concentration à l'autre . De plus, il n'est pas possible de mesurer la densité du solvant pour chaque concentration .

L'utilisation de la seconde méthode nous a conduit à des domaines de solubilité compris entre 0 et 80 % de 2CE dans le mélange , dans le cas de l'homopolymère syndiotactique , entre 50 et 90 % dans le cas de l'isotactique , entre 30 et 90 % dans le cas de l'atactique . De ces constatations , nous pouvons déduire qu'il existe une affinité du PMA isotactique pour le 2CE et que le domaine de solubilité du PMA atactique se trouve bien compris entre des valeurs intermédiaires aux deux autres .

Nous avons reporté sur les figures III.1 , III.2 , III.3 la variation de l'incrément de densité avant dialyse noté $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_m$ et la variation de l'incrément de densité après dialyse noté $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_\mu$, en fonction de la composition du mélange de solvants respectivement pour les homopolymères syndiotactique , isotactique et atactique .

Dans les trois cas , nous pouvons constater que la valeur $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_m$ est décroissante et quasi monotone quand la composition du mélange en 2-chloroéthanol augmente , par contre le comportement de $(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_\mu$ est tout a fait irrégulier . De plus pour chaque homopolymère , les courbes précédemment définies se coupent en deux points , chacun de ces points correspondant à une inversion de solvatation .

Les figures III.4 , III.6 , III.7 représentent la variation de l'adsorption préférentielle $(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ et de la viscosité intrinsèque en fonction de la composition en 2-chloroéthanol , $(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ étant donné par la relation (9) . Dans cette relation \bar{v}_3 représente le volume spécifique partiel du 2-chloroéthanol dans le mélange du solvant , (valeur donnée par

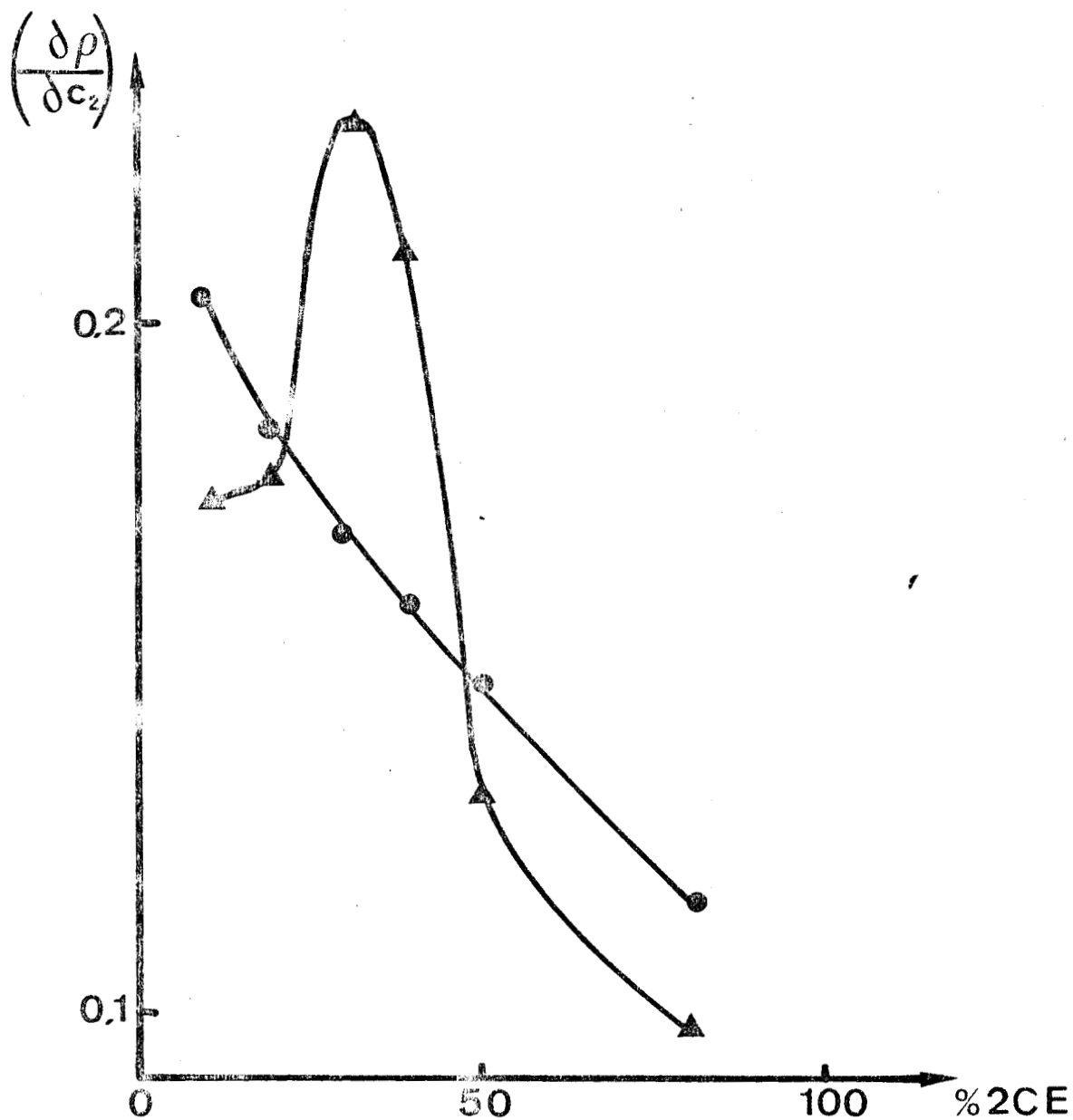


Fig. III.1. : Variation des incréments de densité du PMA syndio-tactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C .

- à composition constante
- ▲ à potentiel chimique constant



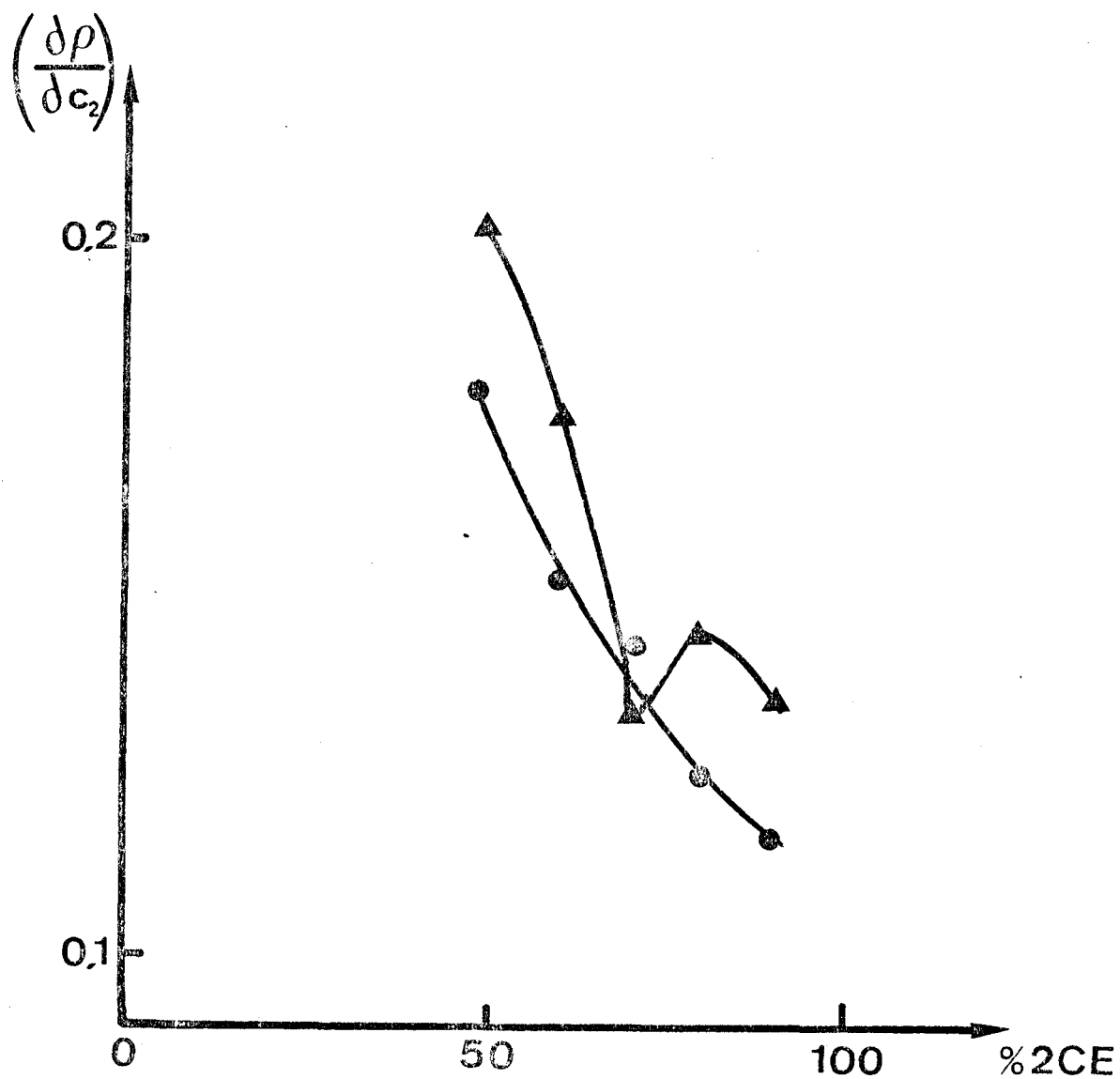


Fig. III.2. : Variation des incréments de densité du PMA isotactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C.

● à composition constante

▲ à potentiel chimique constant

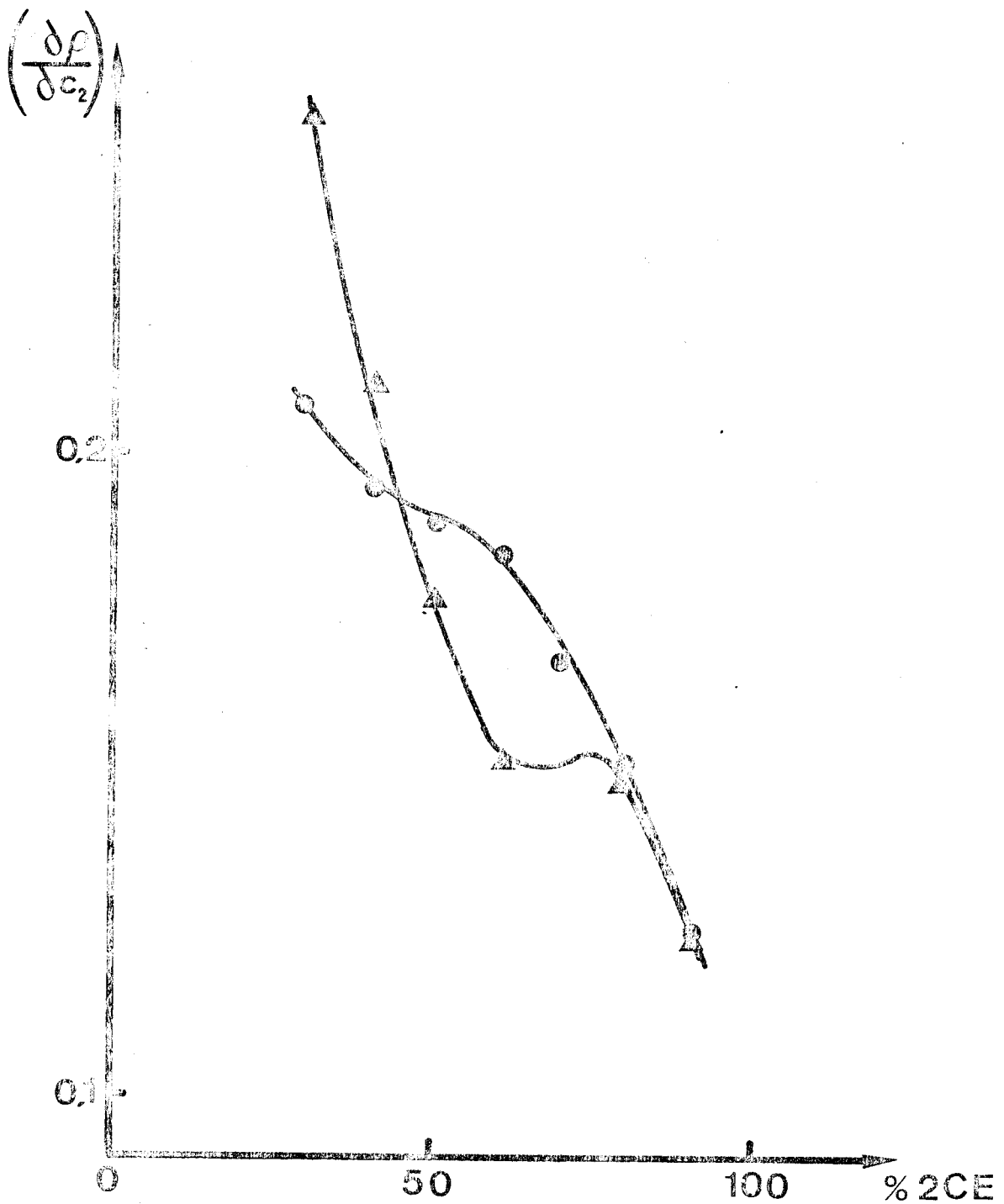


Fig. III.3. : Variation des incréments de densité du PMA atactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C.

- à composition constante
- ▲ à potentiel chimique constant



la littérature ⁽²⁵⁾) et ρ_0 la densité du mélange de solvants dont la valeur est obtenue expérimentalement .

III.1.3.1. Corrélacion entre la viscosité intrinsèque et l'adsorption préférentielle

III.1.3.1.1. L'homopolymère syndiotactique

Les résultats de ces études sont consignés dans le tableau III.1. .

La figure III.4. montre que le PMA syndiotactique présente une hydratation préférentielle jusqu'à environ 22 % de 2-chloroéthanol , point où a lieu l'inversion de solvation . De 22 % à 48 % de 2-chloroéthanol , nous observons une solvation par le solvant organique , le maximum se situant à 40 % . Au delà , la courbe décroît et nous observons à nouveau une hydratation préférentielle pour des valeurs supérieures à 48 % de 2-chloroéthanol .

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ présente d'abord une décroissance de 0 à 10 % de 2-chloroéthanol , puis une croissance de 10 à 50 % où se trouve la valeur maximum de $[\eta]$, puis, à nouveau, décroissance . Des courbes similaires ont été obtenues par d'autres auteurs dans des mélanges eau-DMF ⁽²⁷⁾ et dans des mélanges eau-méthanol ⁽²⁸⁾ .

Entre 0 et 10 % de 2-chloroéthanol, la macromolécule adopte une structure compacte dans laquelle les fonctions acides (hydrophiles) sont directement en contact avec le solvant , et les fonctions hydrophobes ($-\text{CH}_3$) sont repoussées vers l'intérieur de la structure . Dans cet intervalle d'étude , nous constatons une décroissance de la courbe de viscosité qui correspond certainement à une décroissance de la qualité du solvant pour les groupes hydrophiles car, rappelons le , l'eau est un

% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{m_3}$	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{\mu_3}$	\bar{v}_3 ml/g	ρ g/ml	$\frac{\partial g_3}{(\frac{\partial g_2}{\partial g_2})}$ g/g	$[\eta]$ ml/g
0						19
10	0,23455	0,20486	0,7934	1,02254	- 0,15733	11,55
20	0,21557	0,20798	0,8005	1,04807	- 0,04714	28,62
30	0,20604	0,260	0,8125	1,07080	0,41516	52,20
40	0,18820	0,24093	0,8218	1,09135	0,51130	
50	0,17866	0,16133	0,8270	1,11055	- 0,21244	55,31
80	0,14627	0,12734	0,8339	1,16399	- 0,64354	38,06

Tableau III.1. : Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque du PMA syndio-tactique dans un mélange eau-2-chloroéthanol à 25°C .



