

50376  
1982  
203

N° d'ordre : 1014

50376  
1982  
203

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR TROISIEME CYCLE**

par

Michel APOSTOLOPOULOS



**ETUDE EN SOLUTION D'UNE SERIE DE COPOLYMERES  
AMPHIPATHIQUES :  
LES POLY(ACIDE MALEIQUE-ALT-ALKYLVINYLETERS)**

Soutenue le 16 décembre 1982 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M.	J. LHOMME	Président
M.	C. LOUCHEUX	Rapporteur
Mme	J. FRANCOIS	Examineurs
M.	M. MORCELLET	

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCO Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre



Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme NGUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	— Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POYV Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIVA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

A Anastassia, ma compagne

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de mon affection

A la nécessité dans la nature

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur Claude LOUCHEUX. Je tiens à remercier très vivement Monsieur Claude LOUCHEUX qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et de permettre de développer ce travail, pour la confiance qu'il m'a témoignée et à lui exprimer mes sentiments les plus dévoués et respectueux.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur Jean LHOMME, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je suis également heureux de remercier Madame Jeanne FRANCOIS, Chargée de recherches au Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg, qui a bien voulu examiner cette thèse et faire partie de ce Jury.

J'adresse les remerciements les plus profonds à Monsieur Michel MORCELLET, Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille pour les nombreuses discussions et ses encouragements lors de la réalisation de ce travail.

Je suis heureux d'associer en une même pensée mes camarades de laboratoire qui ont créé une atmosphère agréable et chaleureuse et tout particulièrement Madame Joëlle MORCELLET pour m'avoir initié à la synthèse des macromolécules.

Je remercie, enfin, tout particulièrement, Mademoiselle Annie OLIVIER qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce mémoire pour perfectionner son aspect esthétique, Mesdames Lucienne SAINLEGER et Gabrielle THOMAS qui se sont chargées de son impression ainsi que Monsieur Pierre LECLERCQ pour son aide technique.

	Page
INTRODUCTION	1
I - PREPARATION ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES	13
Introduction	15
1. Synthèse des copolymères alternés anhydride maléique-alkylvinyléther (éthyl-, n.butyl, n.hexyl-)	17
2. Hydrolyse des copolymères alternés acide maléique-alkylvinyléther (éthyl-, n.butyl-, n.hexyl-)	21
3. Caractérisation des copolymères acide maléique-alkylvinyléther	23
3.1. Dosage	23
3.2. Spectroscopie infra-rouge (I.R.)	24
3.3. Viscosimétrie	26
3.4. Conclusion	27
II - COMPORTEMENT CONFORMATIONNEL DES COPOLYMERES MA/EVE ET MA/BVE SOUS FORME ACIDE. EFFET DE L'IONISATION ET DE L'ADDITION D'UN SOLVANT ORGANIQUE	31
Introduction	33
1. Etude potentiométrique	35
2. Etude viscosimétrique	45
3. Solubilisation d'un composé non polaire dans des solutions aqueuses de MA/EVE et de MA/BVE	57
III - INTERACTION ENTRE POLYMERE ET SOLVANT MIXTE EAU/2-CHLOROETHANOL :	61
L'interaction hydrophobe	63
1. Méthodes physicochimiques permettant la mesure de la solvatation préférentielle	71
a. La diffusion de la lumière (D.D.L.)	72
b. Les équilibres de dialyse	75
b.1. La réfractométrie différentielle	
b.2. Les mesures des incréments de densité	

c. L'ultracentrifugation	76
d. Méthodes spectroscopiques	77
d.1. Spectroscopie infra rouge (I.R.)	
d.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	
d.3. Spectroscopie d'inhibition de fluorescence	
e. La chromatographie par perméation de gel (G.P.C.)	78
2. Solvatation préférentielle obtenue par des mesures d'incréments de densité	81
2.1. Définitions	81
2.2. Théorie	83
2.3. Mode opératoire	88
3. Détermination de la solvatation absolue	93
4. Relation entre solvatation préférentielle, solvatation absolue, viscosité et changement de conformation	97
4.1. Solvatation préférentielle et viscosité réduite de MA/BVE et MA/EVE sous forme acide (f.a.)	97
4.2. Solvatation préférentielle et viscosité réduite de MA/EVE, MA/BVE et MA/HVE sous forme ionisée (f.i.)	103
4.3. Solvatation absolue des copolymères	114
4.3.1. Copolymères sous forme non ionisée	115
4.3.2. Copolymères sous forme ionisée	120
CONCLUSION	129

## G L O S S A I R E

MA <sub>n</sub> /RVE	copolymères anhydride maléique alkylvinyléthers
MA/RVE	copolymères acide maléique alkylvinyléthers
MA/EVE	copolymère acide maléique éthylvinyléther
MA/n.BVE	copolymère acide maléique n-Butylvinyléther
MA/n.HVE	copolymère acide maléique n-hexylvinyléther
A.I.B.N.	azo(bis)isobutyronitrile
2-CE	2-chloroéthanol
$\eta_{sp}/C$	viscosité réduite (100 cm <sup>3</sup> /g)
$(\frac{\partial \rho}{\partial C_2})$	incrément de densité
$(\frac{\partial g_3}{\partial g_2})_{\mu_1 \mu_3}$	coefficient de solvation préférentielle
A <sub>1</sub>	solvatation absolue par l'eau ou hydratation absolue
A <sub>3</sub>	solvatation absolue par le solvant organique
$\bar{v}$	volume spécifique partiel
$\epsilon$	constante diélectrique
C <sub>p</sub>	concentration totale en motif de répétition (mole/lit)

La conformation, adoptée par une macromolécule en solution, dépend des interactions intramoléculaires et de ses interactions spécifiques avec le solvant. L'affinité physicochimique des groupes polaires et non polaires entre eux et avec le solvant impose une conformation, la plus favorable et thermodynamiquement probable.

Dans le cas des macromolécules ionisables, des causes d'origine électrostatique, au cours de leur ionisation, sont susceptibles de provoquer des modifications de la conformation \* par l'effet de forces de nature électrostatique.

Un autre facteur qui peut modifier la conformation d'une macromolécule dans un solvant est la température, étant donné que les interactions spécifiques polymère-polymère ou polymère-solvant sont perturbées. Par conséquent un certain changement de conformation accompagne la variation de la température.

Par suite, un changement de conformation peut résulter d'une variation du degré d'ionisation des polymères portant des groupes ionisables, d'une variation de la nature du solvant et d'une variation de la température de la solution.

Il est bien connu que, dans le cas de certaines protéines dans l'eau, l'addition d'un solvant organique miscible à l'eau, provoque la dénaturation de leur structure globulaire native <sup>1-3</sup>; des études analogues ont été faites sur des homopolypeptides et des polyélectrolytes de synthèse, comme modèles simplifiés des protéines. Cette stabilisation de la structuration globulaire dans l'eau a été attribuée à l'existence de liaisons hydrogène, de liaisons par pontage disulfuré et il a été également signalé l'effet important des interactions entre groupements non polaires; leur contribution à la stabilisation d'une conformation repliée a été citée en termes de changement des fonctions thermodynamiques, telles que l'entropie, l'enthalpie et l'énergie libre <sup>4-7</sup>.

---

\* terme statistique



Dans le cas des homopolypeptides portant des groupes latéraux ionisables, tels que le poly- $\alpha$ -acide-L-glutamique (PLGA), qui subit une transition conformationnelle hélice  $\rightarrow$  chaîne désordonnée<sup>8-10</sup> lors de son ionisation, des études de solvatation préférentielle dans des mélanges eau/dioxanne ont montré qu'une transition conformationnelle a lieu, gouvernée, d'une part par des interactions à "longue distance" d'origine électrostatique et, d'autre part par des interactions à "courte distance" de liaisons hydrogène, au niveau du groupe peptidique. Ces interactions sont modifiées en fonction de la composition du mélange eau/dioxanne<sup>11,12</sup>.

Des dérivés du PLGA du type poly[N<sup>5</sup>-(3-hydroxyalkyl)-L-glutamine]<sup>13,14</sup> modifiés au niveau de la chaîne latérale en accroissant leur hydrophobie, ont été aussi étudiés dans le système eau/dioxanne<sup>15</sup> (R = propyl). Leur solvatation préférentielle a été également étudiée dans des mélanges eau/2-chloroéthanol à composition variable<sup>16</sup>. La contribution de telles études sur des systèmes simples, homopolypeptides ou copolypeptides en solvant mixte, a élucidé le problème de la stabilisation de leurs structures hélicoïdales par l'effet d'interactions entre groupements non-polaires; il y a un renforcement de leur hélicité dans l'eau à mesure que les chaînes latérales ont un caractère plus apolaire, autrement dit, dans le cas des polyhydroxyalkylglutamines, lorsque le nombre des méthylènes dans la chaîne latérale est plus élevé.

Dans le cas de l'acide polyméthacrylique, PMA, on a observé qu'il adopte en milieu aqueux une structure compacte et qu'il subit une transition conformationnelle, suivie par potentiométrie et par viscosimétrie, au cours de son ionisation<sup>17-21</sup>.

Plus récemment, des études du comportement viscosimétrique et de la solvatation préférentielle du PMA et de ses copolymères avec le méthacrylate de benzyle dans des mélanges eau/2-chloroéthanol<sup>22,23</sup> ont apporté des éléments de comparaison intéressants avec des systèmes polypeptidiques dans le sens de l'interprétation de la formation des micelles et des structures hélicoïdales, de leur destruction et de la transition conformationnelle, qui en résulte<sup>23-25</sup>.

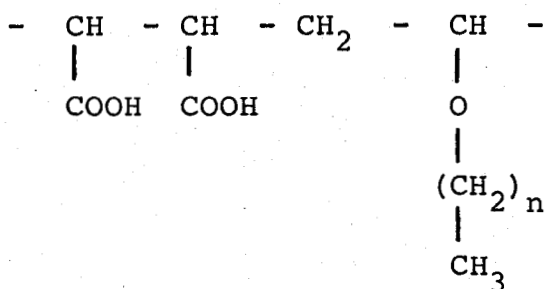
Ainsi, de tels rapprochements entre des systèmes macromoléculaires peptidiques et non peptidiques, ont eu comme but d'expliquer, d'une part, l'origine de la stabilisation des structures compactes et, d'autre part, l'influence d'un certain nombre de facteurs sur le changement de conformation entre structures compactes, hélicoïdales et conformations désordonnées.

Nous citons ensuite, quelques exemples de copolymères-polyélectrolytes dont les états compacts existant en solution aqueuse ont été attribués à des interactions non-polaires agissant au niveau des chaînes latérales, responsables de la stabilisation de ces structures repliées par exemple :

Les copolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle<sup>26a,b</sup>, acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle<sup>16,27</sup>, et acide méthacrylique/styrène<sup>28</sup>. Le comportement conformationnel des copolymères acide maléique - styrène a été aussi étudié par titrations potentiométriques<sup>29-37</sup>, spectrophotométriques, viscosimétriques<sup>35,36</sup> et par mesures calorimétriques<sup>30b,31</sup>. Un traitement théorique concernant la titration potentiométrique des copolymères de l'acide maléique a été fait<sup>38</sup> et récemment une autre étude sur les copolymères acide maléique/cyclopentène<sup>39</sup> a été publiée.

Quant aux copolymères alternés de l'acide maléique avec les alkylvinyléthers<sup>40-45</sup>, ils ont été étudiés en ce qui concerne leur comportement conformationnel, par des méthodes de titration potentiométrique, spectrophotométrique, par des mesures calorimétriques ainsi que par des méthodes liées à l'activité optique.

Pour notre part, nous avons étudié la série homologue de copolymères alternés de l'acide maléique avec l'éthylvinyl-éther, MA/EVE, avec le n-Butylvinyléther, MA/BVE et l'hexylvinyl-éther, MA/HVE. Ces trois polyélectrolytes présentent une hydrophobie variable qui est liée à la longueur de la chaîne paraffinique :



où n prend les valeurs de 1, 3, 5 pour le MA/EVE, le MA/BVE et le MA/HVE, respectivement.

L'existence éventuelle d'une structure compacte dans l'eau, aussi bien que leur comportement conformationnel a été confirmé par titrations potentiométriques <sup>40-42,44,45</sup> et viscosimétriques <sup>41,42,45</sup>, en fonction du degré d'ionisation. L'influence des sites hydrophobes sur la solubilisation de composés non polaires a été aussi étudiée <sup>42,45</sup>.

Dans le présent travail, le centre de notre intérêt se limite à la mise en évidence et l'étude d'un éventuel changement de conformation provoqué par le changement de la nature du milieu solvatant. Le but de ce travail était de mettre en corrélation le comportement hydrodynamique et la solvation de ces copolymères à groupements polaires et non polaires. La "balance" hydrophile-hydrophobe se déplace en faveur du caractère hydrophobe, lorsque la longueur des chaînes latérales non polaires augmente.

Des études de solvation préférentielle en solvant binaire eau/2-chloroéthanol, faites sur des systèmes protéiniques <sup>1-3</sup> et polypeptidiques <sup>11,15</sup> ont manifesté de façon générale que les interactions polymère-solvant dépendent de la nature du solvant organique, de son pouvoir de créer des liaisons hydrogène avec le groupement peptidique et de sa capacité de formation des complexes avec l'eau; donc la solvation préférentielle est influencée par des complexes, éventuellement formés avec l'eau. Ainsi, pour étudier ce phénomène avons-nous choisi le 2-chloroéthanol comme deuxième composant du solvant mixte; ce solvant présente des propriétés convenables et notre

choix a été basé sur le fait qu'il est capable de provoquer la dénaturation des structures natives des protéines globulaires<sup>1-3</sup> et également des transitions chaîne-hélice chez les polypeptides de synthèse<sup>24</sup>. Ceci pourrait permettre des comparaisons et des rapprochements avec nos polyélectrolytes, en ce qui concerne l'effet hydrophobe et les transitions de conformation, qui résultent de telles interactions polymère-solvant, ayant comme modèle de référence l'acide polyméthacrylique, dont la solvatation préférentielle et absolue a été déjà étudiée dans le même solvant mixte<sup>22</sup>.



- 1 H. INOUE and S.N. TIMASHEFF  
J. Am. Chem. Soc. 90, 1890 (1968).
- 2 S.N. TIMASHEFF, H. INOUE  
Biochemistry 7, 2501 (1968).
- 3 S.N. TIMASHEFF  
Ac. Chem. Res. 3, 62 (1969).
- 4 W. KAUZMANN  
Adv. Prot. Chem. 15, 1 (1959).
- 5 H.A. SHERAGA  
"The Proteins" H. Neurath Ed. Ac. Pres., ch. 6 pp. 477-594  
(1963).
- 6 H.A. SHERAGA, G. NEMETHY and I.Z. STEINBERG  
J. Biol. Chem. 237, 2506 (1962).
- 7 G. NEMETHY and H.A. SHERAGA  
J. Phys. Chem. 66, 1772 (1962).
- 8 G.D. FASMAN  
"Poly- $\alpha$ - aminoacids. Proteins models for conformations  
studies" Marcel Dekker, New-York, 1967.
- 9 A. WADA  
Molec. Phys. 4, 409 (1960).
- 10 M. NAGASAWA and A. HOLTZER  
J. Am. Chem. Soc. 86, 538 (1964).
- 11 M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Polymer 16 401 (1975).
- 12 M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Makromol. Chem. 179, 2439 (1978).
- 13 N.L. LOTAN, A. YARON, A. BERGER, M. SELA  
Biopolymers 3, 625 (1965).
- 14 N.L. LOTAN, A. YARON, A. BERGER  
Biopolymers 4, 365 (1966).
- 15 H. INOUE, T. IZUMI  
Biopolymers 15, 797 (1976).

- 16 C. FEYEREISEN, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
*Macromolecules* 10, 485 (1977).
- 17 M. MANDEL, M.G. STADHOUDER  
*Makromol. Chem.* 80, 141 (1964).
- 18 M. MANDEL, J.C. LEYTE, M.G. STADHOUDER  
*J. Phys. Chem.* 71, 603 (1967).
- 19 J.C. LEYTE, M. MANDEL  
*J. Polym. Sci.* A2, 1879 (1964).
- 20 A.M. LIQUORI, G. BARONE, V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO,  
V. VITAGLIANO  
*J. Macromol. Chem.* 1 (2), 291 (1966).
- 21 H. MORAWETZ  
*"Macromolecules in solution"* Interscience Publishers,  
New York, pp. 352-354 (1965).
- 22 V. BOTTIGLIONE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
*Makromol. Chem.* 181, 469 (1980).
- 23 V. BOTTIGLIONE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
*Makromol. Chem.* 181, 485 (1980).
- 24 C. FEYEREISEN, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
*Macromolecules* 12, 613 (1979).
- 25 J. KOMIYAMA, T. MORI, K. YAMAMOTO, T. IIJIMA  
*J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* 73, 203 (1977).
- 26 J.S. TAN, S.P. GASPER  
a) *Macromolecules* 6, 741 (1973).  
b) *J. Polym. Sci.* 12, 1785 (1974).
- 27 E. SELEGNV, P. SEGAIN  
*J. Chim. Phys.* 64, 902 (1967).
- 28 G. KONIO, E. PATRONE, S. RUSSO and V. TREFILETTI  
*Makromol. Chem.* 177, 49 (1976).
- 29 J.D. FERRY, D.C. UDY, F.C. WU, G.E. HECKLER, D.B. FORDVGE  
*J. Colořd. Sci.* 6, 429 (1951).

- 30 a) N. OTTO, K. NITTA, S. MAKINO, S. SUGAI  
*J. Polym. Sci. Part A-1* 10, 2565 (1972).  
b) N. OTTO, K. NITTA, S. MAKINO, S. SUGAI  
*J. Polym. Sci. Phys. Ed A-2*, 11, 413 (1973).
- 31 T. OKUDA, N. OHNO, K. NITTA and S. SUGAI  
*J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 15, 749 (1977).
- 32 N. OHNO, K. NITTA, S. SUGAI  
*Kobunshi Kagaku* 28, 82 (1971).
- 33 a) P.A. DEMECHENKO and V.P. VOIKO  
*Vyskomol. Soedin Ser. A* 15, 2330 (1973).  
b) P.A. DEMECHENKO and B.P. BOIKO  
*Onkraiński Khimitcheki J.* 39 (11), 1157 (1973).
- 34 N. OHNO, T. OKUDA, K. NITTA, S. SUGAI  
*J. Polym. Sci* 16, 513 (1978).
- 35 N. OHNO  
*Polym. J.* 13, 719 (1981).
- 36 S. SUGAI, N. OHNO  
*Biophysical Chemistry* 11, 387 (1980).
- 37 F. YAMASHITA, T. KUMATSU, T. NAKAGAWA  
*Chem. Letters* 10, 1173 (1978).
- 38 A. MINAKATA, K. MATSUMURA, S. SASAKI, H. OHNUMA  
*Macromolecules* 13, 1549 (1980).
- 39 V. CRESCENZI, S. PAOLETTI, F. DELBEN  
*Eur. Polym. J.* 17, 481 (1981).
- 40 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
*J. Phys. Chem.* 71, 2757 (1967).
- 41 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
*J. Phys. Chem.* 74, 2842 (1970).
- 42 C. VILLIERS et C. BRAUD  
*Nouv. J. Chimie* 2, 33 (1978).
- 43 E. CHIellini, M. MARCHETTI, C. VILLIERS, C. BRAUD, M. VERT  
*Eur. Polym. J.* 14, 251 (1978).



- 44 V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO and F. DELBEN  
a) *J. Polym. Sci. A-2* 10, 357 (1972).  
b) *J. Polym. Sci. Part C* 39, 241 (1972).
- 45 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
"Polyelectrolytes and their application" vol. 2,  
Ed. A. Rembaum, E. Sélégny, D. Reidel-Dordrecht, p. 4  
(1975).

C H A P I T R E    I

PREPARATION ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES





## INTRODUCTION

Les copolymères alternés, acide maléique/éthylvinyl-éther (MA/EVE), acide maléique/n-butylvinyléther (MA/BVE) et acide maléique/n-hexylvinyléther sont obtenus par hydrolyse des copolymères correspondants de l'anhydride maléique.

Les copolymères alternés d'anhydride maléique et d'alkylvinyléthers sont obtenus par copolymérisation radicalaire; la décomposition thermique de l'initiateur est assurée par la température de copolymérisation, 60°C.

L'anhydride maléique ne peut homopolymériser à cette température que sous haute pression <sup>1,2</sup> et il exige des quantités relativement importantes d'initiateur radicalaire sous pression atmosphérique pour qu'il puisse homopolymériser <sup>3</sup>, à haute température (170°C). Les alkylvinylethers n'homopolymérisent pas non plus par des processus radicalaires à la température de cette copolymérisation.

La succession des réactions de propagation est caractérisée par un mécanisme de transfert de charge <sup>4,5</sup>; l'alkylvinyléther joue le rôle du donneur et l'anhydride maléique de l'accepteur. C'est ce mécanisme qui conduit à l'obtention de copolymères alternés.

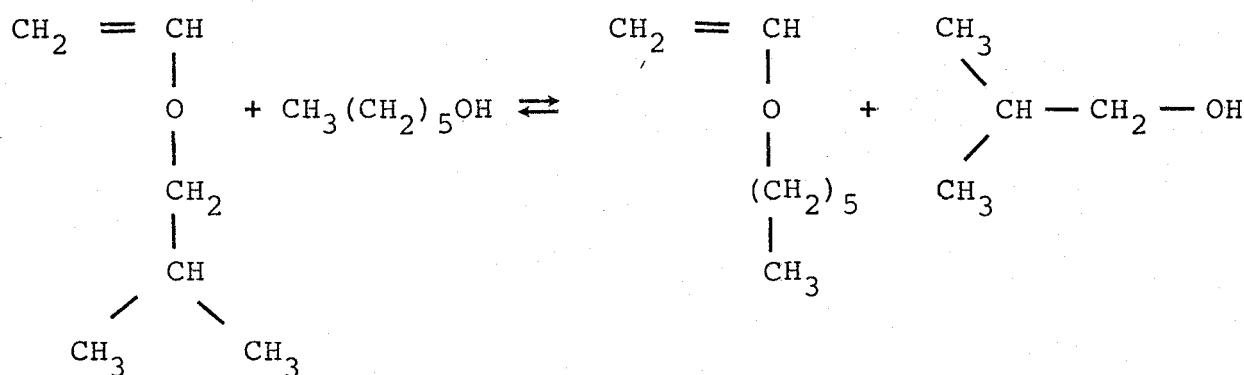
Etant donné que l'existence d'un tel complexe de transfert de charge "donneur-accepteur" dépend de la température, il est évident que la température de copolymérisation devait être choisie de façon qu'elle n'empêche pas la formation <sup>6</sup> d'un tel complexe; à des températures relativement élevées sa décomposition interdit l'avancement alternatif de la copolymérisation.

Ce mécanisme par transfert de charge dépend également beaucoup de la nature du solvant. Ce dernier doit avoir une constante diélectrique faible pour favoriser la formation du complexe entre les comonomères.



1 - SYNTHESE DES COPOLYMERES ANHYDRIDE MALEIQUE-ALKYLVINYLETHER  
(éthyl-, n.butyl, n.hexyl-)

L'éthylvinyléther et le n-butylvinyléther sont commercialisés, tandis que l'hexylvinyléther ne l'est pas. Sa synthèse a été basée sur une réaction de transétherification<sup>7,8</sup> qui a lieu entre l'isobutylvinyléther et l'hexanol-1.



Les réactifs ont été mis à reflux, en rapport molaire 4:1 d'isobutylvinyléther et d'hexanol-1, respectivement, pendant quatre jours, en présence d'une petite quantité d'acétate de mercure comme catalyseur<sup>9,10</sup>.

L'éthyl- et le n-butylvinyléther ont été lavés à l'eau, séchés sur KOH solide et distillés après un reflux (4 h) sur sodium; leur point normal d'ébullition est de 35-36°C et 94°C respectivement. L'hexylvinyléther a été isolé du mélange réactif par distillation fractionnée; l'élimination de l'isobutylvinyléther et de l'hexanol-1 qui n'ont pas réagi ainsi que de l'isobutanol-1 se fait à des points d'ébullition de 83°C, 158°C et 108,5°C. Cette étape de purification a été contrôlée par mesure de densités et comparaison avec les données bibliographiques.

Réactif ou produit	Densité (g/ml)	
	d <sub>c</sub> (20°C)	d <sub>f</sub> (25°C)
Isobutylvinyléther	0,7670	0,7671
Hexanol-1	0,8154	0,8148
Isobutanol-1	0,8011	0,7983

L'anhydride maléique a été purifié par distillation sous pression réduite (point d'ébullition 90°C à 20 mm Hg). Une autre procédure de purification demande une recristallisation dans le chloroforme <sup>11</sup>.

La réaction de copolymérisation entre l'anhydride maléique et les vinyléthers d'éthyle, de n-butyle et d'hexyle a été effectuée en solution benzénique par un mécanisme radicalaire où interviennent des complexes de transfert de charge <sup>4,5</sup>.

L'initiateur utilisé, l'azo-2,2' bis isobutyronitrile (AIBN) thermiquement décomposé à la température de la réaction, 60°C, donne naissance à deux radicaux; la croissance de la chaîne dans le processus de propagation est assurée de façon alternée par les deux monomères.

Chaque couple des monomères a été mis dans un réacteur, muni d'un système d'agitation, d'un réfrigérant et d'un thermomètre. Des quantités équimolaires de chacun des monomères, 0,1 mole d'anhydride maléique et 0,1 mole d'alkylvinylether donnent les meilleures conditions de copolymérisation à cette température. Le rendement le plus élevé de copolymérisation a lieu au rapport 1:1 des deux monomères; dans ce cas la concentration du complexe accepteur-donneur est maximale <sup>12</sup>. La copolymérisation radicalaire étant effectuée en solution (1 mole de benzène) en présence de  $6 \cdot 10^{-5}$  mole de l'initiateur AIBN a duré trois heures sous barbotage d'azote. L'initiateur, dans 0,1 mole de benzène a été introduit goutte à goutte dans le mélange réactif. Au cours du temps la solution devient de plus en plus trouble et visqueuse; les copolymères  $MA_n/AVE$  et  $MA_n/BVE$ , précipités dans le benzène sont aussi insolubles dans l'éthanol, le dioxanne, le diéthyléther, mais ils sont solubles dans le tétrahydrofurane et l'acétonitrile. Pour les copolymères  $MA_n/EVE$  et  $MA_n/BVE$  la réaction de copolymérisation se fait en phase hétérogène, tandis que dans le cas du copolymère  $MA_n/HVE$  elle se fait en milieu homogène; ceci est indicatif du caractère relativement plus apolaire du  $MA_n/HVE$  par rapport aux deux copolymères précédemment cités provenant de l'effet de la chaîne latérale aliphatique plus longue.