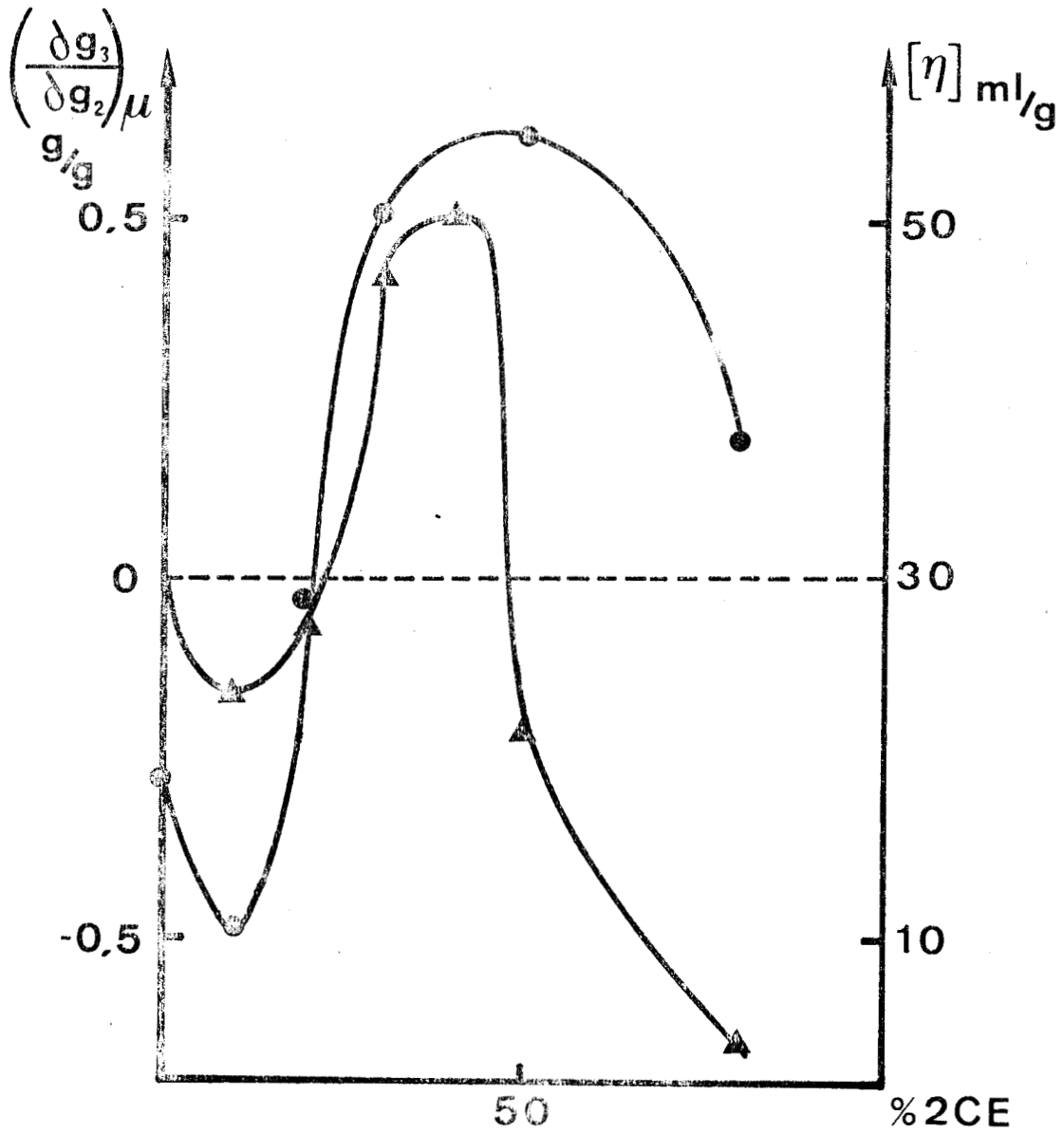


Fig. III.4. : Variation de l'adsorption préférentielle (▲) et de la viscosité intrinsèque (●) du PMA syndiotactique en fonction de la composition en 2-chloroéthanol à 25°C .

solvant thêta et le 2-chloroéthanol un non solvant du polymère . Le même phénomène a été observé dans des mélanges eau-dioxanne , eau-DMF , eau-méthanol ⁽²⁷⁾ . De ce fait le PMA serait solvato par l'eau d'où l'apparition de l'hydratation préférentielle .

La transition structure compacte \rightleftharpoons chaîne , a été étudiée par des mesures d'intensité de fluorescence dans des mélanges eau-alcool ⁽²⁸⁾ , (Figure III.5.) . Dans le cas du mélange eau-méthanol , le début de la transition a lieu à environ 15 % de méthanol , ce qui correspond à la valeur minimale de $[\eta]$, la transition se terminant vers 45 % de méthanol . Par analogie , nous dirons que la transition du PMA dans le mélange eau-2-chloroéthanol a lieu entre 10 et 25 % de 2-chloroéthanol (résultat assez voisin de celui obtenu dans le mélange eau-propanol) . La destruction de la structure compacte va donc mettre en contact les groupements méthyle avec le mélange de solvants . Ceci entraîne une diminution de l'hydratation préférentielle qui devient nulle lorsque la composition en 2-chloroéthanol est de 23 % , valeur qui correspond à la composition de la couche de solvation lors de la fin de la transition. De 25 à 40 % en 2CE , l'adsorption préférentielle par le solvant organique se traduit par une augmentation de viscosité correspondant à la fin de la solvation des groupes méthyle .

Au delà de 40 % en 2-chloroéthanol , les valeurs de $[\eta]$ décroissent . Ce phénomène ayant déjà été observé dans des mélanges eau-méthanol et eau-dioxanne par NEKRASOVA et CHURYLO ⁽²⁷⁾ , cette décroissance pouvant être attribuée à la mauvaise qualité du solvant . Dans le cas du PMA conventionnel décroissance de la courbe pour le cas du dioxanne et du méthanol qui sont des mauvais solvants , par contre observation d'un palier dans le cas du DMF qui est un bon solvant .

Vers 48 % de 2-chloroéthanol , la courbe de viscosité présente un maximum et l'adsorption préférentielle est nulle . Cela correspond au fait qu'à cette composition le pouvoir dissolvant du mélange est maximum . Les mêmes types d'observations ont été faites par TUZAR et coll. sur le poly(éthylène glycol monométhacrylate) ^(29,30) . La composition de la couche de

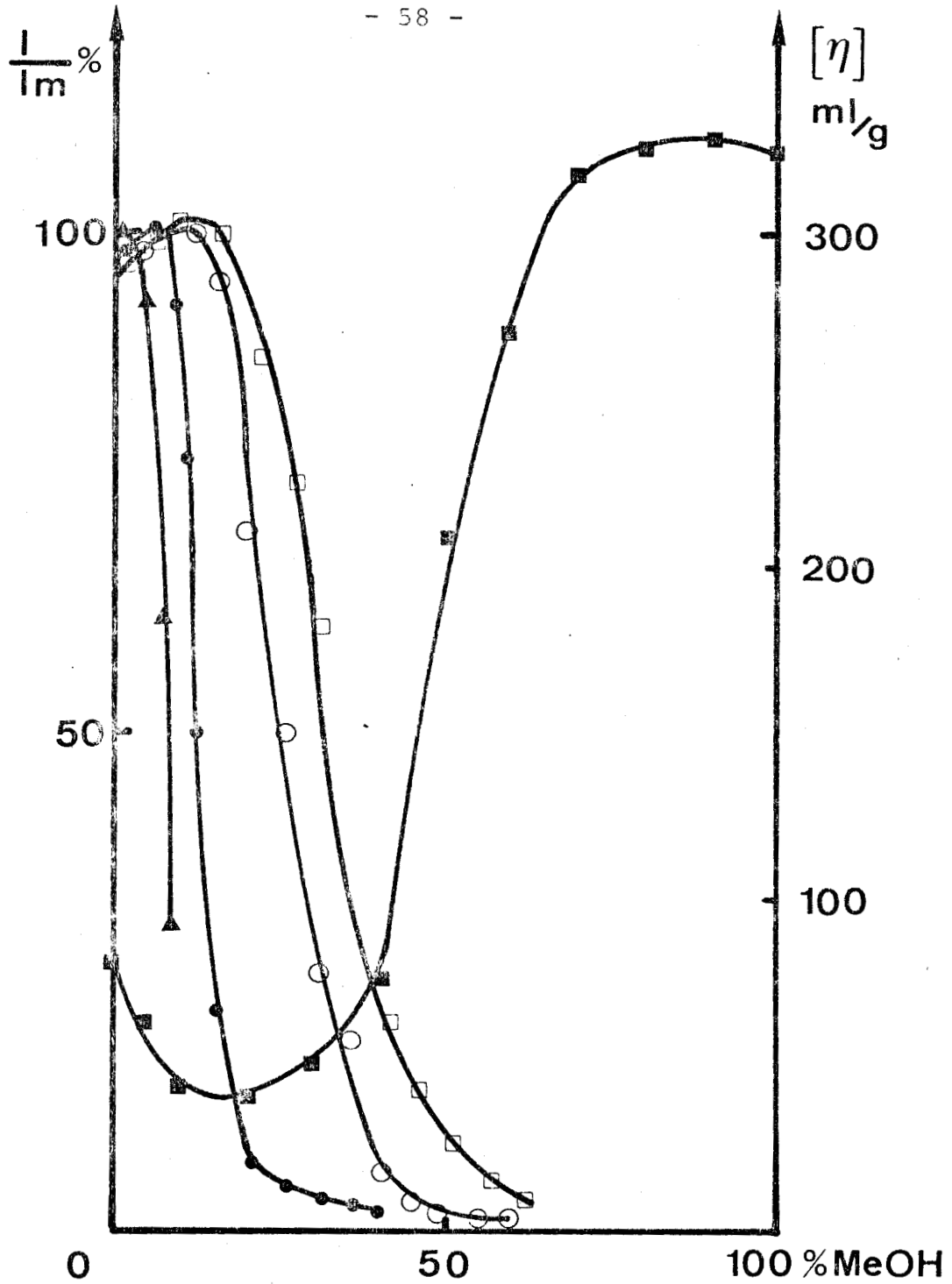


Fig.III.5. : Variation de la viscosité intrinsèque (■) du PMA dans des mélanges eau (0,002 N HCl)-méthanol .
Variation du rapport I/I_{\max} des solutions $1,5 \times 10^{-5} M$ d'auramine + $5,1 \times 10^{-4} M$ de PMA dans des mélanges eau (HCl 0,002 N)-alcool .

□ eau-méthanol
● eau-propanol

○ eau-éthanol
▲ eau-butanol



solvatation tendra à prendre la valeur donnée ci-dessus , c'est à dire que la solvatation préférentielle se fera par le solvant se trouvant en défaut . Ainsi de 40 à 48 % de 2-chloroéthanol, nous constatons une diminution de la solvatation préférentielle par le solvant organique , puis au delà de 48 % en 2-chloroéthanol ; nous constatons une hydratation préférentielle qui est croissante .

III.1.3.1.2. L'homopolymère isotactique

Le comportement du PMA isotactique (Fig. III.6.) est assez différent de celui du PMA syndiotactique . La solvatation préférentielle par le solvant organique est d'abord observée jusqu'à 65 % de 2-chloroéthanol , puis l'hydratation préférentielle dans un domaine assez étroit puisque compris entre 66 et 74 % de 2-chloroéthanol . Puis à nouveau solvatation par le solvant organique .

Le fait que nous ayons tout d'abord la solvatation préférentielle par le solvant organique est compréhensible , étant donné que le polymère n'est soluble que dans un milieu riche en 2-chloroéthanol . Par contre ce qui est contradictoire , c'est que nous attendions une solubilité dans des milieux riches en eau ou dans l'eau pure beaucoup plus facile que pour le PMA syndiotactique car le PMA isotactique devrait présenter la majorité des groupes carboxyliques en contact direct avec le solvant . La solubilité plus grande du PMA syndiotactique peut s'expliquer par le fait que le polymère adopte une structure planaire (hélice 2_1) plutôt qu'une structure hélicoïdale ou alors si la chaîne possède une structure hélicoïdale , on pourrait penser qu'il existe des cassures le long de la chaîne qui permettrait un contact entre les groupes carboxyles et le solvant ce qui a déjà été suggéré par SEMEN ⁽⁴⁾ .

Entre 60 et 70 % de 2-chloroéthanol le comportement de $(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ est assez voisin de celui du syndiotactique . Le point d'inversion se trouve à une composition plus élevée en 2-chloroéthanol ce qui signifie que le polymère est plus solvato-

% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial C_2})^0_{m_3}$	$(\frac{\partial \rho}{\partial C_2})^0_{\mu_3}$	\bar{v}_3 ml/g	ρ g/ml	$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})_{\mu}$ g/g	$[\eta]$ ml/g
50	0,17483	0,201980	0,8271	1,11052	0,33317	-113,039
60	0,15209	0,17525	0,8296	1,12884	0,36464	112,067
70	0,14384	0,13310	0,8325	1,14744	-0,23997	110,458
80	0,12562	0,14519	0,8339	1,16472	0,68093	92,938
90	0,11562	0,13485	0,8343	1,18059	1,27912	44,886

Tableau III.2. : Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque du PMA isotactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C .



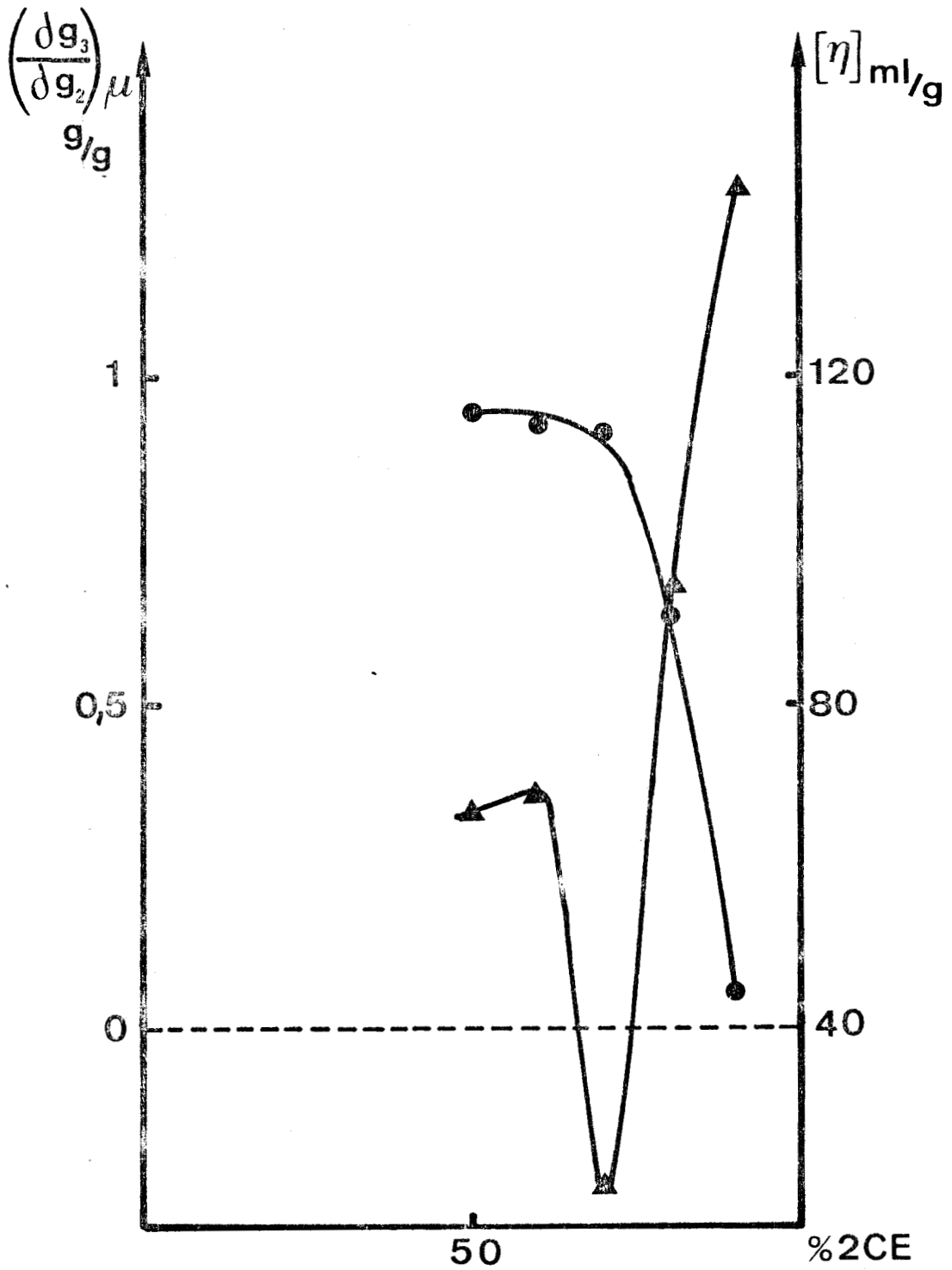


Fig.III.6. : Variation de l'adsorption préférentielle (▲) et de la viscosité intrinsèque (●) du PMA isotactique en fonction de la composition en 2-chloroéthanol à 25°C.

le solvant organique . Mais le maximum (0,364 g/g) est moins important que dans le cas du PMA syndiotactique (0,511 g/g) . Cela semble incompatible . Mais du fait que nous nous trouvons dans des domaines de composition assez différents (40 % pour le PMA syndiotactique , 60 % pour le PMA isotactique) , ce n'est pas tellement comparable . Il nous faut donc envisager une étude de la solvataion absolue A_3 que nous entreprendrons par la suite .