Les copolymères  $MA_n/EVE$  et  $MA_n/BVE$ , précipités dans le benzène, ont été ensuite dissous dans le tétrahydrofuranne. A partir de cette dernière solution visqueuse nous avons fait précipiter ces deux copolymères dans un volume de diéthyléther, quatre fois plus grand que celui de la solution tétrahydrofurannique. Nous avons récupéré ces copolymères à l'état solide par filtration. Trois cycles de ce processus de purification ont été effectués.

Le copolymère  $MA_n/HVE$ , soluble dans le benzène, après la copolymérisation a été transféré dans un autre solvant, l'éthanol, par dialyse. Finalement une deuxième dialyse contre une solution aqueuse de KOH nous a permis de l'obtenir en solution (aqueuse) basique.

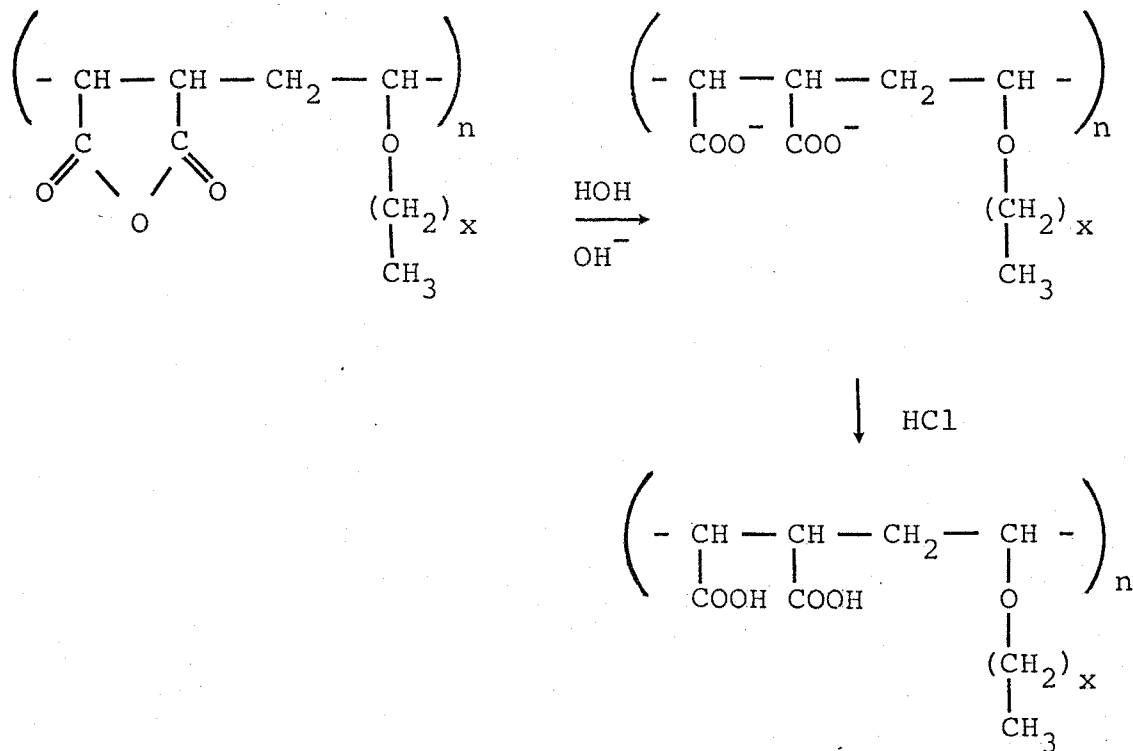




2-HYDROLYSE DES COPOLYMERES ANHYDRIDE MALEIQUE-ALKYLVINYLETHER

(éthyl-, n.butyl-, n-hexyl-)

Les copolymères MA<sub>n</sub>/EVE et MA<sub>n</sub>/BVE ont subi une hydrolyse totale qui nous a conduit aux polyacides correspondants :



La réaction d'hydrolyse a été effectuée à 50°C sous atmosphère d'azote, pendant deux jours, en milieu basique. La base KOH, en excès par rapport aux fonctions acides à atteindre, joue le rôle de catalyseur.

Les solutions alcalines des deux polyélectrolytes formés, ramenées à température ambiante, ont été dialysées à travers une membrane semi-perméable contre l'eau, puis contre une solution (0,1 N) d'acide chlorhydrique. Elles ont été finalement dialysées contre l'eau. Ce processus de dialyse qui a duré une semaine nous a permis d'obtenir les copolymères sous forme acide, de les purifier et les fractionner, en éliminant les monomères et les oligomères jusqu'aux masses moléculaires de l'ordre 12 000 - 14 000 (limite approximative de la membrane semi-perméable utilisée).

Les solutions aqueuses de ces deux polymères ont été ensuite lyophilisées; il nous a paru préférable d'éviter un séchage supplémentaire des échantillons, à l'état solide, en raison de la sensibilité thermique qui pourrait éventuellement donner naissance à une réaction de déshydratation conduisant à nouveau à l'anhydride. Ainsi, comme nous allons le vérifier expérimentalement, d'une part les conditions d'hydrolyse et d'autre part la lyophilisation assurent l'absence des groupements anhydrides.

En ce qui concerne le copolymère de l'anhydride maléique avec l'hexylvinylether, dont la copolymérisation a été effectuée en phase homogène dans le benzène, nous avons suivi un processus différent afin de le récupérer sous forme ionisée, à l'état solide. La solution du co-hexylvinyléther anhydride maléique après la copolymérisation a été dialysée contre l'éthanol, qui nous a servi de solvant intermédiaire pour passer de la phase benzénique à la phase aqueuse. Ainsi, après une deuxième dialyse contre l'eau à pH alcalin (KOH), le contenu de la membrane a été hydrolysé plusieurs jours à température ambiante. Le pH de la solution de MA/HVE a été ensuite ajusté à 8; après lyophilisation nous avons obtenu ce copolymère sous forme de sel de potassium.

Les échantillons de MA/EVE sont directement solubles dans l'eau.

Les échantillons de MA/BVE sont dissous dans des solutions aqueuses de KOH, en excès. Ces solutions sont passées sur une colonne de résine échangeuse de cations, préalablement mise sous forme acide (par une solution 1 N HCl : 200 ml).

Des solutions de ces deux copolymères sous forme ionisée ont été préparées par dissolution directe dans des solutions de KOH. L'ajustement du pH à 8 a été réalisé par équilibre de dialyse.

Les échantillons du MA/HVE, étant déjà sous forme du sel, ont été directement utilisés pour préparer des solutions aqueuses par simple dissolution.

### 3 - CARACTERISATION DES COPOLYMERES ACIDE MALEIQUE-ALKYLVINYLETHER

#### 3.1. - DOSAGE

Le dosage des fonctions acides des copolymères MA/EVE et MA/BVE en solution aqueuse a été effectué par titrage potentiométrique et par conductimétrie.

Etant donné que l'expulsion du deuxième proton, dans le cas des diacides, devient difficile lorsque le premier groupe carboxylique est déjà ionisé, en raison du champ électrostatique créé, il y a une différence entre les constantes  $K_1$  et  $K_2$  d'ionisation. Il est bien connu que cette différenciation est d'autant plus importante que la distance entre les groupes acides est plus faible :

$$\ln \frac{K_1}{4 K_2} = \frac{N e^2}{R.T.\epsilon.r} \quad (I-3.1)$$

où :  $K_1$  et  $K_2$  les constantes de dissociation  
N le nombre d'Avogadro  
e la charge électrique élémentaire  
R la constante des gaz parfaits  
T la température absolue  
 $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu  
r la distance entre deux groupes ionisables

Dans le cas des polyacides étudiés la situation et le processus d'ionisation deviennent plus compliqués. Un titrage potentiométrique de ces deux polyélectrolytes faibles dans l'eau fait apparaître d'une part l'ionisation de la première fonction acide comme un saut de potentiel d'une pente faible de la courbe de titration. D'autre part l'ionisation du deuxième groupe acide se traduit par un saut de potentiel, pratiquement inexistant, puisque  $K_2$  est très faible par rapport à  $K_1$ . Ainsi, la détermination du point équivalent total devient

impossible. Cet inconvénient a été résolu en ajoutant un sel monovalent et un autre divalent afin de renforcer l'acidité et d'avoir un saut de potentiel plus net dans la zone de l'équivalence<sup>13</sup>.

Les dosages potentiométriques ont été effectués dans l'eau en présence d'un mélange isomoléculaire  $KCl/BaCl_2$  dont les concentrations sont les mêmes que celle de chaque copolymère,  $1.10^{-3}M$ . Les courbes de dosages conductimétriques ont été obtenues en solution isovolumique eau - méthanol. Toutes les titrations ont été faites par une solution de  $KOH$  ( $\sim 0,1 N$ ).

Les concentrations des copolymères exprimées en motif de répétition sont  $1,0532.10^{-3}M$  pour le MA/EVE et  $1,0.10^{-3}M$  pour le MA/BVE. Dans le premier cas le point équivalent par potentiométrie nous a fourni comme valeur de concentration  $1,0493.10^{-3}M$  et par conductimétrie  $0,9863.10^{-3}M$ ; dans le cas du MA/BVE la potentiométrie donne  $0,9862.10^{-3}M$  et la conductimétrie  $0,9879.10^{-3}M$ , pour l'acide maléique.

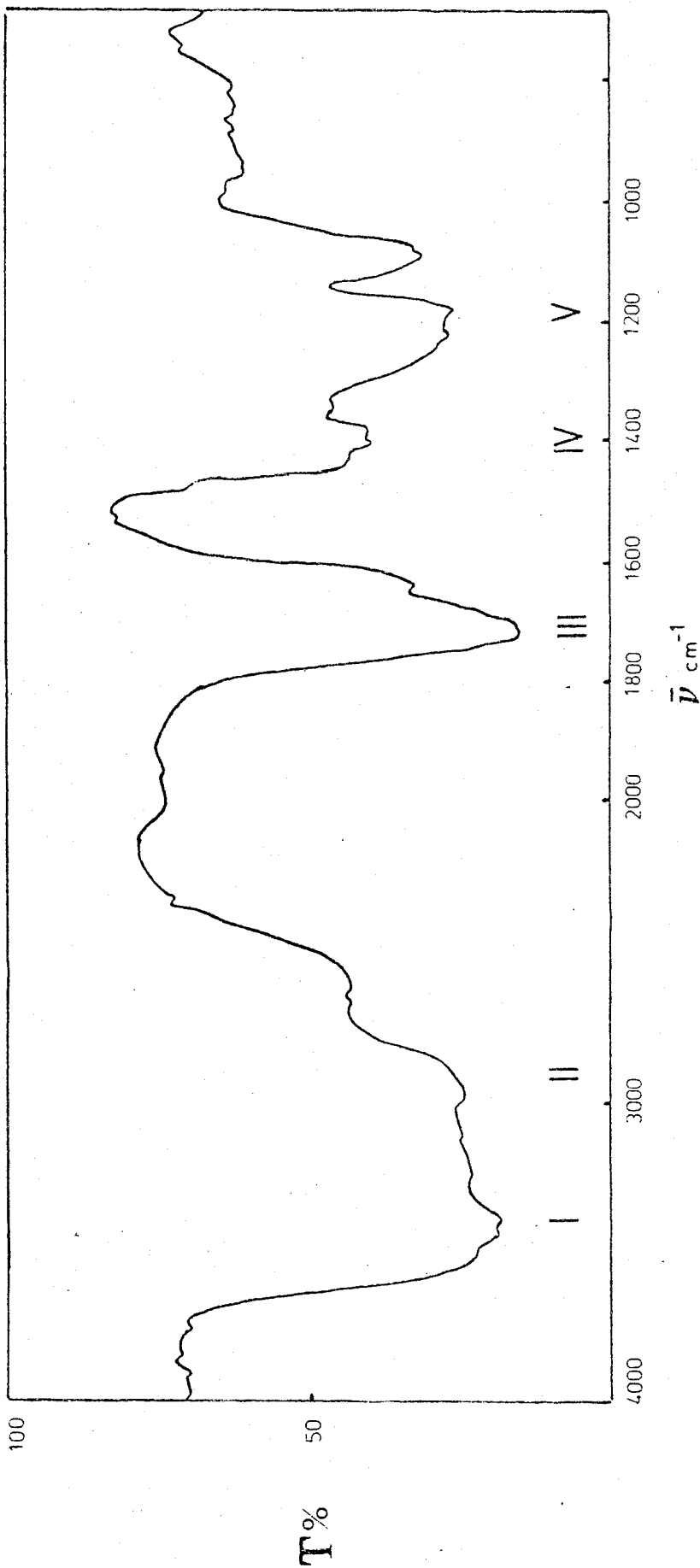
Ces résultats sont conformes aux prévisions concernant la composition 1:1 de chaque monomère sur la chaîne macromoléculaire.

### 3.2. - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (I.R.)

Les copolymères ont été également caractérisés par spectroscopie I.R. Les spectres de tous les polyacides à l'état solide (pastilles avec le  $KBr$ ) présentent une bande d'absorption très large, située entre  $3600$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de la liaison  $O-H$  associée par liaison hydrogène intra- et inter-moléculaire. Une autre bande d'absorption située à  $1710\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des acides carboxyliques saturés.

D'autres bandes d'absorption situées à des nombres d'onde,  $\bar{\nu}$ , plus faibles entre  $1470$  et  $1430\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les liaisons carbone-hydrogène, tandis qu'on ne peut pas les distinguer dans la région de  $2960-2850\text{ cm}^{-1}$ .