Au delà de 70 % en 2-chloroéthanol, on pourrait s'attendre à une augmentation de l'hydratation préférentielle étant donné que l'on se trouve dans des domaines de composition de plus en plus riches en 2-chloroéthanol . Au contraire on constate une diminution de l'hydratation préférentielle suivie par une solvataion par le solvant organique qui s'accroît fortement . De plus, le phénomène s'accompagne d'une très forte décroissance de la viscosité . Nous pourrions donc penser que le 2-chloroéthanol est un mauvais solvant pour le PMA isotactique (d'avantage que pour le PMA syndiotactique) . Ceci n'est pas compatible avec ce que nous avons dit auparavant, c'est à dire que le 2-chloroéthanol est un meilleur solvant pour le polymère isotactique . D'où l'idée de la formation d'une structure compacte inverse de la structure compacte existant dans l'eau pure dans laquelle les groupements carboxyle se trouveraient à l'intérieur de la structure et les groupements méthyle en contact avec le solvant (analogie avec l'eau pure) , cette structure étant stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupes carboxyliques . Cela semble possible car les (COOH) n'ayant pas d'affinité pour le 2-chloroéthanol , ils ne sont pas solvatés par lui . L'hypothèse d'une nouvelle structure pour le PMA en solution dans le méthanol ou dans des solutions riches en méthanol a été émise par FRISMAN et coll. (31) .

III.1.3.1.3. L'homopolymère atactique

Le PMA (Fig. III.7.) présente une solvataion préférentielle par le solvant organique entre 30 et 45 % de 2-chloroéthanol , puis une hydratation préférentielle présentant un

% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_0$ m ³	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_0$ μ ³	\bar{v}_3 ml/g	ρ g/ml	$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})_\mu$ g/g	$[\eta]$ ml/g
30	0,20807	0,25356	0,8121	1,07033	0,34782	38,415
40	0,19568	0,21163	0,8217	1,09077	0,15379	43,003
50	0,18944	0,17789	0,8269	1,11041	- 0,14119	
60	0,18416	0,15215	0,8296	1,12878	- 0,50359	44,436
70	0,16262	0,15529	0,8324	1,14734	- 0,16305	44,212
80	0,15155	0,15143	0,8339	1,16355	- 0,00404	38,520
90	0,13470	0,13374	0,8343	1,18088	- 0,0649	

Tableau III.3 . Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque du PMA atactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C .



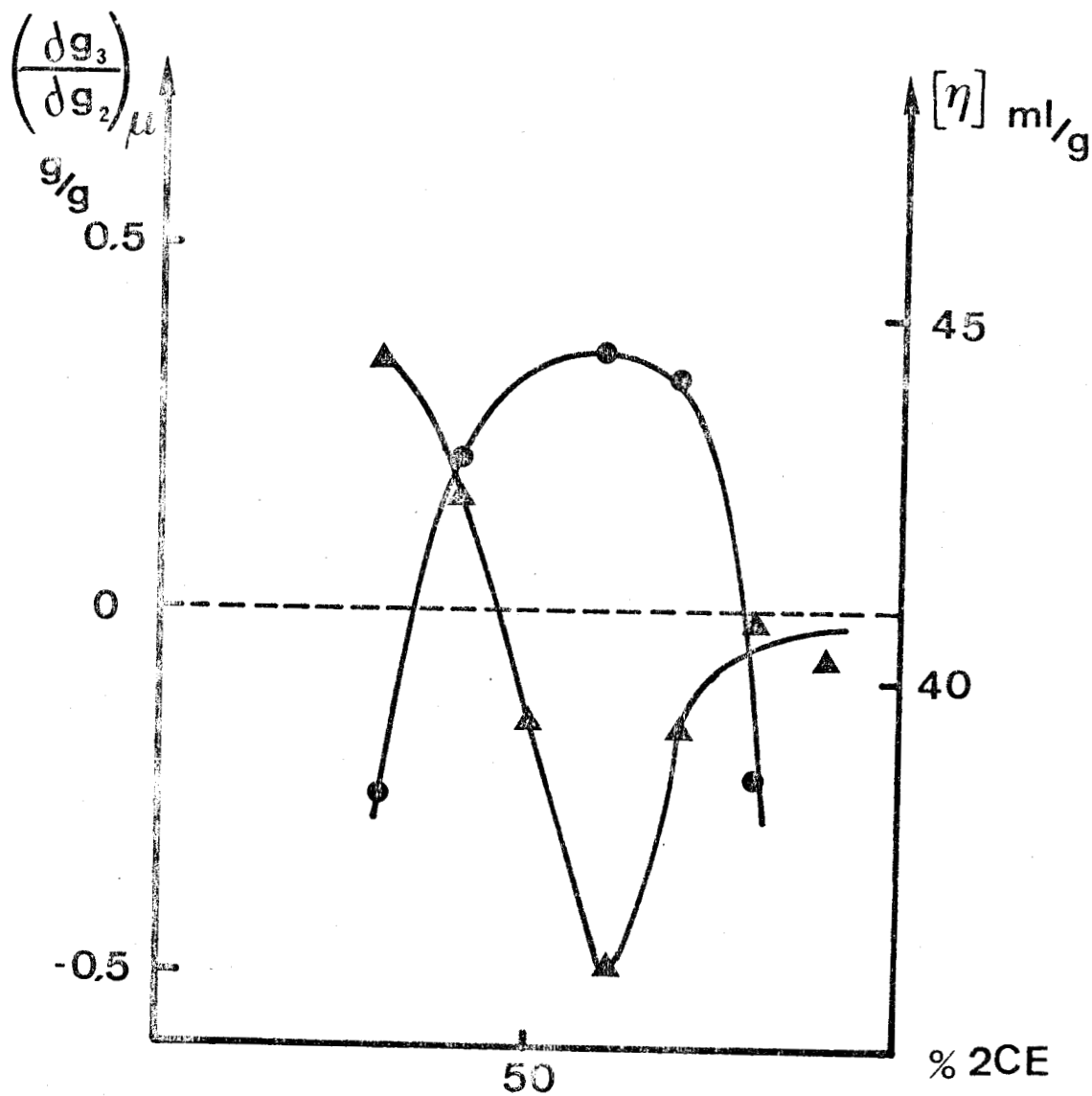


Fig.III.7. : Variation de l'adsorption préférentielle (\blacktriangle) et de la viscosité intrinsèque (\bullet) du PMA atactique en fonction de la composition en 2-chloroéthanol à 25°C .

maximum à 60 % de 2-chloroéthanol et tendant vers zéro à 90 % de 2-chloroéthanol . Il semble que le comportement du PMA atactique soit assez voisin de celui du PMA syndiotactique entre 30 et 60 % de 2-chloroéthanol . Cela semble normal, étant donné que le PMA atactique comporte 44 % de triades syndiotactiques et que les propriétés de ces deux polymères en solutions sont assez voisines (4,26) . Entre 60 et 80 % de 2-chloroéthanol le comportement du PMA atactique est intermédiaire entre celui du PMA syndiotactique et celui du PMA isotactique .

III.1.3.2. Evaluation de l'adsorption absolue

Des auteurs ont établi une corrélation entre la variation de A_3 et la transition conformationnelle induite par le solvant dans le cas de protéines (32-35) et de polypeptides (36) . Il nous a paru intéressant de déterminer la variation de A_3 durant la transition structure compacte \rightleftharpoons chaîne .

L'utilisation de l'équation (15) proposée par INOUE et TIMASHEFF (32-35) $A_3 = \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_\mu + A_1 g_3$ nécessite la connaissance de l'hydratation absolue A_1 pour chaque valeur de la composition du mélange de solvants . Dans le cas du PMA , la valeur de A_1 va donc dépendre du nombre de molécules d'eau qui vont solvater les groupements acide . Il faut remarquer également que lors de la transition conformationnelle, de nouveaux groupements carboxyliques vont se trouver en présence du solvant , ce qui va entraîner une variation de A_1 pour l'ensemble de la macromolécule .

Les valeurs de A_1 données par la littérature sont très différentes . Ainsi KATCHMAN et Mac LAREN (37) donnent comme valeur de A_1 une mole d'eau par groupe carboxylique dans le cas du PMA . SPONSLER et coll. (38) , à partir de la diffractiion de rayons X et de mesures d'absorption infra-rouge , PAZINSKII (39,40) , par des mesures de compressibilité, ont conclu à une hydratation de quatre molécules d'eau par groupe

acide . KUNTZ ⁽⁴¹⁾ , lors d'une étude par RMN à l'état gelé a conclu à une solvatation des COOH par 2 et 3 molécules d'eau . Des mesures d'autodiffusion de l'eau dans la PAA par INZELT et GROF ⁽⁴²⁾ ont donné 5 à 5 molécules d'eau par groupe carboxylique. Le fait que nous ayons choisi les résultats de INZELT et GROF pour déterminer A_1 , provient du fait que les mesures ont été faites en solution aqueuse et que le PAA utilisé est très voisin du PMA . Certaines autres mesures ont été faites à l'état solide (37,41) .

Dans la figure III.8 , nous avons reporté les variations de A_3 dans le cas du PMA syndiotactique en considérant que A_1 change au cours de la transition conformationnelle qui a lieu entre 10 et 25 % de 2-chloroéthanol , ceci étant appuyé par le fait que INOUE et TIMASHEFF ⁽³⁵⁾ ont estimé que dans le cas des protéines globulaires , 20 % des groupes polaires initiaux sont exposés au solvant lors de la transition conformationnelle . Ainsi , dans le calcul de A_3 , nous avons considéré que $A_1 = 5$ moles d'eau par groupe carboxylique entre 0 et 10 % de 2-chloroéthanol et que $A_1 = 6$ mole d'eau par groupe COOH au delà de 25 % de 2-chloroéthanol . La figure III.8. et le tableau III.4. montrent , d'une part la variation de A_3 quand $A_1 = 5$ moles d'eau par groupe COOH , d'autre part la variation de A_3 quand $A_1 = 6$ moles d'eau par groupe carboxylique , ainsi que la variation de A_3 en considérant l'hypothèse précédente . Nous pouvons constater que la valeur de A_3 dans chaque cas est pratiquement nulle entre 10 et 15 % de 2-chloroéthanol . Ceci confirme l'existence d'une structure compacte dans des milieux riches en eau . Au delà de 15 % en 2-chloroéthanol , nous constatons un accroissement important de A_3 qui correspond à la destruction de la structure compacte et à la solvatation des groupes non polaires .

La figure III.9. montre que la courbe atteint un palier à 40 % de 2-chloroéthanol pour une valeur de A_3 égale à 1,52 g/g ce qui correspond à 1,6 mole de 2-chloroéthanol , et reprend une croissance forte entre 50 et 80 % de 2-chloroéthanol .

Remarquons que nous avons considéré que A_1 restait constant et que A_3 croissait entre 50 et 80 % de 2-chloroéthanol. Supposons maintenant que A_3 reste constant quand la solvatation

% 2CE	g_3	A_3 I	A_3 II	A_3 III
10	0,133	- 0,018	0,010	- 0,018
20	0,300	0,267	0,330	0,300
30	0,514	0,953	1,061	1,061
40	0,800	1,349	1,516	1,516
50	1,2	1,044	1,295	1,295
80	4,8	4,383	5,386	5,386

Tableau III.4. : Calcul de A_3 du PMA syndiotactique dans des mélanges eau-2chloroéthanol .

I : 5 moles H_2O par résidu de PMA de 0 à 80 % $A_1 = 1,047$ g/g

II : 6 moles H_2O par résidu de PMA de 0 à 80 % $A_1 = 1,2561$ g/g

III : 5 moles H_2O par résidu de PMA de 0 à 10 %

6 moles H_2O par résidu de PMA de 25 à 80 %



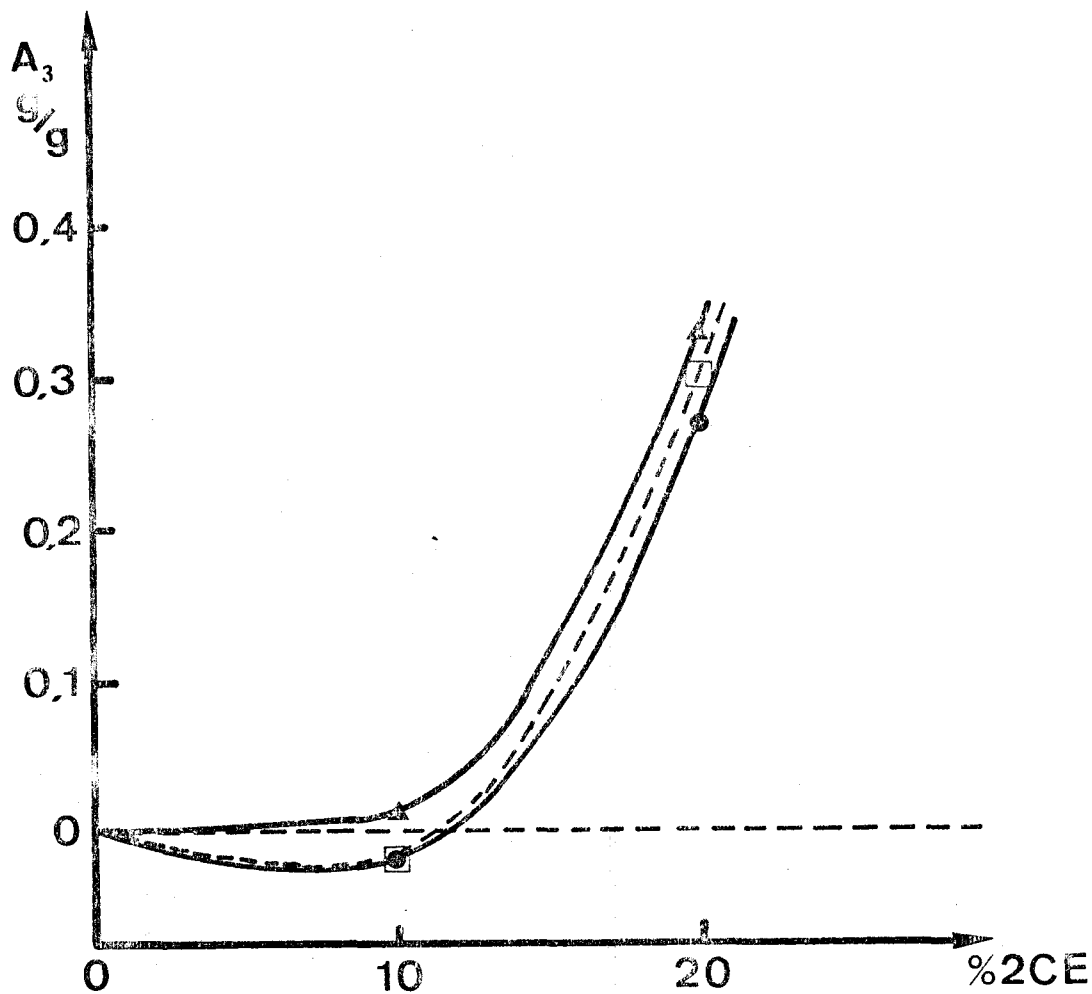


Fig.III.8. : Variation de A_3 du PMA syndiotactique en fonction de la composition du solvant .

▲ $A_1 = 1,047$ g/g H_2O par résidu de PMA

● $A_1 = 1,256$ g/g H_2O par résidu de PMA

□ $A_1 = 1,047$ g/g H_2O par résidu de PMA de 0 à 10 % de 2 CE

$A_1 = 1,256$ g/g H_2O par résidu de PMA de 25 à 80 % de 2 CE



des groupes non polaires est complète . Dans ce cas (figure III.10) la valeur de A_1 décroît de 6 à 2 molécules d'eau par groupe carboxylique entre 50 et 80 % de 2-chloroéthanol ;

Si nous supposons que la solvatacion est pratiquement totale entre 40 et 50 % de 2-chloroéthanol , l'accroissement de A_3 observé dans la figure III.9. n'est pas concevable si A_1 est constant . De même, le fait d'observer une décroissance de l'hydratation de la molécule (figure III.10.) ne se conçoit pas non plus . En réalité, il existe probablement à la fois une décroissance légère de l'hydratation et une croissance faible de A_3 , l'eau étant remplacée par le 2-chloroéthanol dans la solution .

Nous avons entrepris le calcul de l'adsorption préférentielle en négligeant la structure compacte dans les mélanges riches en eau et en utilisant les valeurs de A_1 et A_3 obtenues après la transition conformationnelle . Les résultats portés sur la figure III.10. obtenus en utilisant $A_1 = 1,25$ g/g et $A_3 = 1,30$ g/g montrent que la PMA syndiotactique présente une inversion d'adsorption du même type que celles décrites par TUZAR et coll (29,30) .

Les mêmes types de calculs ont été entrepris pour le PMA isotactique . Dans la figure III.12. nous avons reporté les variations de A_3 calculées en supposant qu'il se fixe six molécules d'eau par groupe carboxyle . Nous observons une croissance rapide de A_3 entre 70 et 90 % de 2-chloroéthanol , qui correspond à un accroissement de l'adsorption préférentielle (figure III.6.) . Si nous supposons que l'accroissement de l'adsorption préférentielle est dû à une diminution de A_1 au lieu d'une augmentation de A_3 , le calcul de A_1 en utilisant $A_3 = 2,6$ g/g nous donnerait pour valeur de A_1 , 0,1 mole d'eau par résidu (Fig. III.13.) ce qui confirme l'existence d'une structure compacte inverse dans laquelle les groupes carboxyliques seraient hors de portée du solvant .

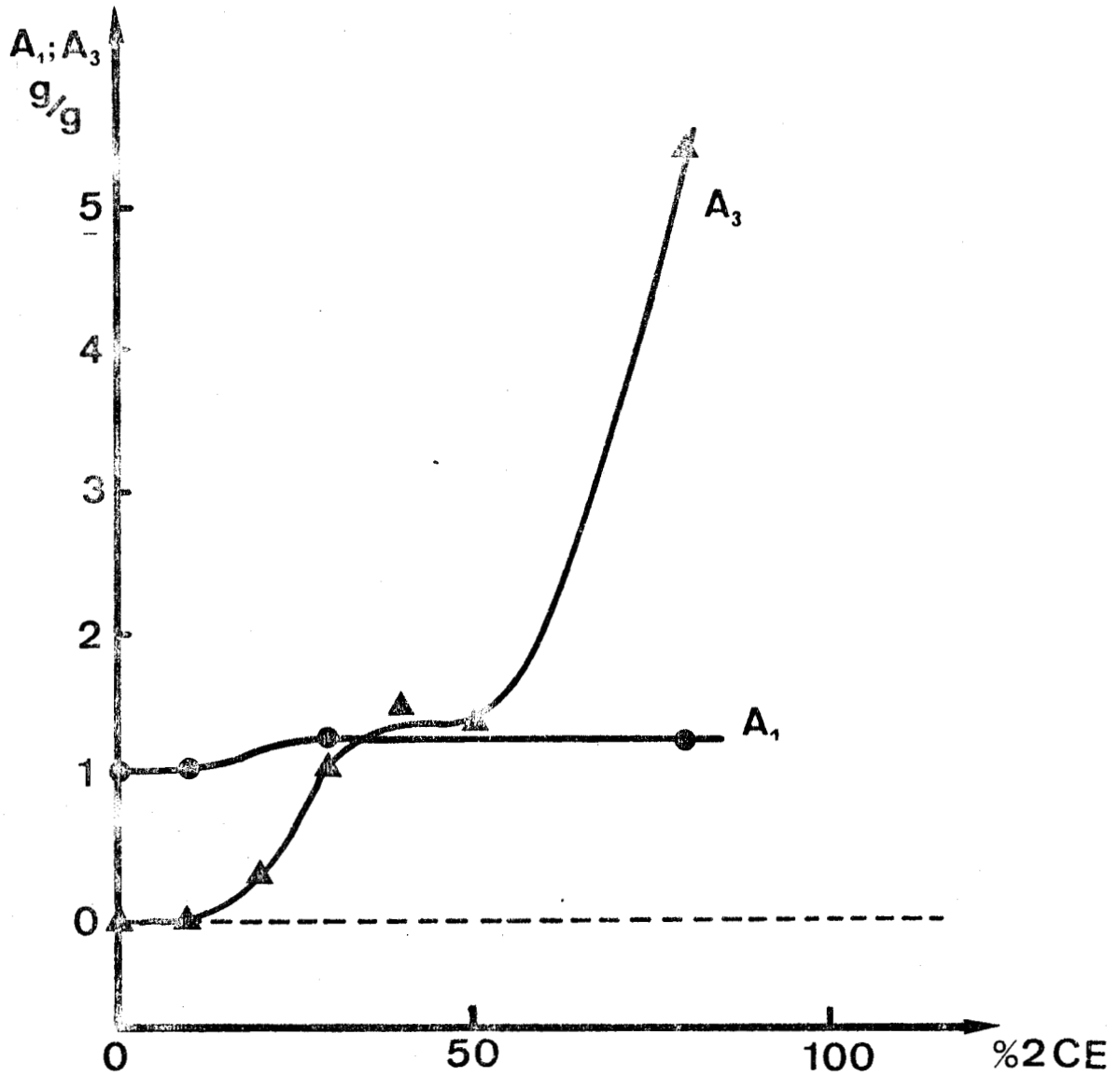


Fig.III.9. : Variation de A_3 dans des mélanges eau-2-chloroéthanol pour le PMA syndiotactique en considérant que $A_1 = 1,047$ g/g de 0 à 10 % de 2 CE et $A_1 = 1,256$ g/g de 25 à 80 % de 2 CE .



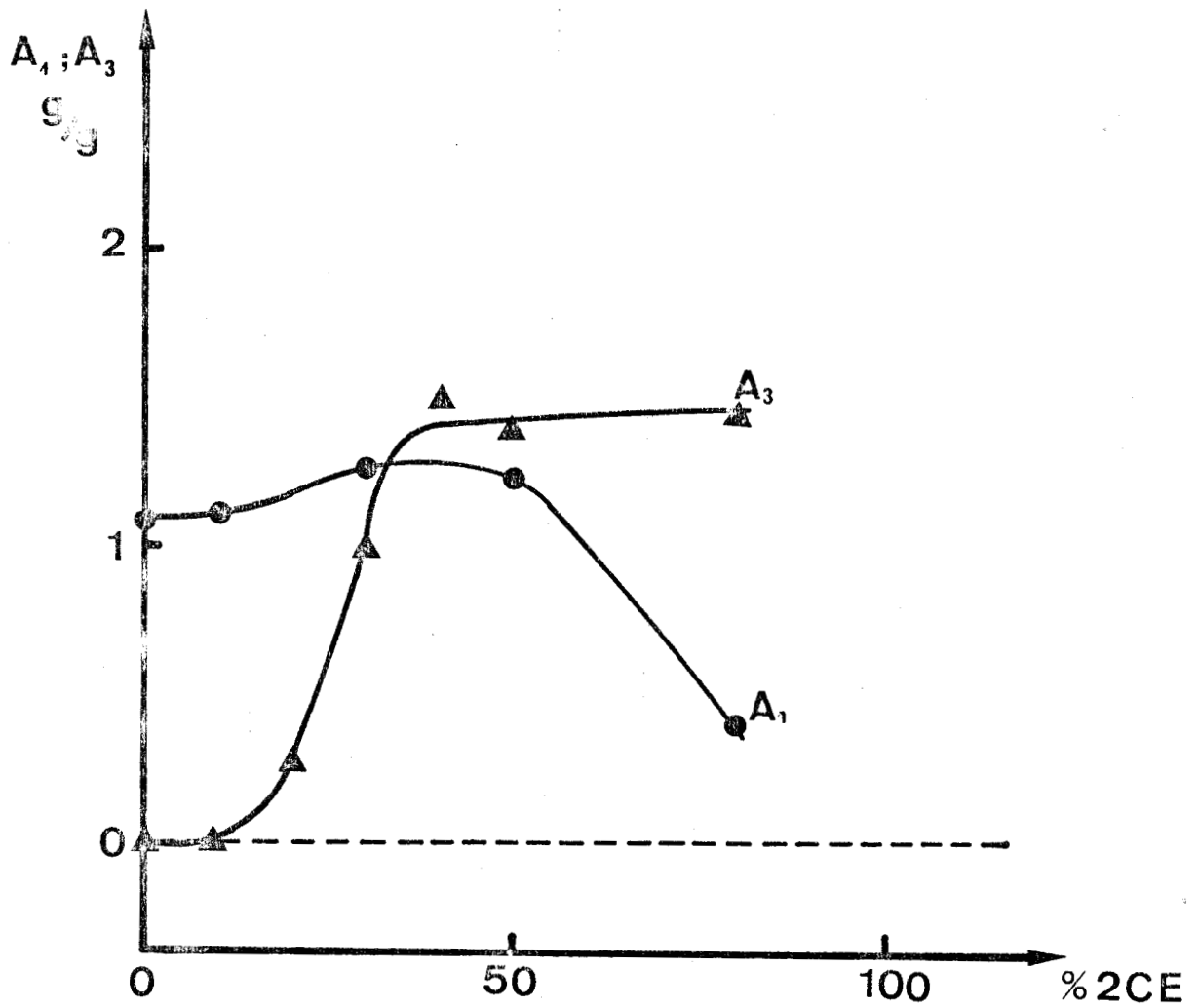


Fig.III.10. : 0 - 40 % Variation de A_3 quand A_1 est constant
40 - 80 % Variation de A_1 quand A_3 est constant



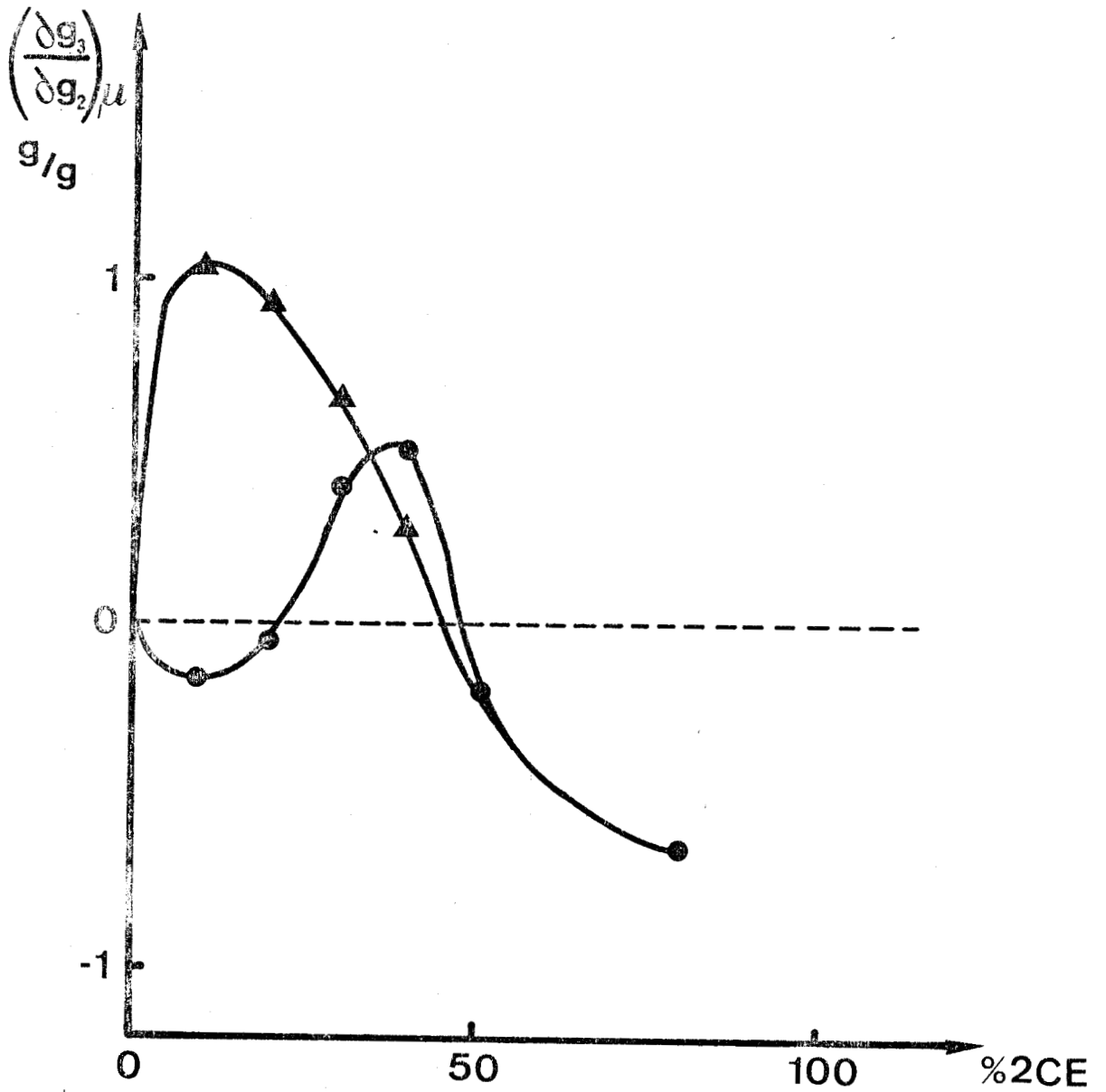


Fig.III.11. : Variation de l'adsorption préférentielle du PMA syndiotactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol

● en présence de la structure compacte (valeurs expérimentales)

▲ absence de la structure compacte (valeurs calculées)



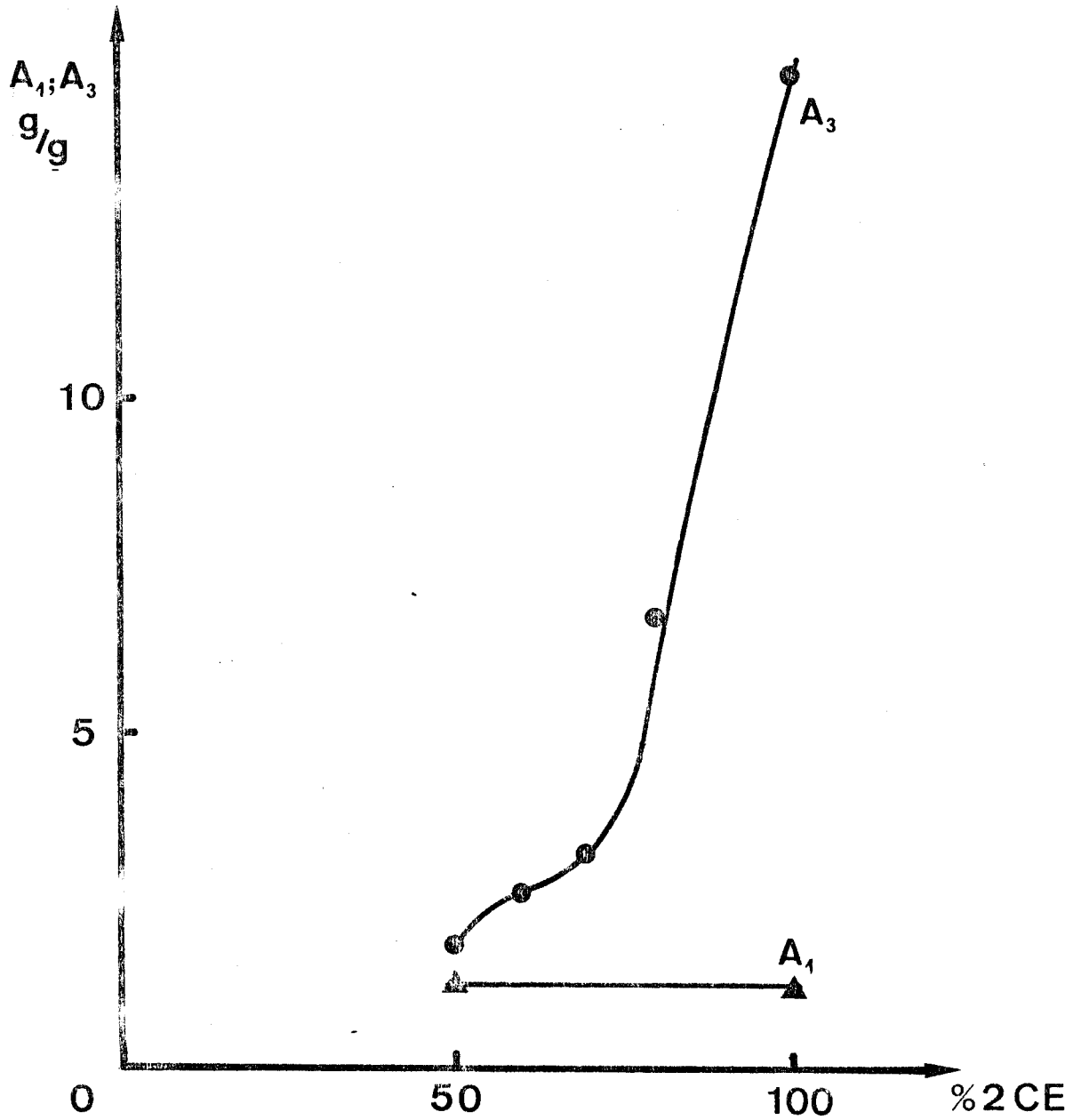


Fig.III.12. : Variation de A_3 dans des mélanges eau-2-chloroéthanol pour le PMA isotactique en considérant qu'il se fixe 6 moles d'eau par mole de résidu de PMA .

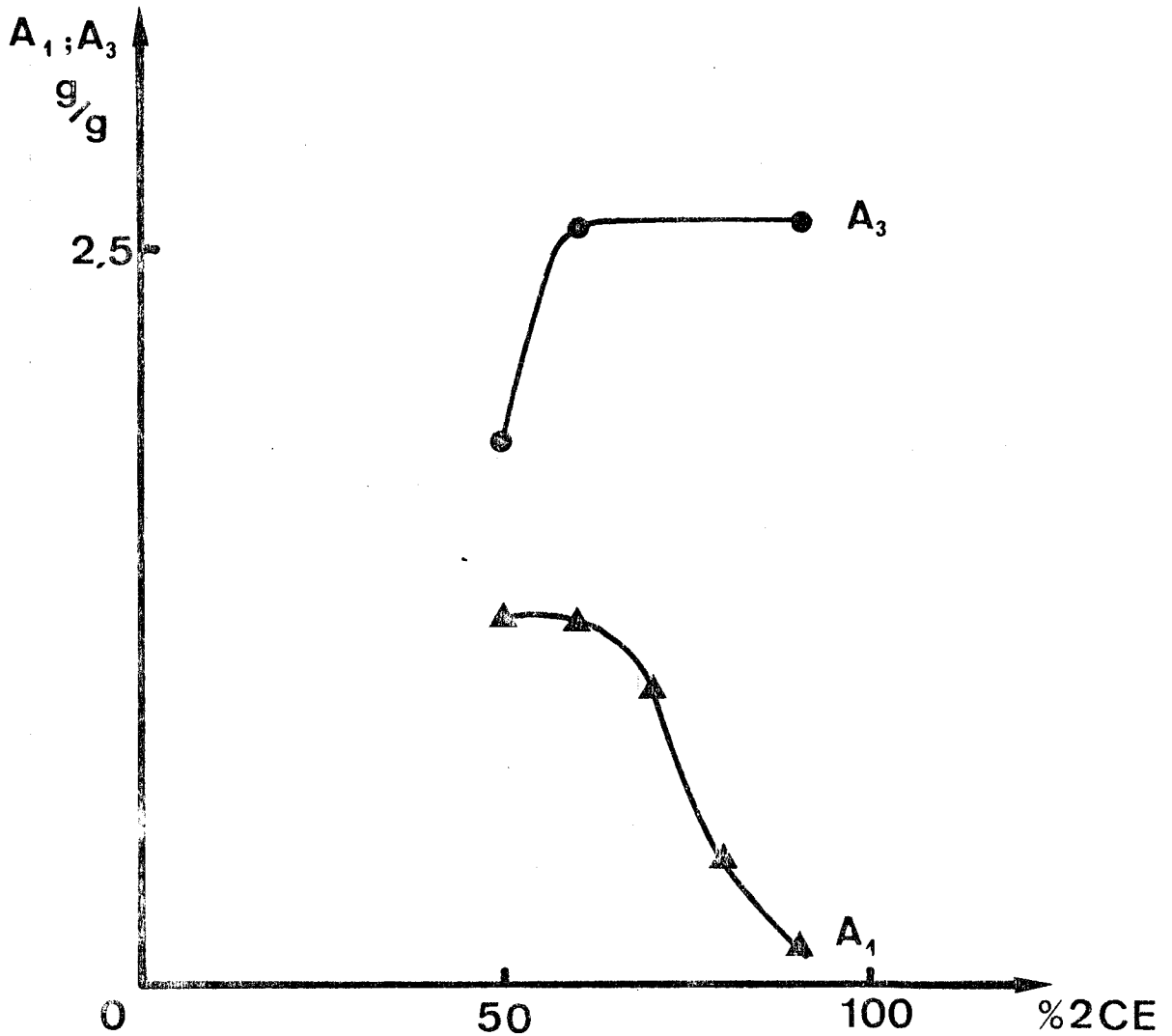


Fig.III.13. : Variation de l'hydratation absolue du PMA isotactique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol avec $A_3 = 2,6 \text{ g/g}$.

III.1.3.3. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur l'acide polyméthacrylique en mélange de solvants permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le comportement de l'acide polyméthacrylique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol , dépend fortement de la tacticité du polymère . Des différences entre le polyméthacrylate de méthyle isotactique et syndiotactique dans des mélanges dioxanne-méthanol ont déjà été constatées par KATIME et STRAZIELLE (43-44) .

- Il existe une relation entre la structure compacte et la solvation préférentielle , surtout dans le cas du PMA syndiotactique . L'hydratation préférentielle observée dans des mélanges riches en eau est due à l'existence de la structure compacte .

- L'existence d'un domaine de solvation préférentielle par le 2-chloroéthanol semble être due à la présence des groupes méthyle . L'acide polyacrylique dans des mélanges eau-dioxanne étant toujours préférentiellement hydraté (45) . La comparaison directe est délicate car il faudrait avant tout classer les solvants organiques par hydrophobie croissante , c'est à dire comparer les pouvoirs de solvation des groupes non polaires .

- Dans le cas du PMA isotactique les résultats expérimentaux de viscosité et d'adsorption préférentielle , c'est à dire une forte décroissance de la viscosité intrinsèque et de l'adsorption préférentielle , sont cohérents avec un modèle de structure compacte inverse dans des mélanges de solvants riches en 2-chloroéthanol.

Cependant il faut noter une différence importante avec le comportement des protéines et notamment de β lacto globuline en mélange eau-2-chloroéthanol (46) . La structure globulaire est stable jusqu'à 15 % de 2-chloroéthanol dans le mélange et dans cette zone aucune hydratation préférentielle n'est observée . Cette différence n'est pas surprenante si on considère que les protéines ne contiennent que 40 % de groupes polaires . Par conséquent , le pouvoir hydrophile globale est inférieur à celui du PMA même en l'absence de toute structure particulière . De plus , bien que la majorité des groupes non polaires se trouve à l'intérieur du globule , certains d'entre eux sont à l'extérieur en contact avec le solvant et participent à la solvation globale . C'est la raison pour laquelle dans le cas de la β lacto globuline la valeur de A_3 est de 0,2 g/g pour la structure compacte alors que dans le cas du PMA A_3 est pratiquement égale à zéro .

III.2. Les copolymères

III.2.1. Introduction

Nous avons synthétisé des copolymères acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle pour obtenir des composés se rapprochant d'avantage des protéines de par la composition en chaînes latérales hydrophiles-hydrophobes et afin de pouvoir comparer la transition globule \rightleftharpoons coil de ces copolymères induite par le 2-chloroéthanol à la dénaturation restructurante des protéines par ce même solvant organique. Cette dénaturation a été étudiée par INOUE et TIMASHEFF ⁽⁴⁶⁾ dans le cas de la β lacto globuline pour laquelle ils ont montré la stabilité de la structure globule jusqu'à 15 % de 2-chloroéthanol avec absence d'hydratation préférentielle dans cette zone. La différence vient du fait que dans l'acide polyméthacrylique, la ségrégation entre groupes polaires et groupes non polaires est très grande; la majorité des groupes polaires étant à l'extérieur. Dans le cas de la β lacto globuline, il n'y a que 40 % de groupes polaires et une part importante de groupes non polaires se plaçant vers l'extérieur de la globule.

L'étude des copolymères acide méthacrylique co-méthacrylate de benzyle nous a paru intéressante pour connaître :

- la variation de la stabilité de la structure compacte lorsqu'on augmente le taux de résidus benzyliques, c'est à dire quand on augmente l'hydrophobie globale du polymère.

- la variation de l'adsorption préférentielle du polymère quand sa composition chimique varie.

III.2.2. Résultats

III.2.2.1. Les copolymères syndiotactiques

Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau III.4' et sur les figures (III.14) et (III.15).

Copo	% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{m_3}$	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{\mu_3}$	\bar{V}_3 ml/g	ρ g/ml	$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ g/g	$[\eta]$ ml/g
S ₁	10	0,236	0,233	0,7964	1,0224	- 0,016	31,
	30	0,186	0,266	0,812	1,0700	0,609	31,0
	40	0,183	0,256	0,8216	1,0910	0,698	42,7
	60	0,152	0,168	0,8297	1,1291	0,253	45,2
	80	0,126	0,121	0,8339	1,1641	- 0,157	36,3
S ₂	10	0,236	0,222	0,7965	1,0223	- 0,076	
	30	0,194	0,232	0,8120	1,0701	0,290	35,5
	40	0,187	0,218	0,8217	1,0909	0,306	41,0
	60	0,160	0,141	0,8296	1,1289	- 0,287	39,4
	80	0,137	0,117	0,8339	1,1640	- 0,683	30,1
S ₃	10	0,293	0,252	0,7965	1,0222	- 0,222	
	30	0,256	0,259	0,812	1,0702	0,026	22,5
	40	0,224	0,241	0,8217	1,0910	0,167	37,5
	60	0,192	0,161	0,8296	1,1292	- 0,487	44,9

Tableau III.4' : Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) syndiotactiques dans des mélanges eau-2 CE à 25°C .



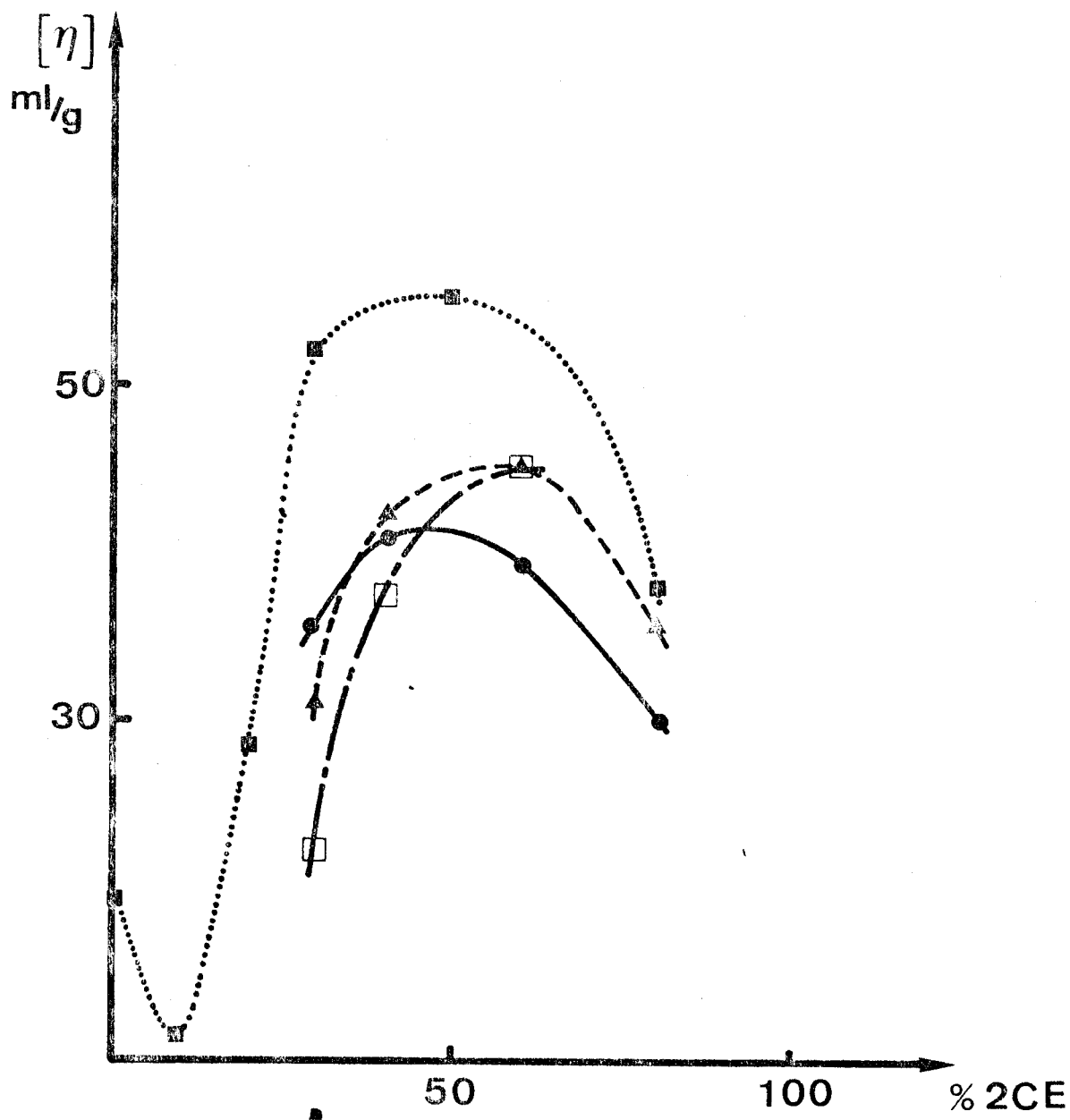


Fig.III.14. : Variation de la viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) syndiotactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C .