Deux dernières bandes d'absorption entre  $1200$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées à la liaison éther.



BANDE	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) FREQUENCE	GROUPE
I	3600 - 3200	OH associé, liaison hydrogène
II	3200 - 2500	OH liaison hydrogène intermoléculaire
III	1725 - 1700	C=O acide carboxylique saturé
IV	1470 - 1430	- CH - , - CH <sub>2</sub> -
V	1200 - 1070	C - O - C liaison éther

100  
50  
T%

4000 3000 2000 1800 1600 1400 1200 1000  
 $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>

### 3.3. - VISCOSIMETRIE

L'évaluation de la masse moléculaire par viscosimétrie a été basée sur la méthode bien connue qui consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume déterminé d'une solution de polymère, à travers un tube capillaire, à température constante.

La loi de Poiseuille <sup>14</sup> permet de relier le temps d'écoulement à la viscosité absolue; le temps d'un écoulement laminaire est une grandeur accessible à l'expérience :

$$|\eta| = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{t - t_0}{t_0 \cdot C} \right) \quad (I-3.2)$$

où la viscosité intrinsèque  $|\eta|$  une grandeur fondamentale en physicochimie macromoléculaire qui est définie par la limite ci-dessus,  $\eta$  et  $t$ , la viscosité absolue et le temps d'écoulement de la solution et  $\eta_0$  et  $t_0$  la viscosité absolue et le temps d'écoulement du solvant;  $C$  est la concentration du soluté (macromoléculaire) en grammes par décilitre.

Pour évaluer la masse moléculaire nous disposons d'une loi viscosimétrique établie <sup>15</sup>, pour des copolymères anhydride maléique - dodécylvinyléther, dans le tétrahydrofurane, par deux points expérimentaux; ainsi la troisième décimale sur la valeur de l'exposant n'a pas beaucoup de signification :

$$|\eta| = 6,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,582} \quad (I-3.3)$$

Dans le cas des copolymères étudiés, en toute rigueur, on ne peut pas utiliser cette loi, puisque les chaînes latérales sont moins longues que celles du co-anhydride maléique-dodécylvinyléther; cette loi viscosimétrique est alors loin de la réalité surtout par le MA/EVE qui a les chaînes les plus courtes.

Une autre loi de viscosité a été établie <sup>16</sup> pour le copolymère anhydride maléique - méthylvinyléther dans la méthyléthylcétone.

Néanmoins, nous avons repris la relation (I-3.3), comme d'ailleurs d'autres auteurs, pour avoir un ordre de grandeur. Les données viscosimétriques nous ont fourni des valeurs de masses moléculaires assez élevées :  $\bar{M}_w \sim 200\ 000$  pour MA/EVE et  $\bar{M}_w \sim 830\ 000$  pour MA/BVE qui sont en accord avec les prévisions, étant donné que la quantité d'initiateur utilisée a été choisie relativement faible pour atteindre des masses moléculaires élevées.

### 3.4. - CONCLUSION

Le dosage des fonctions acides par potentiométrie et par conductimétrie a montré que la composition est 50 % en unités acide maléique et, par suite, 50 % en unités alkylvinyléther.

L'identification par spectroscopie infra-rouge nous a paru satisfaisante et le spectre à l'état solide en pastilles de KBr, est comparable avec celui obtenu en film<sup>10</sup>. L'information spectroscopique, étant en accord avec les résultats pHmétrique et conductimétrique, exclut l'existence des groupements anhydrides.

Les copolymères sont caractérisés par des masses moléculaires élevées.

Etant donné que l'alternance de deux motifs de répétition est généralement confirmée par un mécanisme de transfert de charge et en partant du fait que les copolymères sont caractérisés par une composition 1:1 de chaque monomère, nous avons abouti à les considérer comme alternés.





BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 M. APOSTOLOPOULOS  
Mémoire D.E.A., Lille (1980).
- 2 M. GONIKBERG  
"L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pressions" Trad. franc. Ed. Mir (1975) ch. 3 pp. 326-328.
- 3 R. BACSKAI  
J. Polym. Sci., 14, 1797 (1976).
- 4 R. FOSTER  
"Molecular Complexes" vol. 2 Elek Science, London (1974), p. 214-222.
- 5 G. ODIAN  
"Principles of Polymerisation, 2ème Ed. J. Wiley & Sons (1981), p. 451.
- 6 R.B. SEYMOUR, D.P. GARNER and L.J. SANDERS  
J. Macromol. Sci. chem., A 13 (2), 173 (1979).
- 7 W.H. WATANABE and L.E. CONLON  
J. Am. Chem. Soc., 79, 2828 (1957).
- 8 O.L. BREKKE  
J. Am. Oil. Chem. Soc., 37, 568 (1960).
- 9 P. DUBIN, U.P. STRAUSS  
J. Phys. Chem., 74, 2842 (1970).
- 10 C. VILLIERS et C. BRAUD  
Nouv. Jour. Chimie, 2, 33 (1978).
- 11 Z. WOJTCZAK, C. STRAZIELLE, R. VAROQUI, H. BENOIT  
Eur. Polym. J., 6, 248 (1970).
- 12 M.L. HALLENSLEBEN  
Makromol. Chem., 144, 267 (1970).
- 13 C. VILLIERS  
Thèse de 3ème cycle, Univer. Paris VI (1977).

- 14 G. CHAMPETIER et L. MONNERIE  
"Introduction à la chimie macromoléculaire" Masson & Cie  
Ed. Paris (1969), pp. 342-343.
- 15 K. ITO, H. ONO and Y. YAMASHITA  
J. Colloïd Sci., 19, 28 (1964).
- 16 C.W. WOODRUFF, G.E. PECK, G.S. BANKER  
J. Pharm. Sci., 61, 1916 (1972).

C H A P I T R E    I I

COMPORTEMENT CONFORMATIONNEL DES COPOLYMERES MA/EVE ET MA/BVE  
SOUS FORME ACIDE. EFFET DE L'IONISATION  
ET DE L'ADDITION D'UN SOLVANT ORGANIQUE





## INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence d'un solvant organique, le rôle de la nature du solvant mixte en ce qui concerne la possibilité d'induire une transition conformationnelle à partir des solutions aqueuses des copolymères MA/EVE et MA/BVE solubles dans l'eau sous leur forme acide.

Le comportement hydrodynamique de chaque macromolécule, étudié par viscosimétrie nous fournit des renseignements sur ses dimensions et par conséquent nous donne une réponse à la question "transition de conformation" en faisant varier la polarité du milieu solvatant. Cette étude viscosimétrique a été faite dans des mélanges eau/méthanol et eau/2-chloroéthanol.

Le comportement potentiométrique en solution aqueuse a pu mettre en évidence un changement conformationnel, induit par addition d'une base, dans le processus d'ionisation. Cette transition de conformation n'existe pas dans le cas du MA/EVE. Par contre, la transition structure compacte  $\rightleftharpoons$  chaîne apparaît lorsque la chaîne latérale contient deux groupes méthylènes en plus, donc, dans le cas du MA/BVE.

L'étude spectroscopique montre que le MA/BVE dans l'eau peut solubiliser un chromophore non polaire; la solubilisation de composés non polaires est en accord avec l'hypothèse qu'il existe des zones hydrophobes dans le domaine des macromolécules en solution aqueuse.



## 1 - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la création des charges électrostatiques sur la conformation de la chaîne macromoléculaire.

On a observé que l'ionisation du MA/EVE se traduit par une variation monotone du pK ou du potentiel électrostatique de ce polyacide en fonction de son degré de neutralisation. Par contre, l'ionisation du MA/BVE induit un changement de conformation exprimé par une exaltation du potentiel électrostatique.

La mise en évidence d'une structure compacte, ainsi vérifiée, constitue une confirmation de nos résultats viscosimétriques, exposés à la suite.

Donc, les informations expérimentales tirées du comportement potentiométrique et hydrodynamique coïncident et cet accord nous a paru satisfaisant en ce qui concerne la structure compacte adoptée par le MA/BVE dans l'eau et la transition conformationnelle vers des états dépliés; la structure compacte provient des interactions à courte distance de type Van der Waals et la transition de conformation est provoquée par des interactions à longue distance d'origine électrostatique.

Le processus physicochimique de dissociation, de neutralisation et d'hydrolyse d'un électrolyte dans l'eau est caractérisé, en principe, par le transfert de proton d'un ion ou molécule à un autre ion ou molécule.

La dissociation d'un acide monoprotique, HA, faible, est contrôlée par une constante; cette constante de dissociation est définie par la relation suivante\* :

$$K_O = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

résultant de la loi d'action de masse.

\* Dans cette relation simple, nous avons considéré les concentrations au lieu des activités et nous avons négligé le fait que le proton libéré est hydraté ( $H_3O^+$ )



La relation précédente est valable à condition que la solution aqueuse soit suffisamment diluée; dans le cas contraire, il est nécessaire d'utiliser les activités à la place des molarités :

$$K_{\text{O}} = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}}$$

Cette dernière constante thermodynamique de dissociation ne dépend pas de la force ionique.

La constante de dissociation ne dépend pas de la présence des fonctions acides déjà ionisées.

La relation de Henderson-Hasselbach est toujours valable :

$$\text{p}K_{\text{O}} = \text{pH} + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (\text{II-1.1})$$

où  $\alpha$ , est le degré d'ionisation, défini par :

$$\alpha = \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{A}^-} + C_{\text{HA}}}$$

et  $\text{p}K_{\text{O}}$ , défini par  $\text{p}K_{\text{O}} = -\log K_{\text{O}}$  qui exprime quantitativement l'affinité chimique entre le proton et l'anion.

D'autre part, il y a une quantité thermodynamique, déterminant l'aptitude de l'affinité chimique. La variation de l'énergie libre de dissociation est reliée à la constante de dissociation :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{O}} \quad (\text{II-1.2})$$

d'où :

$$\text{p}K_{\text{O}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{2,303 RT} \quad (\text{II-1.3})$$

La dissociation d'un diacide ou d'un polyacide faible est différente. Dans ce cas, la dissociation des groupes fonctionnels ne se manifeste pas de façon simultanée, mais de manière successive. L'élimination du premier proton de la molécule est plus facile que l'arrachement du deuxième proton. La soustraction du deuxième proton devient relativement difficile, surtout dans le cas où la distance au groupement carboxylate est faible; cette fonction acide déjà ionisée exerce une force électrostatique attractive face au proton qui est en train de partir <sup>1</sup>.

Donc, le processus d'ionisation d'autres carboxyles exige une énergie libre électrostatique supplémentaire pour arracher les protons du champ électrostatique à densité locale de charge de plus en plus élevée.

Dans le cas des polyacides, qui portent un grand nombre de groupements ionisables, il est donc pratiquement impossible de déterminer les constantes successives d'ionisation <sup>1</sup>; la "constante" d'ionisation d'une fonction acide dépend des charges électrostatiques déjà créées.

Ainsi, l'ionisation d'un polyacide est accompagnée d'un excès d'énergie libre électrostatique et on peut définir la constante d'ionisation apparente  $K$  qui est reliée à la constante de dissociation d'une fonction acide isolée :

$$K = K_0 \cdot e^{-\Delta G_{el}/RT} \quad (\text{II-1.4})$$

ou encore :

$$pK = pK_0 + \frac{\Delta G_{el}}{2,303 RT} \quad (\text{II.1.5})$$

Une relation, provenant de la combinaison de la relation (II-1.1) et (II-1.5) a été proposée <sup>2</sup>, en tenant compte du fait que l'énergie libre électrostatique en excès dépend du nombre des charges,  $z$ , déjà créées sur la chaîne :

$$\text{pH} = \text{pK}_O - \log \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{1}{2,303 RT} \cdot \frac{\partial G_{el}}{\partial z} \quad (\text{II-1.6})$$

Une autre relation proposée <sup>3</sup> plus tard, contient le terme  $\partial G_{ion}/\partial z$  au lieu de  $\partial G_{el}/\partial z$  et tient compte de tous les facteurs, intervenant dans le processus de l'ionisation, le rôle du nombre de charges portées, le rôle de la force ionique et la conformation de la macromolécule (distance entre les groupes ionisables).

Les titrations des deux polyacides dans l'eau par une solution  $\sim 0,1$  N de KOH ont été effectuées à 25°C, sous atmosphère d'azote.

Nous avons suivi les variations du pH en fonction du volume ajouté de solution de KOH, à l'aide d'un pHmètre Radiometer pH 26 équipé d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel.

A partir de ces résultats expérimentaux, les courbes potentiométriques ont été tracées, en portant  $\text{pH} - \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  ou  $\text{pK}_O + \frac{1}{2,303 RT} \cdot \frac{\partial G}{\partial z}$  c'est-à-dire le pK apparent en fonction du degré de neutralisation,  $\alpha$ . La figure (II.1) présente ces courbes de titration modifiée,  $\text{pK} = f(\alpha)$  pour le MA/EVE ( $\diamond$ ) et le MA/BVE ( $\blacklozenge$ ).

Dans le cas du premier polyacide le pK augmente de façon monotone et linéaire lorsque  $\alpha$  croît (sauf dans le domaine où  $\alpha < 0,1$  où l'autoionisation se manifeste) tandis que dans le cas du MA/BVE la courbe potentiométrique présente une "anomalie".

Cette différence de comportement potentiométrique entre le MA/EVE et le MA/BVE <sup>5</sup> a été attribuée à la présence des groupements latéraux, qui sont à l'origine des interactions hydrophobes; la chaîne se replie et adopte une structure compacte.

Ces comportements potentiométriques différents (fig. II.1) du MA/EVE et du MA/BVE ressemblent à ceux qui sont observés dans le cas de l'acide polyacrylique et de l'acide polyméthacrylique en solution aqueuse<sup>1,6-10</sup>.

Au cours de l'ionisation du MA/BVE les forces de répulsion d'origine électrostatique, entre les groupes ionisés, ont tendance à amener la chaîne vers des conformations plus étendues, tandis que les interactions hydrophobes entre les groupements butyliques tendent à maintenir la conformation repliée. Il est évident que l'effet électrostatique et l'effet hydrophobe sont opposés. Comme l'ionisation évolue progressivement, les interactions à longue distance (électrorépulsives) sont renforcées et l'antagonisme entre celles-ci et les interactions hydrophobes va conduire à la destruction de la structure compacte.

Ce domaine - partie de la courbe à pente positive où il y a un saut de potentiel - est lié à la structure compacte et la hausse du pK apparent reflète une augmentation supplémentaire de  $\Delta G_{ion}$ . Ensuite, la courbe potentiométrique du MA/BVE étant passée par un point maximal, présente une pente négative qui reflète la transition de conformation structure compacte  $\rightarrow$  structure dépliée.

Dans ce dernier cas, l'effet d'origine électrostatique est prédominant; les interactions hydrophobes sont masquées par les forces électrostatiques et la conformation compacte disparaît.

Le diagramme suivant représente le domaine de différenciation des courbes potentiométriques pour le MA/EVE et le MA/BVE, dans l'eau.

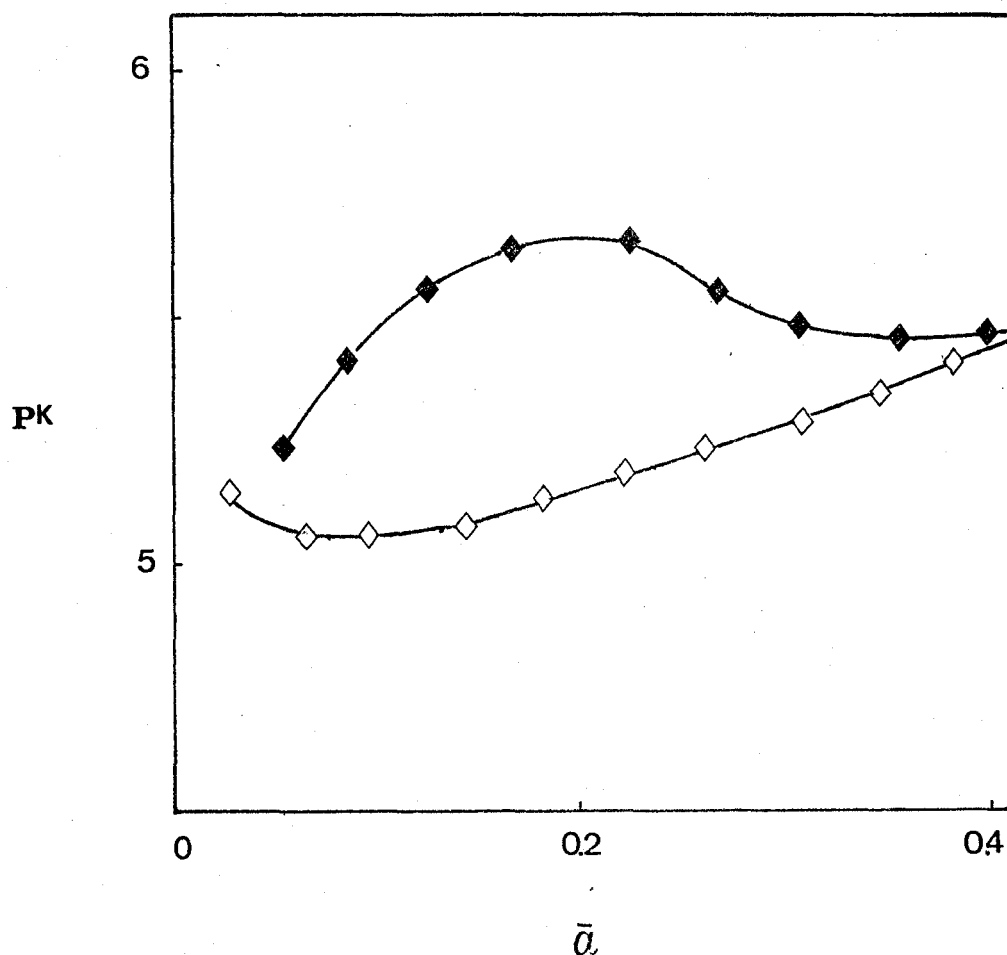


FIGURE II.1

Variation du  $pK$  apparent en fonction du degré de neutralisation,  $\bar{\alpha}$ , pour le MA/EVE ( $\diamond$ ) et pour le MA/BVE ( $\blacklozenge$ ),  $C_p = 1.10^{-3}$  M neutralisés par KOH dans l'eau à force ionique nulle.

L'énergie libre de transition peut être déterminée à partir de courbes de titrations modifiées <sup>3,4</sup>, c'est-à-dire de  $pK$  apparent en fonction de  $\alpha$ .

Une équation générale <sup>3,9</sup> relie les grandeurs expérimentales  $pH$  et  $\alpha$ , ou bien  $pK_{app}$  et  $\alpha$  à l'énergie libre entre une forme repliée et une autre dépliée :

$$\int_0^{\alpha_x} (pK^a - pK^b) d\alpha = \frac{1}{2,303 RT} (G^b - G^a_0)$$

où  $\alpha_x$  est le degré d'ionisation de l'état "b".

Les symboles a et b représentent deux états d'équilibre  $a \rightleftharpoons b$ , où a caractérise une forme relativement repliée et b une conformation étendue dans le processus de l'ionisation d'un polyacide.

L'élimination hypothétique des charges de l'état ( $b_{\alpha} \rightarrow b_{\alpha=0}$ ) donne la différence de l'énergie libre entre les deux états a et b :  $G^b_0 - G^a_0$ . Ceci correspond à la soustraction du terme  $G_{el}$  de la relation suivante <sup>9</sup> :

$$G = G^* + G_{mel} + G_{el} + G_{conf}$$

où :

$G_{mel}$  est l'énergie libre de mélange

$G_{el}$  l'énergie libre qui reflète des interactions électrostatiques

$G_{conf}$  l'énergie libre conformationnelle

$G^*$  un terme qui contient d'autres contributions à l'énergie libre G.

Il est bien connu que l'intégrale de la forme  $\int_0^a y dx$  prend une valeur égale à l'aire du plan, limité par la courbe  $y = f(x)$  de l'axe x et des lignes  $x = 0$  et  $x = a$ .

Dans notre cas, à partir de l'équation (II-1.6) nous avons la représentation graphique de l'énergie libre de l'état "a" à  $\alpha = 0$  vers l'état "b" à  $\alpha = \alpha_x$ , c'est-à-dire l'intégrale

$$\int_0^{\alpha_x} (pK^b - pK^a) d\alpha$$

qui est reliée à l'aire  $A_1$  :

$$G_O^a - G_O^b = \int_0^{\alpha_x} \left( \frac{\partial G_{ion}}{\partial \alpha} \right) d\alpha = 2,303 RT A_1 \quad (\text{II-1.7})$$

Cette aire  $A_1$  est limitée par la courbe potentiométrique et par les droites  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = \alpha_x$  et la droite  $pK_{app} = pK_O$ .

Si nous réalisons graphiquement le retour hypothétique du système de l'état étiré "b" (réel) à l'état, toujours après la transition, mais non chargé, nous aurons l'intégrale ci-dessus, reliée à l'aire  $A_2$ ; cette aire :

$$G_O^b - G_O^b = \int_0^{\alpha_x} \left( \frac{\partial G_{ion}}{\partial \alpha} \right) d\alpha = - 2,303 RT A_2 \quad (\text{II-1.8})$$

est limitée par la courbe potentiométrique à l'état "b" extrapolée à  $\alpha = 0$  et les droites  $\alpha = 0$  et  $\alpha = \alpha_x$ .

En faisant l'addition des deux dernières équations par membres, on aboutit à :

$$\Delta G_O^{trans} = G_O^a - G_O^b = 2,303 RT (A_1 - A_2) = 2,303 RT A$$

Il est donc évident que cette énergie libre,  $\Delta G_O^{trans}$ , de transition ne contient pas de terme correspondant à l'énergie libre électrostatique, puisqu'elle se rapporte à deux conformations, repliée et dépliée, non chargées.

L'extrapolation<sup>9</sup> de la partie correspondant à l'état compact "a" jusqu'à  $\alpha = 0$  ainsi que la partie correspondant à l'état déplié "b" de la courbe potentiométrique à  $\alpha = 0$ , a été réalisée à l'aide de la courbe Henderson-Hasselbach.

La détermination de l'énergie libre,  $\Delta G_O^{trans}$ , de transition permet d'évaluer la contribution d'un groupement méthylène à la stabilisation hydrophobe de la structure compacte.

Ainsi, lorsqu'on passe du MA/BVE,  $\Delta G_{\text{O}}^{\text{trans}} = 310$  cal/mole  
au MA/HVE,  $\Delta G_{\text{O}}^{\text{trans}} = 1110$  cal/mole, la contribution de la  
part du méthylène à cette stabilisation est de 380 -  
400 cal/mole <sup>11,12</sup>.

La signification physique de  $\Delta G_{\text{O}}^{\text{trans}}$  est le travail  
demandé par le changement d'état conformationnel.





## 2 - ETUDE VISCOSIMETRIQUE

### RAPPELS THEORIQUES

La conformation qu'une macromolécule donnée adopte, lorsqu'elle est dissoute dans un solvant, dépend à la fois des interactions intra- ou intermoléculaires et des interactions avec le solvant.

Dans le cas des solutions diluées<sup>15</sup> de polymères, la théorie de FLORY-KRIGBAUM<sup>16</sup> introduit la notion du volume exclu et la conception que le milieu devient discontinu. Le volume d'exclusion par une chaîne macromoléculaire linéaire et relativement flexible dépend de la nature du solvant, dont les interactions avec le polymère sont caractérisées par un paramètre enthalpique de mélange, le paramètre,  $X_{12}$ , d'interaction polymère-solvant<sup>15,17</sup> :

$$u = 2 \left( \frac{1}{2} - X_{12} \right) \frac{\bar{v}_2^{-2}}{V_1} \frac{M^2}{N} F(X) \quad (\text{II-2.1})$$

où :

- u le volume exclu
- $X_{12}$  le paramètre d'interaction polymère-solvant
- $\bar{v}_2$  le volume spécifique partiel du polymère
- $V_1$  le volume molaire du solvant
- M la masse moléculaire du polymère

La fonction  $F(X)$  peut être représentée,

$$F(X) = 1 - \frac{X}{2^{3/2} \cdot 2!} + \frac{X^2}{3^{3/2} \cdot 3!} - \dots$$

où  $X$  peut être relié au coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha$  par une simple relation :

$$X = 2(\alpha^2 - 1)$$

où  $\alpha$  défini par la relation :

$$\alpha^2 = \frac{\overline{L^2}}{\overline{L_0^2}}$$

est le facteur toujours supérieur à l'unité, pour désigner des dimensions géométriques plus importantes que celles, dites "non perturbées", observées dans des solvants "0".

La nature et l'intensité de l'interaction polymère-solvant est chiffrée par les valeurs de ce paramètre (sans dimension)  $X_{12}$ . Pour les "bons solvants" ces interactions sont favorisées et le polymère prend des conformations relativement étendues,  $X_{12}$  prend des valeurs positives faibles, près de zéro ou des valeurs négatives. Dans le cas d'un solvant "médiocre" et d'un "mauvais solvant" le paramètre d'interaction  $X_{12}$  prend des valeurs plus élevées qui s'approchent de 0,5, les interactions entre polymère et solvant sont défavorisées et il y a des sites sur la macromolécule où la disposition locale empêche le contact avec le solvant.

Le volume exclu d'une chaîne macromoléculaire est relié au coefficient d'expansion moléculaire, mais, dans le sens des interactions polymère-solvant, nous nous sommes intéressé à la relation <sup>18</sup>, présentant le coefficient  $\alpha$ , en fonction du paramètre d'interaction  $X_{12}$  :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_M \left( \frac{1}{2} - X_{12} \right) M^{1/2} \quad (\text{II-2.2})$$

où :

$$C_M = \frac{3^3}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{\overline{v_2}^{-2}}{V_1 N} \cdot \left( \frac{M}{L_0^2} \right)^{3/2}$$

et  $\overline{L_0^2}$ , l'écart quadratique moyen, non perturbé.

Etant donné que le coefficient d'expansion moléculaire,  $\alpha$ , est étroitement lié à la viscosité ( $|\eta| = KM^{1/2}\alpha^3$ ) qui peut être mesurée expérimentalement, il est donc évident que nous pouvons suivre un certain changement de conformation de la macromolécule, exprimé par une grandeur hydrodynamique accessible à l'expérience. De tels paramètres géométriques et thermodynamiques, auxquels la viscosité est liée, interviennent dans l'interprétation du comportement conformationnel d'une chaîne macromoléculaire, lorsqu'on fait varier la nature du solvant.