■ homopolymère

▲ S₁

● S₂

□ S₃



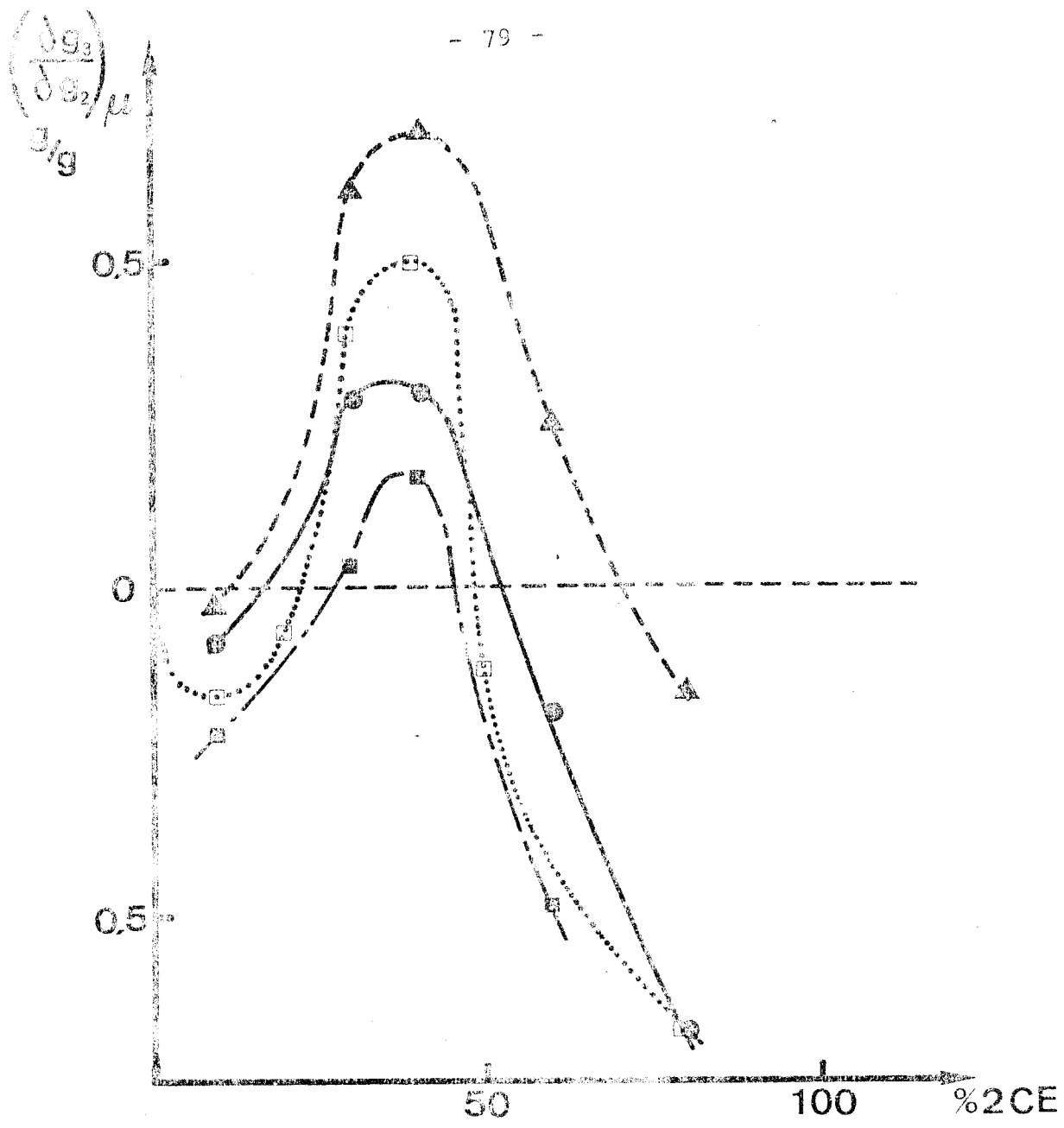


Fig.III.15. : Variation de l'adsorption préférentielle de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) syndiotactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C .

- homopolymère
- S_2
- ▲ S_1
- S_3



Dans la figure III.14., l'allure des courbes, donnant la variation de la viscosité intrinsèque des copolymères syndiotactiques en fonction de la composition en 2-chloroéthanol, semble assez voisine de celle obtenue dans le cas de l'homopolymère. Il faut rappeler que les courbes obtenues sont limitées à la zone 30-80 % de 2-chloroéthanol à cause de l'apparition de mousses dans la solution. De ce fait, la transition globule \rightleftharpoons coil n'est observée que partiellement. Bien que les courbes correspondent à 10,30 % et à 16,1 % de fonctions benzyle se chevauchent, on observe un déplacement des courbes vers les fortes teneurs en 2-chloroéthanol à mesure que le taux en fonction benzyle augmente. Comme l'augmentation de la viscosité intrinsèque est liée à la transition globule \rightleftharpoons coil, cela semble montrer que la présence de groupements benzyle hydrophobes stabilise la structure compacte. Ceci confirme les hypothèses déjà émises à ce sujet ⁽⁶⁾, c'est à dire que la présence des groupes benzyle augmente la force des interactions non ioniques et, par conséquent, stabilise la structure compacte.

La figure III.14. montre également une diminution de la valeur maximale de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ quand on passe de l'homopolymère aux copolymères. Ceci semble indiquer une diminution de la masse moléculaire quand on passe de l'homopolymère aux copolymères. Cette diminution est liée à une dégradation au cours de la synthèse, comme nous l'avons signalé plus haut. Ceci pose le problème de la variation de la solvation préférentielle avec la masse moléculaire. Ce problème a déjà été abordé par DONDOS et BENOIT dans le cas du polystyrène dans des mélanges binaires benzène-méthanol, tétrachlorure de carbone-méthanol, benzène-heptane, dioxanne-méthanol ⁽⁴⁷⁾ ainsi que pour la poly 2 vinyl pyridine dans des mélanges éthanol-cyclohexane ⁽⁴⁸⁾, ainsi que par KATIME et coll dans le cas du système ternaire polybutène 1 isotactique - cyclohexane-alcool propylique ⁽⁴⁹⁾. Malheureusement cette variation n'est pas connue ni pour les homopolymères, ni pour les copolymères. Les trois copolymères semblent cependant avoir des masses assez voisines (environ 70000).

La figure III.15. montre la variation de l'adsorption préférentielle en fonction de la composition en 2-chloroéthanol

pour les différents copolymères . Nous pouvons constater que l'allure des courbes dépend de la teneur en benzyle . Si on fait abstraction de l'homopolymère dont la masse est plus élevée, les courbes sont modifiées de manière monotone .

La figure III.15 montre la variation de la position des points d'inversion de solvatation, ainsi que la variation de la valeur maximale d'adsorption préférentielle . Plusieurs remarques s'imposent :

- la position du maximum de solvatation préférentielle par le 2-chloroéthanol est la même pour l'homopolymère et les copolymères (Fig. III.15) .

- le domaine d'hydratation préférentielle et la valeur de l'hydratation préférentielle à 10 % de 2-chloroéthanol augmentent quand on passe de 10 à 25 % de benzyle . Ceci confirme la stabilité de la structure compacte par la présence des groupements benzyle , puisque l'existence de la zone d'hydratation préférentielle a été attribuée à l'existence de la structure compacte dans le cas des homopolymères en accord avec les résultats obtenus par viscosimétrie . (Fig. III.14) .

- la valeur du taux en 2-chloroéthanol dans le mélange de solvants correspondant au premier point d'inversion de solvatation augmente , tandis que la valeur correspondant au deuxième point d'inversion de la solvatation diminue , lorsque le taux en groupements benzyle croît . Ceci a pour conséquence la diminution du domaine de solvatation préférentielle par le solvant organique .

- la valeur maximale de l'adsorption préférentielle décroît .

Les deux derniers points indiquent une diminution de la solvatation préférentielle du copolymère par le 2-chloroéthanol . Or, nous avons montré que, dans le cas des homopolymères , le 2-chloroéthanol solvate la partie non polaire du polymère, c'est à dire les groupements méthyle . On s'attendait donc à observer une augmentation de l'adsorption préférentielle par le solvant organique lorsque la teneur en groupes non polaires est augmentée . C'est d'ailleurs ce qui a été constaté dans le

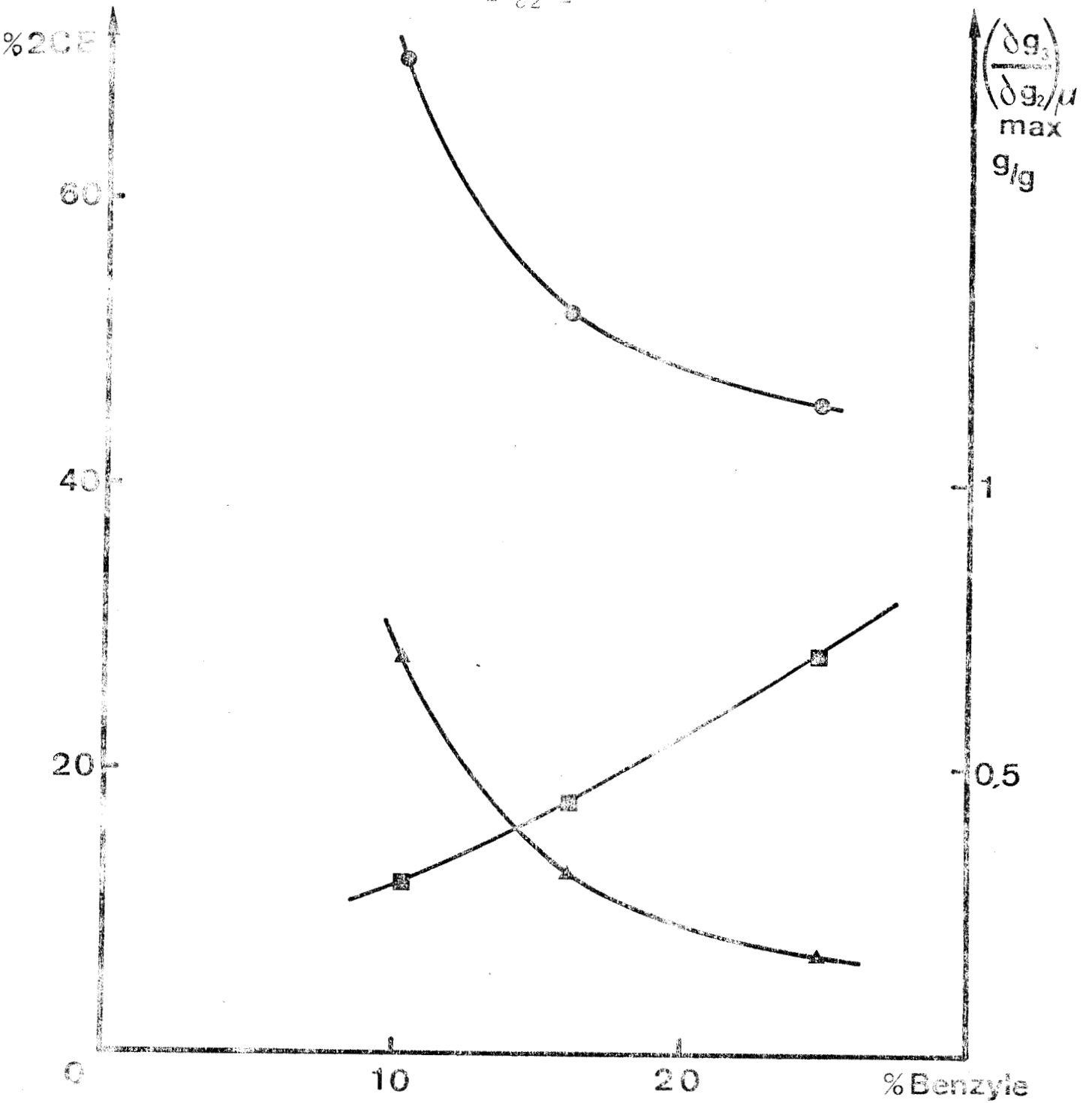


Fig.III.16. : Variation de la position des points d'inversion de solvation préférentielle en fonction du taux en groupements benzyle .

■ 1er point d'inversion ● 2ème point d'inversion
▲ Variation de la valeur maximale de l'adsorption préférentielle en fonction du taux en groupements benzyle .



cas de copolymères $\left[\text{N}^5\text{-}(2\text{-hydroxyéthyl})\text{-L-glutamine} \right]\text{-CO-}$
 $\left(\text{N}^5\text{-benzyl-L-glutamine} \right)$ (50) .

En dehors d'un effet de masse moléculaire éventuel , deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement :

- La conformation des différents copolymères n'est pas identique , c'est à dire que la structure compacte est plus ou moins déployée. (Nous avons vu que la structure compacte est de plus en plus stable vers les pourcentages élevés en 2-chloroéthanol lorsque le taux en benzyle augmente) . Or la solvata-tion par le 2-chloroéthanol est beaucoup plus faible pour la structure compacte que pour la structure déployée . On doit donc , dans cette hypothèse , avoir une solvata-tion globale par le 2-chloroéthanol plus faible pour la teneur en benzyle la plus élevée , c'est à dire pour la structure la moins déployée . Cependant, l'examen des courbes de viscosité (Fig. III.14) montre que dans tous les cas à 40 % de 2-chloroéthanol , la structure est déjà fortement déployée . Cependant, il ne faut pas exclure cette première hypothèse , en effet le passage de la structure compacte à une structure déployée et entièrement solvatée se fait en deux temps (28) . Tout d'abord, la destruction de la structure compacte qui provoque une première augmentation de la viscosité intrinsèque , puis une deuxième étape où la viscosité intrinsèque augmente en raison de la solvata-tion croissante des parties non polaires du polymère , cette deuxième étape débutant un peu avant le déploiement complet de la structure compacte . Or la solvata-tion des groupements méthyle conditionne en grande partie la valeur maximale de l'adsorption préférentielle .