Dans le cas où une solution de polymère\* contient un électrolyte (sel) une autre relation, analogue à celle précédemment citée, a été proposée<sup>19</sup> :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_M \left( \frac{1}{2} - X_{12} \right) M^{1/2} + \frac{2 C_I i^2 M^{1/2}}{S^*} \quad (\text{II-2.3})$$

où :

$$C_I = \frac{3^3 \cdot 10^3}{2^{9/2} \pi^{3/2} V_1 N M_0^2} \cdot \left( \frac{M}{L_0} \right)^{3/2}$$

$V_1$  le volume molaire du solvant

$i$  le nombre de charge par motif monomère

$M_0$  la masse d'un motif monomère

$S^*$  la force ionique

Cette équation n'est pas toujours vérifiée expérimentalement; donc, il n'y a pas dans tous les systèmes un accord quantitatif. Comme nous nous sommes intéressé à une comparaison qualitative des courbes viscosimétriques en absence ou en présence de sel, nous avons repris cette relation pour interpréter nos résultats.

---

\* cas des polyélectrolytes

## RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons voir, ci-dessous, comment les courbes viscosimétriques, présentant la viscosité réduite en fonction de la proportion (% vol) en solvant organique, peuvent servir de source d'information sur les dimensions de la macromolécule lorsque la nature du solvant et la valeur du paramètre  $X_{12}$  varient.

La figure (II-2) présente la variation de la viscosité réduite dans le cas du MA/EVE en mélanges de solvants; eau-méthanol ( $\blacktriangle$ ) et eau-2 chloroéthanol ( $\bullet$ ) à partir de leurs solutions aqueuses, dont les concentrations étaient 0,9997 % w/v et 0,6421 % w/v respectivement. Cette dernière concentration dans le cas du MA/BVE a été déterminée par dosage conductimétrique des fonctions après passage de la solution aqueuse de MA/BVE dans KOH sur colonne échangeuse de cations (Amberlite, Résine échangeuse d'ions I.R. 120).

L'addition du méthanol jusqu'à 10 % vol. provoque une certaine chute de la viscosité et des dimensions de la macromolécule.

L'effet prédominant dans ce cas est celui de la diminution de l'autoionisation due au méthanol, dont la constante diélectrique est beaucoup plus faible par rapport à celle de l'eau; l'effet de répulsion électrostatique et l'effet polyélectrolyte, progressivement renforcés, sont évidemment masqués par l'effet d'autoionisation.

Dans des mélanges riches en méthanol, nous avons remarqué une augmentation faible de la viscosité due à l'effet polyélectrolyte favorisé par la diminution de la constante diélectrique du milieu. De plus la répartition des ions compensateurs se fait dans un environnement volumique plus grand autour des charges électrostatiques de la chaîne. Par conséquent, l'effet d'écran de ces contre-ions est moins efficace au cours de la dilution, résultant de l'addition du solvant organique. La diminution de l'effet

d'écran peut provenir d'une présence de méthanol au voisinage des groupes carboxyliques; le méthanol par son hydrogène acide s'adsorbe assez fortement sur les doublets libres de la fonction éther et des fonctions carboxyliques, ce qui fait diminuer l'effet polyélectrolyte par empêchement stérique à l'approche des contre-ions.

L'addition du 2-chloroéthanol dans une solution aqueuse du MA/EVE provoque une diminution progressive de la viscosité lorsque le mélange devient riche en solvant organique.

La comparaison de deux comportements viscosimétriques du MA/EVE, face au méthanol et au 2-chloroéthanol nous conduit à la conclusion que ce dernier solvant est moins bon, puisqu'un faible repliement, une certaine diminution des dimensions moléculaires a lieu lors de l'enrichissement du solvant binaire en 2-chloroéthanol.

La première explication se repose sur le fait que le 2-chloroéthanol est un solvant de caractère plus acide que le méthanol et provoque une diminution plus remarquable de l'autodissociation du polyacide en question (dans l'eau).

Comme nous allons voir à la suite - étude viscosimétrique du MA/BVE - il doit exister une cause provenant de la nature du solvant mixte et nous pourrions attribuer cet affaiblissement des dimensions macromoléculaires au 2-chloroéthanol dont la présence dans le milieu ne favorise pas les interactions polymère-solvant. Donc, en plus de l'effet d'origine électrostatique, il en existe un autre, l'effet d'origine solvatante. Pourtant, le 2-chloroéthanol pourrait servir d'intermédiaire, créant des interactions attractives entre des groupes carboxyliques (éloignés) d'une chaîne ce qui favorise une certaine contraction de la macromolécule. Cet effet est plus important que celui de l'autoionisation dans ce domaine des mélanges à proportion du 2-chloroéthanol élevée.

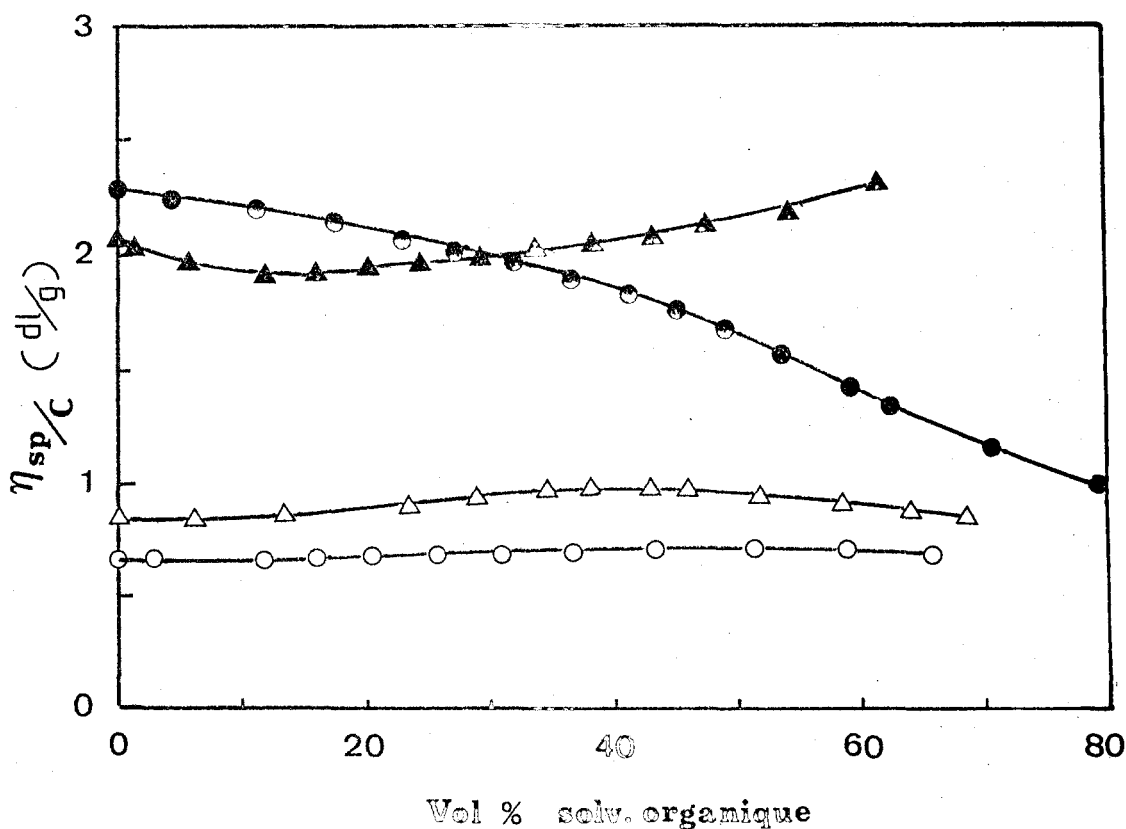


FIGURE II.2

Variation de la viscosité réduite du MA/EVE dans des mélanges :  
 eau/méthanol, sans sel (▲), avec sel (△)  
 eau/2-chloroéthanol, sans sel (●), avec sel (○)

L'effet de la force ionique sur le comportement viscosimétrique du copolymère MA/EVE apparaît sur la même figure (II.2) où nous avons tracé les courbes en présence d'électrolyte simple (0,04 M et 0,05 M NaCl dans les mélanges eau/méthanol et eau/2-chloroéthanol respectivement). Dans le cas présent, nous pouvons remarquer que les valeurs de la viscosité sont plus faibles qu'en absence du sel en toute proportion du solvant organique. La présence des petits ions diminue les forces de répulsion électrostatique sur la macromolécule et par conséquent un repliement relatif a lieu dans ce régime de force ionique élevée, où d'ailleurs, l'effet polyélectrolyte est supprimé. Il a été remarqué<sup>20</sup> que

l'expansion moléculaire est inversement proportionnelle à la force ionique du milieu <sup>19,20</sup> (eq. II-2.3. et II-2.4.).

La figure (II.3) présente la variation de la viscosité réduite en fonction de la proportion du solvant mixte (% vol en solvant organique), soit en méthanol (▲), soit en 2-chloroéthanol (●) dans le cas du copolymère MA/BVE.

L'addition du méthanol jusqu'à 20-25 % vol provoque une diminution de viscosité qui est plus importante que dans le cas du MA/EVE.

Ce résultat expérimental suggère qu'en mélange pauvre en méthanol une conformation différente existe.

L'hypothèse que le MA/BVE adopte une conformation différente de celle du MA/EVE en solution aqueuse, conformation ne facilitant pas le contact avec le solvant organique, est renforcée par le fait que la viscosité réduite du MA/BVE dans l'eau est considérablement plus faible que celle de la solution aqueuse du MA/EVE, bien que MA/BVE ait une masse moléculaire plus élevée que MA/EVE.

En première considération, le fait que le MA/BVE en solution aqueuse soit relativement replié et qu'il voie ses dimensions diminuer lorsqu'on ajoute du méthanol, semble contradictoire, étant donné que le MA/BVE a des chaînes latérales moins polaires et que le milieu devient de moins en moins polaire, ce qui facilite son pouvoir solvatant. Pourtant, cette chute de la viscosité réduite jusqu'à 25 % vol. méthanol suggère plutôt que le contact des molécules de méthanol avec les groupes butyliques est très limité. Cette restriction est contrôlée par une conformation repliée de la macromolécule.

A partir de cette hypothèse nous pouvons supposer que cette diminution des contacts du méthanol avec la macromolécule provient du fait que les groupes butyliques sont engagés des interactions intramoléculaires puisqu'ils n'ont pas d'affinité physicochimique avec l'eau.



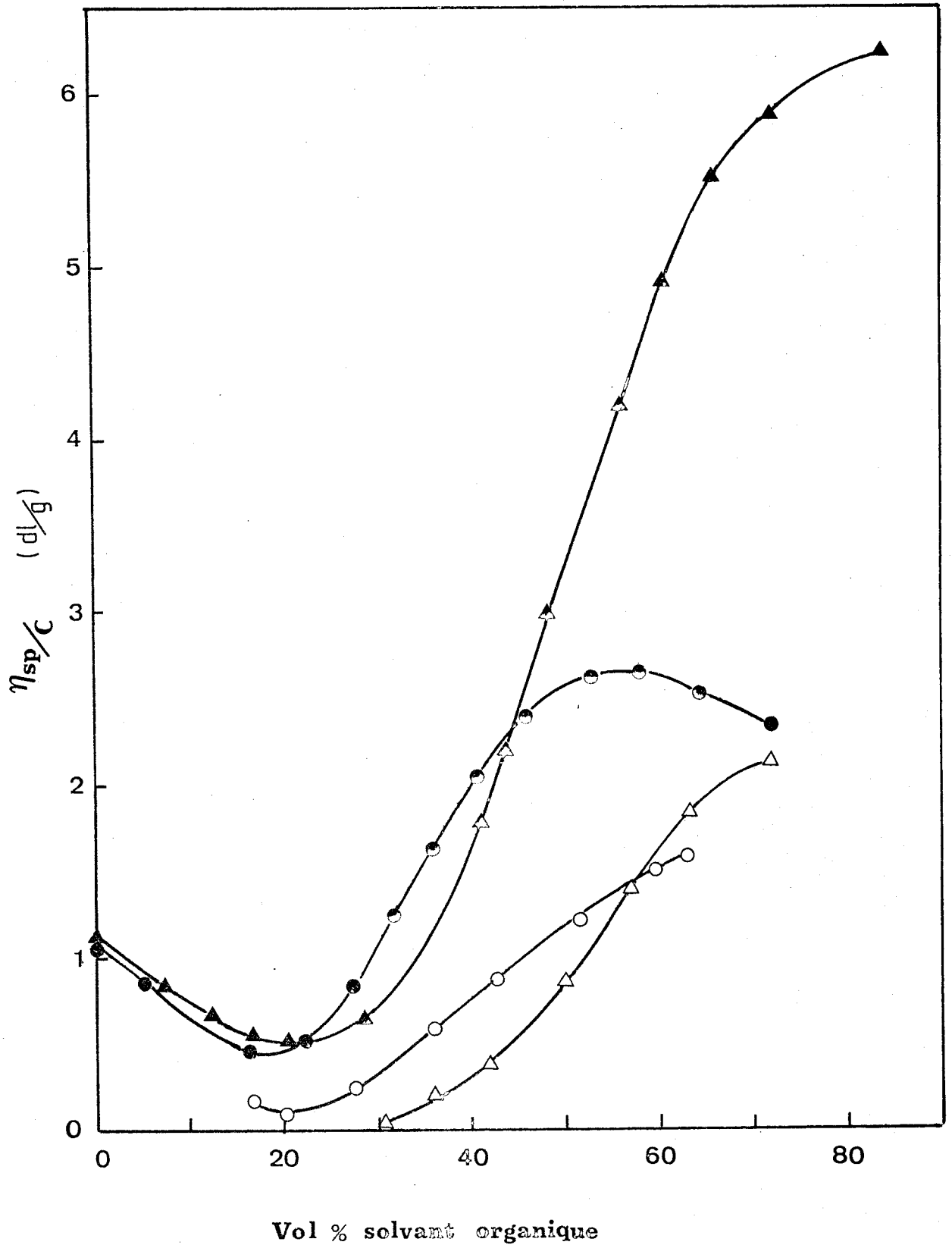


FIGURE II.3  
Variation de la viscosité réduite du MA/BVE dans des mélanges :  
eau/méthanol sans sel (▲), avec sel (△)  
eau/2-chloroéthanol sans sel (●), avec sel (○)

Le repliement de la macromolécule en structuration compacte, relié à cette diminution de la viscosité, peut aussi être attribué à une réduction de la dissociation ou bien à une tendance à la formation des paires d'ions au niveau de l'autodissociation existant dans l'eau.

Ainsi, en considérant l'existence d'une structure compacte où les groupements acides se trouvent en grande majorité à l'extérieur de la sphère, nous avons remarqué que cette exposition des groupes carboxyliques renforce la diminution des dimensions macromoléculaires, puisque les forces de répulsion électrostatique deviennent plus faibles.

La deuxième partie de la courbe viscosimétrique du MA/BVE manifeste un important changement de conformation; la chaîne subit une expansion considérable lorsque le solvant devient plus riche en méthanol.

La comparaison des deux courbes viscosimétriques en mélange eau-méthanol dans le cas du MA/EVE et du MA/BVE nous conduit à la conclusion que les interactions du méthanol avec le MA/BVE sont beaucoup plus intenses que celles avec le MA/EVE. L'expansion provient d'une conformation micellisée qui se déploie par pénétration des molécules du méthanol à l'intérieur de cette structure compacte. Donc, il en résulte que la destruction des micelles du MA/BVE, formées dans l'eau, provient de l'antagonisme entre les interactions polymère-polymère et polymère-solvant et la nature hydrophobe du milieu solvatant est responsable de la transition conformationnelle structure compacte → chaîne étendue.

La variation de la viscosité réduite en fonction de la proportion du solvant en 2-chloroéthanol (fig. II.3) présente à peu près la même allure et reflète une forte augmentation des dimensions de la macromolécule MA/BVE qui a été attribuée à la transition de conformation qu'elle subit, d'une structure compacte à une conformation plus étirée.

La comparaison des courbes viscosimétriques du MA/BVE en fonction de la proportion en méthanol et en 2-chloroéthanol du mélange nous fait remarquer que  $\eta_{sp}/C$  en mélange mixte

eau/méthanol augmente plus que six fois de sa valeur dans l'eau pure, tandis que la valeur de  $\eta_{sp}/C$  en mélange eau/2-chloroéthanol est seulement trois fois plus élevée à la fin de la transition conformationnelle et que la viscosité diminue dans des mélanges riches en 2-chloroéthanol. On peut interpréter ce résultat par le fait d'un nombre de plus en plus grand d'interactions entre ce solvant organique et les groupes carboxyliques appartenant à la même chaîne ou à deux chaînes. Ceci conduit à un repliement de la macromolécule ou à un environnement plus compact. Ceci est aussi en bon accord avec le fait que la viscosité maximale obtenue est sensiblement inférieure à celle qu'on a dans le système eau/méthanol. Par conséquent, on constate une efficacité du méthanol pour induire la transition vers une conformation plus dépliée plus importante que celle du 2-chloroéthanol. Donc l'effet solvatant du méthanol après la transition conformationnelle est plus important que celui du 2-chloroéthanol.

D'autre part, la capacité destructive du 2-chloroéthanol est légèrement plus marquée, étant donné qu'il peut détruire l'organisation micellaire dès 20 % vol. en 2-chloroéthanol, tandis que le méthanol le fait à 25 %.

La présence d'un électrolyte simple (0,04 M NaCl) baisse l'amplitude de la variation de la viscosité (fig.II.3) dont les valeurs sont plus faibles, à la fois en eau/méthanol et en eau/2-chloroéthanol que celles correspondant aux solutions sans sel. Dans tous les cas l'effet de force ionique I est exprimé par la relation <sup>20</sup> :

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \frac{A}{1 + B \sqrt{I}} \quad (\text{II-2.4})$$

où A et B sont des constantes.

La différence d'évolution des dimensions de la macromolécule MA/BVE lors de l'enrichissement du mélange en solvant organique méthanol ou 2-chloroéthanol peut être attribuée

à l'effet polyélectrolyte, en tenant compte de l'acidité plus élevée du mélange eau/2-chloroéthanol et aussi à l'effet d'attraction du 2-chloroéthanol sur des fonctions carboxyliques (éloignées) qui conduit à un repliement de la chaîne ou bien à un environnement plus compact. Dans le cas du solvant eau/méthanol les contre-ions suivent les groupements carboxylates d'une certaine distance à cause du méthanol qui peut s'absorber sur la fonction éther et la fonction acide et par conséquent les forces de répulsion électrostatique sont plus efficaces à étirer la chaîne.

La transition conformationnelle structure compacte → structure dépliée, mise en évidence et induite par des forces répulsives d'origine électrostatique lors de l'ionisation du MA/BVE et une certaine expansion du MA/EVE, a été étudiée par viscosimétrie (DUBIN et STRAUSS (11) ). Dans ce cas-là, en présence de sel, 0,04 M NaCl, à 30°C, il a été observé que les dimensions de la chaîne du MA/BVE augmentent de manière très importante qui reflète une transition de conformation, une expansion considérable de la macromolécule. On remarque que la viscosité intrinsèque dans le domaine principal de la transition structure compacte → étendue, c'est-à-dire entre  $\alpha = 0,25$  et  $\alpha = 0,65$  augmente cinq fois, tandis que, dans le cas du MA/EVE,  $|\eta|$  augmente 1,7 fois. Le point de départ, soit à  $|\eta|_{\alpha=0,25}$ , de cette expansion moléculaire est  $\sim 3,5$  l/eq pour le MA/BVE et  $\sim 20$  l/eq pour le MA/EVE; ceci montre que la molécule du MA/BVE est "hyperrepliée" dans l'eau sous forme non ionisée <sup>11,13</sup>.

Dans notre cas, l'effet du solvant organique ajouté donne le même effet observé dans le cas des titrations viscosimétriques, citées ci-dessus. Il faut noter que le comportement viscosimétrique lors de l'ionisation ne donne pas la chute de viscosité qui apparaît lors de l'addition du solvant organique dans l'étape initiale, jusqu'à 20 % de solvant organique.

Des comportements viscosimétriques similaires, dans des mélanges eau/méthanol <sup>21,22</sup>, eau/D.M.F. <sup>21</sup>, eau/dioxanne <sup>21</sup> et eau/2-chloroéthanol <sup>23</sup>, ont été observés dans le cas du PAA et du PMAA.

### 3 - SOLUBILISATION D'UN COMPOSE NON POLAIRE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE MA/EVE ET DE MA/BVE

L'existence d'une zone hydrophobe à l'intérieur de la structure compacte permet d'y dissoudre des composés non polaires, ayant une très faible solubilité dans l'eau.

Cet effet hydrophobe, solubilisant de composés non polaires, a été observé dans des solutions aqueuses d'acide polyméthacrylique; ce polymère adoptant une structure compacte il est susceptible de dissoudre des alcanes<sup>24</sup> aux sites hydrophobes dans le domaine micellaire et également des hydrocarbures aromatiques polynucléaires<sup>25</sup>.

La méthode spectrophotométrique U.V. - visible nous a permis d'étudier la solubilisation d'un "colorant", l'azobenzène dans les solutions de polymère MA/EVE et MA/BVE. Le mode opératoire a été basé sur celui décrit par ITO, ONO et YAMASHITA<sup>26</sup>. Un excès d'azobenzène cristallisé (50 mg) est ajouté à 10 ml d'une solution environ  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l du copolymère MA/EVE et  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  mole/l du MA/BVE dans l'eau. On laisse le mélange s'équilibrer pendant quinze jours en agitant de manière intermittante. Le mélange est ensuite filtré sur Millipore et le filtrat est dilué de moitié avec de l'éthanol; l'addition d'éthanol permet la destruction de la structure compacte de MA/BVE.

La densité optique de la solution est alors mesurée à 318 nm, maximum d'absorption de l'azobenzène; à cette longueur d'onde les copolymères n'absorbent pas. Sachant que le coefficient d'extinction moléculaire de l'azobenzène est  $\epsilon_{(318)} = 16\ 000 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans le mélange équivolumique eau/éthanol, on en déduit la quantité d'azobenzène qui était dissous dans les solutions des copolymères en question. La seule correction à faire tient compte de la solubilité de l'azobenzène dans l'eau pure ( $s = 4,75 \cdot 10^{-5}$  mole/l à 20°C).

La solubilité de l'azobenzène dans la solution de MA/BVE est  $6,46.10^{-4}$  mole/l, tandis que sa solubilité dans la solution de MA/EVE est zéro.

Le fait que seul le copolymère MA/BVE dans l'eau peut dissoudre l'azobenzène confirme l'existence de la structure compacte où une zone hydrophobe est responsable de la solubilisation d'un composé non polaire, tel que l'azobenzène.

On définit, généralement, le pouvoir solubilisant, s.p., comme étant la quantité d'azobenzène dissous par motif de répétition du copolymère. Pour le MA/BVE :

$$\text{s.p.} = \frac{C_{\text{azobz}}}{C_p} = 2,17.10^{-2}$$

L'effet solubilisant d'une solution de MA/BVE face à un composé non polaire a été étudié<sup>13</sup> dans le cas d'un autre colorant, le o-tolylazo- $\beta$ -naphtylamine ("Yellow OB"). Il a été observé que la solubilité du colorant augmente avec le nombre des méthylènes de la chaîne latérale et qu'elle diminue avec l'augmentation du degré de neutralisation. Il en résulte que la solubilisation est due à l'existence de la structuration micellisée, en conséquence à l'interaction hydrophobe; la transition de conformation structure compacte  $\rightarrow$  structure dépliée fait que la macromolécule perd sa capacité solubilisante. Une solution de MA/BVE de concentration  $C_p = 1.10^{-2}$  M a un pouvoir solubilisant pour le "Yellow OB"  $0,1.10^{-2}$ .

Le phénomène de solubilisation est lié à la masse moléculaire et la concentration du polymère en solution.

La valeur du pouvoir solubilisant de la solution aqueuse de MA/BVE que nous avons trouvée pour l'azobenzène est plus élevée que celle trouvée dans le cas du colorant "Yellow OB". Faisant une comparaison entre ces deux valeurs, nous devons tenir compte des concentrations et des masses moléculaires différentes des échantillons de MA/BVE utilisés. Cependant la différence de solubilisation du "Yellow OB" et de l'azobenzène doit être attribuée aux tailles différentes des molécules de deux colorants qui pénètrent plus ou moins facilement dans les micelles.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 H. MORAWETZ  
"Macromolecules in Solution" Interscience Publishers,  
New York, 1965, chap. VII, p. 349-350
- 2 A. KATCHALSKY, J. GILLIS  
Rec. trav. Chim. 68, 879 (1949).
- 3 M. NAGASAWA, A. HOLTZER  
J. Am. Chem. Soc. 86, 538 (1964).
- 4 B.H. ZIMM, S.A. RICE  
Molec. Phys. 3, 391 (1960).
- 5 P. DUBIN, U.P. STRAUSS  
Jour. Phys. Chem. 71, 2757 (1967).
- 6 R. ARNOLD and J. OVERBEEK  
Rec. Trav. Chim. 69, 192 (1950)
- 7 A. KATCHALSKY  
J. Polym. Sci. 7, 393 (1951).
- 8 M. MANDEL and J.C. LEYTE  
J. Polym. Sci. 56, 525 (1962).
- 9 J.C. LEYTE, M. MANDEL  
J. Polym. Sci. A2, 1879 (1964).
- 10 A.M. LIQUORI, G. BARONE, V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO,  
V. VITAGLIANO  
J. Macromol. Chem. 1, 291 (1966).
- 11 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
J. Phys. Chem. 74, 2842 (1970).
- 12 P.L. DUBIN and U.P. STRAUSS  
J. Phys. Chem. 77, 1427 (1973).
- 13 P. DUBIN, U. STRAUSS  
"Polyelectrolytes and their applications" vol. 2,  
Ed. A. Rembaum, E. Sélégny (P. Reidel - Dordrecht).
- 14 A. WADA  
Molec. Phys. 3, 409 (1960).