- Dans la seconde hypothèse , nous considèrerons que la diminution de la solvata-tion observée est due à des effets d'encombrement stérique , même quand la structure est déployée . En effet l'augmentation de la teneur en benzyle augmente l'encombrement stérique au niveau de la chaîne principale . L'accès du 2-chloroéthanol aux groupes méthyles doit donc être rendu plus difficile . On peut d'ailleurs penser qu'à teneur en benzyle égale , cet effet stérique doit être accentué par la configura-tion syndiotactique du polymère . Cependant, cette hypothèse

suppose implicitement que la solvatation propre du groupe benzyle par le solvant organique est faible ou négligeable devant celle du groupe méthyle pour que l'on puisse observer une diminution globale de la solvatation . Ce n'est pas ce qu'à observer FEYEREISEN ⁽⁵⁰⁾ dans le cas $[(N^5-(2\text{-hydroxyéthyl})-2\text{-glutamine})\text{-CO}\text{-}(N^5\text{-benzyl-L-glutamine})]$ pour laquelle la valeur maximale de A_3 est une fonction linéaire de la composition du copolymère ce qui a permis d'évaluer que la valeur de A_3 du résidu $(N^5\text{-benzyl-L-glutamine})$ est dix fois supérieure à celle du résidu $N^5\text{-(2-hydroxyéthyl)-L-glutamine}$ ce qui a permis à l'auteur de suggérer l'existence d'interactions hydrophobes spécifiques entre le 2-chloroéthanol et le résidu $(N^5\text{-benzyl-L-glutamine})$.

La première de ces hypothèses semble préférable, car on peut penser que, d'après les résultats de FEYEREISEN, il y a au contraire une forte interaction benzyle-2-chloroéthanol et que cette interaction ne peut pas, en fait, se produire à cause de la grande compacité de la structure aux faibles taux en 2-chloroéthanol , d'où la faible solvatation préférentielle .

III.2.2.2. Les copolymères isotactiques

Le tableau III.5., ainsi que les figures III.17 et III.18 , nous rendent compte des résultats de cette étude .

La zone d'étude est limitée en taux de 2-chloro-éthanol à cause de la solubilité des copolymères . Le nombre de copolymères étudiés est également restreint pour les mêmes raisons .

L'allure générale des courbes de viscosité et d'adsorption préférentielle en fonction de la composition en 2-chloroéthanol est conservée .

La figure III.17 nous montre qu'ici encore il faudrait pouvoir tenir compte des effets de masse .

La figure III.18 montre que la zone d'hydratation semble s'agrandir quand le taux en groupement benzyle croît .

Copo	% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{m_3}$	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{\mu_3}$	\bar{v}_3 ml/g	ρ g/ml	$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})$ g/g	$[\eta]$ ml/g
I ₁	50	0,192	0,202	0,8270	1,1101	0,122	32,0
	60	0,185	0,186	0,8296	1,1287	0,019	38,9
	70	0,177	0,081	0,8323	1,1460	- 2,068	33,6
I ₂	50	0,192	0,277	0,8269	1,1099	1,029	75,5
	60	0,188	0,199	0,8296	1,1287	0,166	84,6
	70	0,173	0,021	0,8323	1,1464	- 3,311	78,2
	80	0,137	0,150	0,8339	1,1637	0,411	49,5

Tableau III.5. : Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) isotactiques dans des mélanges eau-2 CE à 25°C .



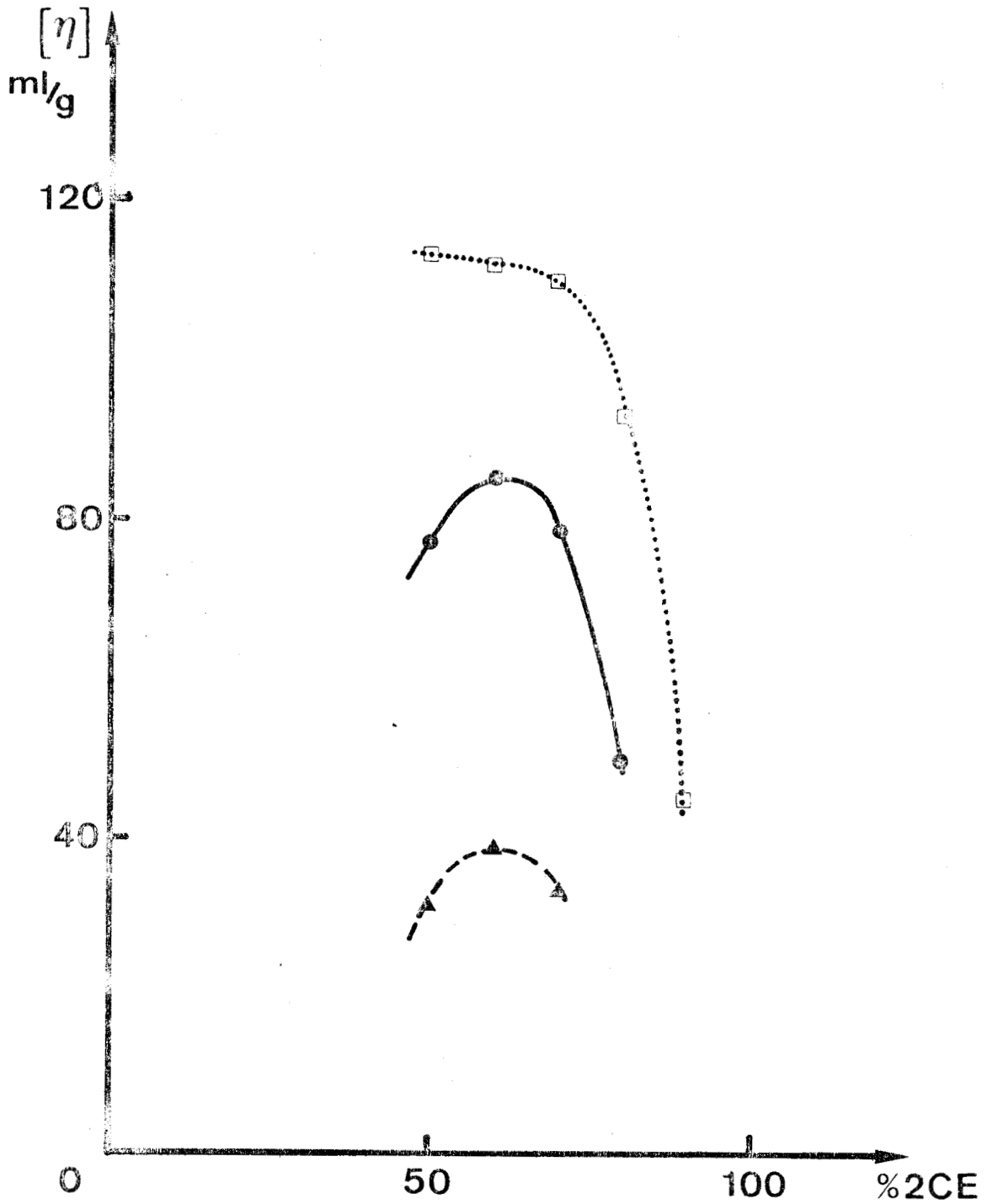


Fig.III.17. : Variation de la viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) isotactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C.

□ homopolymère

▲ I₁

● I₂



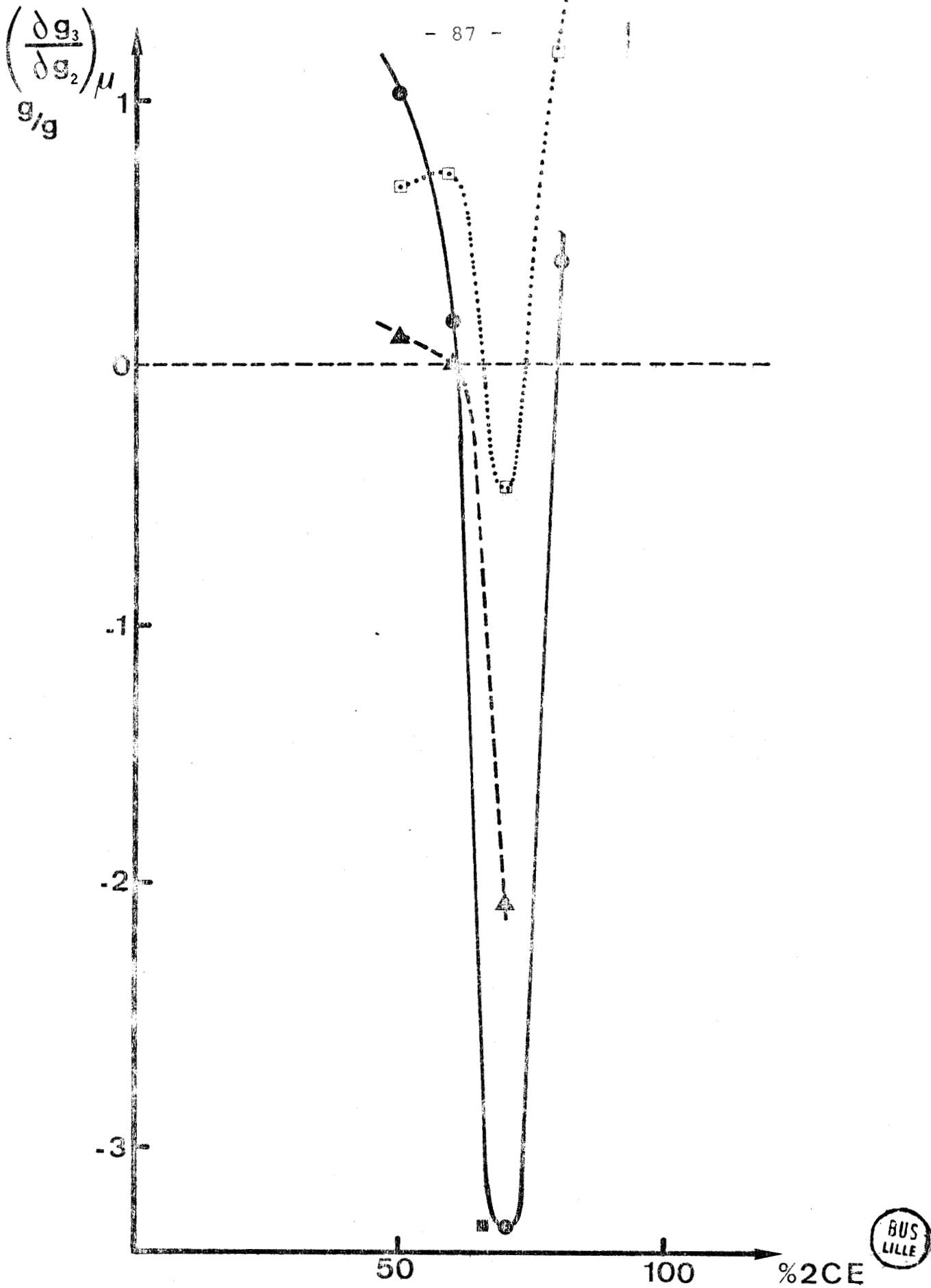


Fig.III.18. : Variation de l'adsorption préférentielle de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyne) isotactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C. \square homopolymère \blacktriangle I₁ \bullet I₂

Il faut remarquer que nous avons fait les mêmes constatations pour les copolymères syndiotactiques . De plus , si le dernier domaine de solvation préférentielle par le 2-chloroéthanol semble diminuer , cela permettrait de supposer la diminution de la stabilité de la structure compacte inverse dont nous avons suggéré l'existence dans la première partie . Or , si cette structure dans laquelle les groupes hydrophiles sont à l'intérieur , est maintenue par des liaisons hydrogène intramoléculaires , sa stabilité doit diminuer si une partie des groupes carboxyliques , qui participent à ces liaisons hydrogène , sont remplacés par des groupes hydrophobes .

Il faut cependant remarquer que les résultats obtenus dans le cas des copolymères isotactiques sont trop fragmentaires pour en tirer des conclusions solides .

III.2.2.3. Les copolymères atactiques

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau III.6 et les figures III.19 et III.20 .

Nous pouvons remarquer (figure III.19) que les courbes , représentant la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la composition en 2-chloroéthanol , sont déplacées vers des valeurs plus importantes du taux de chloroéthanol . Ce comportement indique donc une stabilité de la structure compacte qui croît avec le taux en résidu méthacrylate de benzyle (comme pour les copolymères syndiotactiques) .

La figure III.20 nous montre que l'allure des courbes , donnant la variation de l'adsorption préférentielle en fonction de la composition en 2-chloroéthanol , est conservée . Cependant , l'interprétation est très complexe car les courbes se chevauchent . Ceci n'est pas très étonnant car le comportement des copolymères atactiques est fonction de celui des copolymères isotactiques et syndiotactiques , qui sont très différents .

L'interprétation des résultats obtenus dans le cas des copolymères atactiques , sera possible quand le comportement

Copo	% 2CE	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{m_3}$	$(\frac{\partial \rho}{\partial c_2})_{\mu_3}$	\bar{v}_3 ml/g	ρ g/ml	$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})_{g/g}$	$[\eta]$ ml/g
A ₁	30	0,196	0,251	0,812	1,0702	0,423	33,9
	40	0,198	0,252	0,8217	1,0908	0,518	41,3
	50	0,190	0,208	0,8270	1,1104	0,217	
	60	0,173	0,169	0,8295	1,1288	- 0,069	45,0
	70	0,166	0,124	0,8324	1,1470	- 0,935	42,5
	80	0,153	0,138	0,8339	1,1634	- 0,4940	40,6
A ₂	30	0,226	0,240	0,8120	1,0699	0,109	26,4
	40	0,211	0,190	0,8216	1,0906	- 0,194	36,7
	50	0,194	0,157	0,8270	1,1103	- 0,456	41,6
	60	0,195	0,119	0,8296	1,1282	- 1,191	43,1
	70	0,175	0,146	0,8322	1,1461	- 0,636	41,0
A ₃	60	0,120	0,172	0,8295	1,1287	0,813	34,8
	70	0,109	0,115	0,8322	1,1463	0,115	38,9
	80	0,098	0,083	0,8339	1,1637	- 0,492	38,4
	90	0,086	0,094	0,8343	1,1803	0,481	35,3

Tableau III.6. : Adsorption préférentielle et viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) actactiques dans des mélanges eau-2 CE à 25°C .



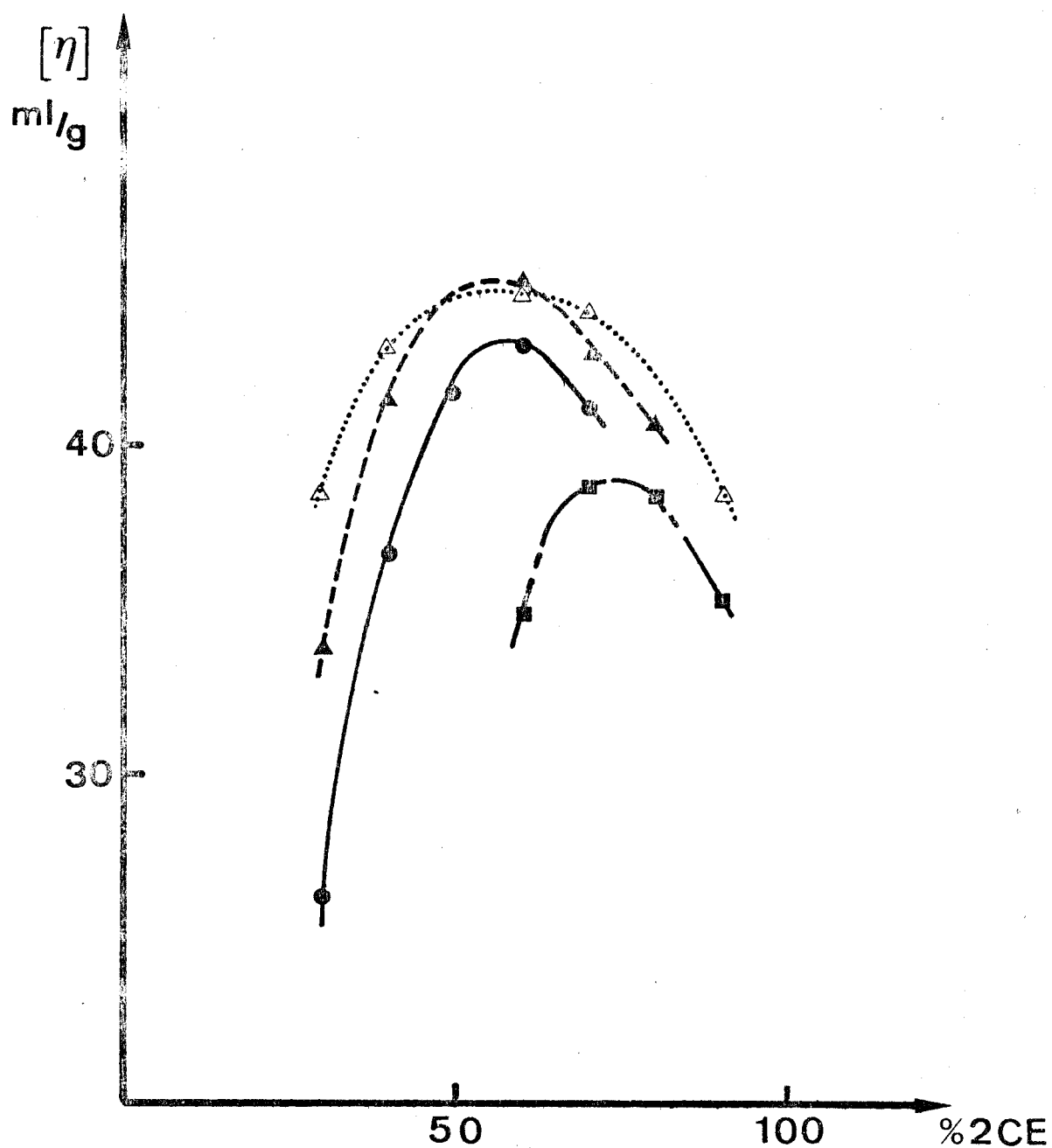


Fig.III.19. : Variation de la viscosité intrinsèque de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) atactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C.

Δ homopolymère

▲ A₁ copo A₁

● A₂ copo A₂

■ A₃ copo A₃



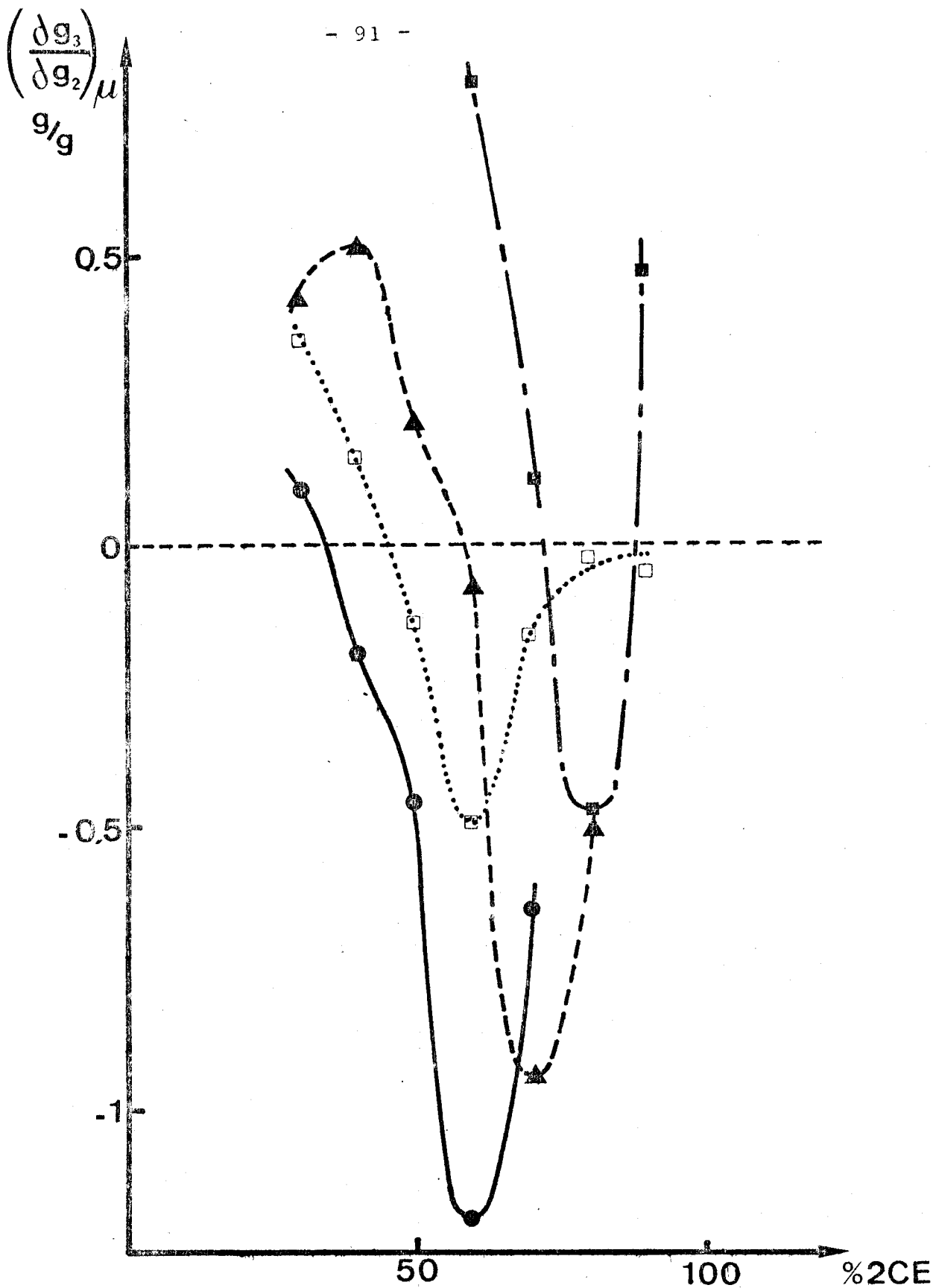


Fig.III.20. : Variation de l'adsorption préférentielle de copolymères (acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) atactiques en fonction de la composition en 2CE à 25°C.

□ homopolymère

● A₂

▲ A₁

■ A₃



des copolymères syndiotactiques et isotactiques sera connu plus précisément .

III.2.2.4. Conclusion

De l'étude physicochimique des copolymères , nous avons montré que l'interprétation des différents phénomènes est complexe . Il faut noter que les restrictions à l'interprétation sont dues , en particulier , à l'influence de la masse moléculaire , c'est à dire à la dégradation éventuelle des copolymères au cours de la synthèse ainsi qu'à des questions de solubilité . Cependant , dans le cas des polymères syndiotactiques nous avons émis deux hypothèses : la première , dans laquelle nous avançons le fait que la structure compacte est plus ou moins compacte , tout comme une chaîne peut être plus ou moins déployée à cause des interactions (effets de bon solvant , effet de polyélectrolyte , etc...) d'un polymère à un autre . C'est à dire que celui comportant le taux en groupements benzyle le plus élevé a la structure la plus compacte , donc la solvation globale par le 2-chloroéthanol dans le cas de ce copolymère sera la plus faible . Ceci ne concorde pas avec les résultats obtenus par viscosimétrie .

Dans la seconde hypothèse , nous avons considéré que les effets d'encombrements stériques au niveau de la chaîne principale entraîne une diminution de la solvation préférentielle .

1. M. NAGASAWA , T. MURASE , K.KONDO
J. Phys. Chem. 69, 4005, (1965)
2. J. SEMEN
Master Thesis , Case Western Reserve University Cleveland
OHIO , USA (1969)
3. J.B. LANDO , J. SEMEN
J. Macromol. Sci. B 7, 297, (1973)
4. J.B. LANDO , J.L. KOENIG , J. SEMEN
J. Macromol. Sci. B 7, 319, (1973)
5. A. SILBERBERG , J. ELIASSAF , A. KATCHALSKY
J. Polym. Sci. 23, 259 , (1957)
6. M. MANDEL , M.G. STADHOUDER
Makromol. Chem. 80, 141, (1964)
7. J.C. LEYTE , M. MANDEL
J. Polym. Sci. A 2, 1879, (1964)
8. O. SCHAFER , H. SCHONERT
Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 73, 4005, (1965)
9. G. BARONE , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO
Ric. Sci. 35, 393, (1965)
10. G. BARONE , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO , V. VITAGLIANO
Ric. Sci. 35, 1069, (1965)
11. J.J. O'NEILL , E.M. LOEBL , A.Y. KANDANIAN , H. MORAWETZ
J. Polym. Sci. 3, 4201, (1965)
12. G. BARONE , V. CRESCENZI , B. PISPISA , F. QUADRIFOGLIO
J. Macromol. Chem. 1, 761, (1966)
13. G. BARONE , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO , V. VITAGLIANO
Ric. Sci. 36, 477, (1966)
14. J.C. LEYTE
J. Polym. Sci. B 4, 245, (1966)
15. A.M. LIQUORI , G. BARONE , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO ,
V. VITAGLIANO
J. Macromol. Chem. 1, 291, (1966)

16. L. COSTANTINO , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO , V. VITAGLIANO
J. Polym. Sci. A2 5, 771, (1967)
17. M. MANDEL , J.C. LEYTE , M.G. STADHOUDER
J. Phys. Chem. 71, 603, (1967)
18. G. BARONE , V. CRESCENZI , A.M. LIQUORI , F. QUADRIFOGLIO
J. Phys. Chem. 71, 2341, (1967)
19. V. CRESCENZI
Adv. Polym. Sci. 5, 358, (1968)
20. T.V. NEKRASOVA , A.B. GABRIELIAN , O.B. PTITSYN
Vysokomol. Soed 10, 297, (1968)
Polym. Sci. USSR 10, 348, (1968)
21. V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO , F. DELBEN
J. Polym. Sci. A2 10, 357, (1972)
22. H. BITTNER , H. SCHONERT
Koll. Z. U.Z. Polym. 255, 313, (1977)
23. T.M. BIRSHTAIN , Y.V. ANUFRIEVA , T.N. NEKRASOVA ,
O.B. PTITSYN , T.V. SHEVELEVA
Vysokomol. Soed 7, 372, (1965)
Polym. Sci. USSR 7, 312, (1965)
24. E.V. ANUFRIEVA , T.M. BIRSHTAIN , T.N. NEKRASOVA ,
O.B. PTITSYN , T.V. SHEVELEVA
J. Polym. Sci. C 16, 3519, (1968)
25. H. INOUE , S.N. TIMASHEFF
J. Am. Chem. Soc. 90, 1890, (1968)
26. G. BARONE , V. CRESCENZI , F. QUADRIFOGLIO
Ric. Sci. 8, 1069, (1965)
27. T.N. NEKRASOVA , E. CHURYLO
Vysokomol. Soed A 11, 1103, (1969)
Polym. Sci. USSR 11, 1249, (1969)
28. E.V. ANUFRIEVA , T.M. BIRSHTAIN , T.N. NEKRASOVA ,
O.B. PTITSYN , T.V. SHEVELEVA
J. Polym. Sci. C 16, 3519, (1968)

29. Z. TUZAR , P. KRATOCHVIL
Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 3358, (1967)
30. Z. TUZAR , M. BOHDANECKY
Coll. Czech. Chem. Comm. 34, 289, (1969)
31. E.V. FRISMAN , M.A. SIBILEVA , Nguen TKHI KIM NGAN ,
T.N. NEKRASOVA
Vysokomol. Soed A 10, 1834, (1968)
Polym. Sci. USSR 10, 2125, (1968)
32. H. INOUE , S.N. TIMASHEFF
J. Am. Chem. Soc. 90, 1890, (1968)
33. S.N. TIMASHEFF , H. INOUE
Biochemistry 7, 2501 , (1968)
34. H. INOUE , S.N. TIMASHEFF
Accts. Chem. Res. 3, 62, (1970)
35. H. INOUE , S.N. TIMASHEFF
Biopolymers 11, 737, (1972)
36. M. MORCELLET , C. LOUCHEUX
Polymer 16, 401, (1975)
37. B. KATCHMAN , A.D. Mac LAREN
J. Am. Chem. Soc. 73, 2124, (1951)
38. O.L. SPONSLER , J.D. BATH , J.W. ELLIS
J. Phys. Chem. 44, 996, (1940)
39. A.G. PAZINSKII
Z.H. Fiz. Khim. 20, 981, (1946)
40. A.G. PAZINSKII
Koll. ZH. 8, 53, (1946)
41. I.D. KUNTZ
J. Am. Chem. Soc. 93, 514, (1971)
42. G. INZELT , P. GROF
Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 93, 117, (1977)
43. I. KATIME , C. STRAZIELLE
C. R. Acad. Sci. PARIS C 278, 1081, (1974)
44. I. KATIME , C. STRAZIELLE
Makromol. Chem. 178, 2295, (1977)

45. M. MORCELLET , C. LOUCHEUX
Makromol. Chem. (sous presse)
46. H. INOUE , S. TIMASHEFF
J. Am. Chem. Soc. 90, 1890, (1968)
47. A. DONDOS , H. BENOIT
Makromol. Chem. 133, 119, (1970)
48. A. DONDOS , H. BENOIT
J. Polym. Sci. A2 14, 309, (1976)
49. I. KATINE , P. GARRO , J.M. TEIJON
Europ. Polym. J. 11, 881, (1975)
50. C. FEYEREISEN
Thèse de 3ème cycle LILLE (1978)

CONCLUSION GENERALE

Nous avons préparé les différents acides polyméthacryliques stéréoréguliers afin d'étudier l'influence de la tacticité sur l'adsorption préférentielle dans des mélanges eau-solvant organique . Puis nous avons voulu étudier la variation des propriétés de ces acides en fonction de l'hydrophobie . Pour cela nous avons synthétisé à partir des homopolymères , les copolymères poly (méthacrylique acide)-CO-(méthacrylate de benzyle) afin de conservé la tacticité et en faisant varier le taux en méthacrylate de benzyle .

Dans un premier temps nous avons montré que le comportement de l'acide polyméthacrylique dans des mélanges eau-2-chloroéthanol dépend fortement de la tacticité du polymère . Nous avons montré également que l'existence d'une structure compacte influe sur la solvatation préférentielle et provoque l'hydratation préférentielle dans des milieux riches en eau, surtout dans le cas de l'acide polyméthacrylique syndiotactique . La comparaison avec l'acide polyacrylique dans des mélanges eau-dioxanne a permis d'expliquer la présence de zones de solvatation préférentielle par le 2-chloroéthanol par la présence des groupes méthyle . Dans le cas de l'acide polyméthacrylique isotactique , nous avons suggéré l'existence d'une structure compacte inverse de la structure compacte existant dans l'eau pure .

L'étude des propriétés des copolymères n'a pas donné les résultats escomptés . En effet le domaine d'étude a été limité par des effets de << savon >> dans le cas des copolymères syndiotactiques et par l'insolubilité dans les mélanges étudiés des copolymères isotactiques. De plus l'observation de la variation du maximum de viscosité a conduit à interpréter ce phénomène comme étant dû à une dégradation du polymère , au cours de la synthèse , donc à une diminution de la masse moléculaire . La valeur de l'adsorption préférentielle étant fonction de la masse moléculaire nous avons apporté des arguments hypothétiques concernant le comportement des copolymères syndiotactiques . Néanmoins les résultats de l'étude des copolymères atactiques semblent montrer que la structure compacte se

stabilise quand le taux en groupements benzyle augmente .

Une étude plus fine de la transition conformationnelle structure compacte \rightleftharpoons structure déployée , aurait pu être menée à bien par la technique de la fluorescence ,