- 15 P.J. FLORY  
"Principles of Polymer Chemistry", Cornell University  
Press, Ithaca (1953) p. 523-527.
- 16 P.J. FLORY, W.R. KRIGBAUM  
J. Chem. Phys. 18, 1086 (1950).
- 17 P.J. FLORY  
J. Chem. Phys. 17, 1347 (1949).
- 18 P.J. FLORY  
"Principles of Polymer Chemistry", Cornell University  
Press, Ithaca (1953) p. 600.
- 19 Ibid, p. 637  
- P.J. FLORY  
J. Chem. Phys. 21, 162 (1953).
- 20 R.M. FUOSS, U.P. STRAUSS  
J. Polym. Sci., 3, 246 (1948).
- 21 T.N. NEKRASOVA, E. CHURYLO  
Vysokomol. Soedin., Ser A:11, 1103 (1969)  
{ Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.) 11, 1249 (1969) };  
Chem. Abstr. 71, 50591e (1969).
- 22 E.V. ANUFRIEVA, T.M. BIRSHTEIN, T.N. NEKRASOVA,  
O.B. PTITSYN, T.V. SHEVELEVA  
J. Polym. Sci., Part C, 16, 3519 (1968).
- 23 V. BOTTIGLIONE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Makromol. Chem. 181, 469 (1980).
- 24 G. BARONE, V. CRESCENZI, B. PISPISA and F. QUADRIFOGLIO  
J. Macromol. Chem. 1(4), 761 (1966).
- 25 G. BARONE, V. CRESCENZI, A.M. LIQUORI and F. QUADRIFOGLIO  
J. Phys. Chem. 71, 2341 (1967).
- 26 K. ITO, H. ONO and Y. YAMASHITA  
J. Colloid Sci., 19, 28 (1964).

C H A P I T R E    I I I

INTERACTION ENTRE POLYMERES ET SOLVANT MIXTE

EAU/2-CHLOROETHANOL





## L'INTERACTION HYDROPHOBE

Lorsqu'un système macromoléculaire présente un caractère amphipathique vis-à-vis des molécules d'eau, la chaîne est susceptible de séparer son environnement immédiat en deux parties.

Ainsi, les portions anti-pathiques à l'eau (non polaires) sont plus ou moins séparées de l'eau par auto-agrégation; la structure de la macromolécule devient relativement compacte, suivant l'intensité du caractère non polaire.

Cette formation d'agrégats peut créer des "microphases d'hydrocarbure liquide" à l'intérieur de cette structure micellisée qui proviennent des chaînes latérales aliphatiques, tandis qu'à l'extérieur se trouve la phase aqueuse plus ou moins isolée de cette poche micellaire; d'autre part, la grande majorité des groupes polaires sont orientés vers l'extérieur de la micelle et leur rôle principal est d'assurer la solubilité du système micellaire dans l'eau.

Dans le cas des macromolécules à chaînes latérales hydrophobes, sans affinité pour l'eau, toute conformation, qui a comme effet de mettre ces groupes non polaires en contact avec eux-mêmes et par conséquent d'éliminer, tant que possible, la phase aqueuse de leur environnement immédiat, est plus probable que toute autre conformation qui ne le fait pas <sup>1</sup>.

Cette tendance à l'auto-agrégation des chaînes non polaires latérales en milieu aqueux est donc thermodynamiquement favorisée, tandis que l'interaction d'un tel groupe avec la molécule d'eau est défavorisée; cette tendance des groupes non polaires de s'associer entre eux dans un milieu aqueux reflète le phénomène de l'hydrophobie.

La "liaison hydrophobe"<sup>1</sup> - que l'on appelle couramment l'interaction hydrophobe - qui donne naissance à la création d'une structuration micellisée est reliée à des interactions à courte distance de type Van der Waals entre les branches apolaires et évidemment le résultat de ce phénomène spontané de

de la chaîne tendant à se replier est de diminuer la probabilité d'approche des molécules d'eau.

Un travail très intéressant, effectué par FRANK et EVANS <sup>2</sup> a permis de suivre les changements des fonctions thermodynamiques au cours du transfert d'une molécule-modèle abandonnant un milieu non polaire pour se placer dans un milieu aqueux. De petites molécules ont été utilisées comme modèles afin de tirer une première information qui constituerait la base de comparaison avec les chaînes macromoléculaires. Ainsi, certains hydrocarbures ont été étudiés par FRANK et EVANS et également des molécules qui contiennent des groupes polaires et non polaires à la fois, tels que des alcools, des éthers, des amines etc. On obtient, ainsi, une meilleure notion des liaisons qui sont responsables de la stabilisation de la structure native de certaines protéines dans l'eau et de toute macromolécule amphi-pathique.

KAUZMANN <sup>1</sup> a rassemblé les informations disponibles, à partir des études sur les petites molécules-modèles et il a abouti aux conclusions suivantes :

- le transfert d'un hydrocarbure aliphatique d'un environnement apolaire au milieu aqueux est un processus accompagné par une diminution de l'entropie.

L'origine entropique,  $\Delta S < 0$ , d'ailleurs, de la faible affinité des groupes non polaires face à l'eau était déjà mentionnée par d'autres auteurs <sup>2-4</sup>.

- le transfert d'une chaîne latérale aliphatique d'une région apolaire vers l'eau est exothermique, tandis que le processus inverse est endothermique. Par conséquent, l'augmentation de la température (autour de la température ambiante) favorise l'interaction hydrophobe.

- il est fortement possible que les considérations précédentes, valables pour les molécules de certains hydrocarbures étudiés, sont correctes au moins en ordre de grandeur pour des molécules plus complexes.

En considérant que le regroupement des portions hydrophobes de la chaîne latérale à l'intérieur de la structure compacte représente le milieu non polaire, on explique en termes thermodynamiques que l'interaction hydrophobe est favorisée, la chaîne étant dans l'eau, et que le transfert des groupes apolaires de l'eau au milieu non polaire est accompagné d'une :

- augmentation de l'enthalpie
- diminution de l'énergie libre
- augmentation de l'entropie

Au contraire, le transfert des groupes hydrocarbonés d'un milieu apolaire vers l'eau est un processus accompagné d'une :

- diminution de l'enthalpie
- augmentation de l'énergie libre
- diminution de l'entropie

Dans la mesure où la stabilisation de la structure compacte est due aux interactions hydrophobes, il est évident que tout facteur physico-chimique susceptible de provoquer une déstabilisation (ou dénaturation) de cette conformation micellaire dans l'eau modifie également les interactions hydrophobes.

En ce qui concerne l'effet de la température, tenant compte de ce que cette interaction hydrophobe est un processus endothermique, aux températures peu supérieures à l'ambiante, on peut conclure que le phénomène de formation des micelles est favorisé par l'augmentation de la température et qu'un renforcement de l'interaction hydrophobe accompagne cette augmentation de la température jusqu'à atteindre une certaine valeur maximale <sup>6</sup>, appelée "température d'inversion".

Il faut noter que les conclusions concernant la grandeur et le signe des fonctions thermodynamiques,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  et leur dépendance de la température sont valables pour tout modèle <sup>7</sup> qui est basé sur l'analogie du comportement des



solutions de petits hydrocarbures et d'autres composés organiques.

Dans le cas des copolymères étudiés MA/BVE et MA/HVE cette température d'inversion est près de 303°K; en suivant la variation de  $\Delta G_{\text{diss}}$  de dissociation en fonction de la température, par potentiométrie, on a constaté<sup>8</sup> que la courbe  $\Delta G/T = f(\frac{1}{T})$  présente un max vers 303°C où  $\Delta G$  change de signe, tandis que  $\Delta H_{\text{diss}}$  est, à ce point-là, égal à zéro, selon les équations modifiées de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\frac{d(\Delta G/T)}{d(\frac{1}{T})} = \Delta H \quad \text{et} \quad \frac{d(\Delta G/T)}{dT} = - \frac{\Delta H}{T}$$

De telles valeurs maximales de  $\Delta G_{\text{diss}}$  suggèrent que  $\Delta H_{\text{diss}}$  et  $\Delta S_{\text{diss}}$  passent de valeurs négatives à des valeurs positives lors de l'augmentation de température.

A partir des résultats potentiométriques on a pu prévoir, en appliquant la relation précédente que  $\Delta H$  de transition change de signe. Ceci a été vérifié par une autre étude, par calorimétrie, sur le copolymère MA/BVE, qui a fourni les variations de l'enthalpie de dissociation au cours de la transition conformationnelle, lorsque la température augmente.

On a ainsi montré<sup>9</sup> que  $\Delta H$  de transition pour le MA/BVE change de signe dans le domaine de température 25-45°C.

Il faut insister sur le fait que ce résultat comme d'autres résultats analogues qui montrent que les variations  $\Delta H$  dépendent de la température dans le cas des processus gouvernés par l'interaction hydrophobe renforcent les considérations qui ont été déduites de l'étude de petites molécules-modèles.

L'énergie libre de transition d'une conformation hyper-repliée à une forme étendue, non chargée,  $\Delta G_t^0$  à 25°C est 310.cal.mole<sup>-1</sup> et 1110 cal.mole<sup>-1</sup> pour les copolymères de l'anhydride maléique hydrolysé, avec le n-butylvinyléther et l'hexylvinyléther respectivement.

La variation de  $\Delta G_t^{\circ}$  avec la température montre que  $\Delta H_t^{\circ}$  et  $\Delta S_t^{\circ}$  varient eux-aussi. Ce comportement caractéristique a été observé dans le cas d'autres systèmes mettant en jeu des interactions hydrophobes.

A partir de ces deux valeurs de  $\Delta G_t^{\circ}$  à 25°C on a estimé que la contribution du groupe méthylène à la stabilisation de la structure compacte est  $\sim 400 \text{ cal.mole}^{-1}$ . Cette valeur de  $\Delta G_t^{\circ} (\text{CH}_2)$  subit une chute de  $30 \text{ cal.mole}^{-1}$ , en présence d'un dénaturant, tel que l'urée<sup>10</sup>.





BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. KAUFMANN  
Adv. Prot. Chem. 15, 1 (1959).
- 2 H.S. FRANK and M.W. EVANS  
J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).
- 3 J.A.V. BUTLER  
Trans. Farad. Soc. 33, 235 (1937).
- 4 D.D. ELEY  
Trans. Farad. Soc. 35, 1283 (1939).
- 5 C. TANFORD  
"The Hydrophobic effect" Ed J. Wiley & Sons, p. 36 (1973).
- 6 H.A. SCHERAGA, C. NEMETHY, I.Z. STEINBERG  
J. Biol. Chem. 237, 2506 (1962).
- 7 G. NEMETHY and H.A. SCHERAGA  
J. Phys. Chem. 36, 3382 (1962)  
J. Phys. Chem. 36, 3401 (1962)  
J. Phys. Chem. 66, 1773 (1962).
- 8 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
J. Phys. Chem. 74, 2842 (1970).
- 9 V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO, F. DELBEN  
J. Polym. Sci., Part C-39, 241 (1972).
- 10 P.L. DUBIN, U.P. STRAUSS  
J. Phys. Chem. 77, 1427 (1973).
- 11 H.A. SCHERAGA  
"The Proteins" H.V. Neurath Ed., Academic Press, ch. 6,  
p. 515 (1963).



## 1 - METHODES PHYSICOCHIMIQUES PERMETTANT LA MESURE DE LA SOLVATATION PREFERENTIELLE

En physicochimie des solutions de macromolécules le phénomène de la solvataion préférentielle ou adsorption préférentielle \* est lié aux variations de la composition du mélange de solvants au voisinage immédiat de la macromolécule par rapport à sa composition globale.

Ce phénomène est attribué à l'affinité physicochimique plus grande d'un des constituants du solvant binaire qui le conduit à solvater préférentiellement la chaîne macromoléculaire. Ainsi, la différence entre les valeurs des paramètres d'interaction  $X_{12}$  et  $X_{23}$  de chacun des constituants du solvant <sup>1,2</sup>, eau (1) et solvant organique (3), avec le polymère (2) peut influencer la conformation de la chaîne.

Le coefficient d'expansion moléculaire,  $\alpha$ , dépend, évidemment de la composition de la couche de solvataion, donc de la solvataion préférentielle.

Dans cette partie expérimentale notre intérêt consiste à suivre le processus d'un changement de conformation, induit par la variation de la polarité du milieu aqueux, en étudiant la solvataion préférentielle et absolue.

La solvataion préférentielle doit fournir des informations et élucider le problème des interactions entre un polymère donné et chacun des solvants dans différentes proportions du mélange; ceci peut permettre de caractériser des polymères divers en ce qui concerne leur comportement hydrophile ou hydrophobe.

---

\* Nous nous sommes ultérieurement servi des termes "solvataion préférentielle et absolue" comme étant les plus représentatifs.

Les méthodes physicochimiques, qui permettent de déterminer expérimentalement la solvation préférentielle d'un polymère en solution binaire, sont les suivantes :

- a - La diffusion de la lumière (D.D.L.)
- b - Les équilibres de dialyse associés à :
  - $b_1$  - la réfractométrie différentielle
  - $b_2$  - la densimétrie
- c - L'ultracentrifugation
- d - Méthodes spectroscopiques
  - $d_1$  - La spectroscopie infra-rouge
  - $d_2$  - La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
  - $d_3$  - L'inhibition de fluorescence
- e - La chromatographie par perméation sur gel (G.P.C.).

Nous allons citer, brièvement, le principe des différentes méthodes permettant d'étudier le phénomène de la solvation préférentielle.

Nous allons, ensuite présenter la méthode de calcul et les éléments physicochimiques basés sur l'équilibre de dialyse, les volumes spécifiques partiels et les incréments de densité pour arriver à l'équation du coefficient de solvation préférentielle, directement accessible à l'expérience.

a - La diffusion de la lumière (D.D.L.)

L'étude en D.D.L. d'un polymère dans des systèmes binaires en proportions variables de deux constituants permet de tirer des renseignements sur les interactions avec le solvant mixte.

La relation générale pour un polymère, de concentration  $C_2$  et de masse moléculaire  $M_2$  (moyenne en poids) est :

$$\frac{K_{12} \cdot C_2}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_2} + 2 B \cdot C_2 + \dots \quad (\text{III-1.1})$$

où :

$$K_{12} = \frac{2 \pi^2 n^2}{\lambda^4 N} \left\{ \frac{dn}{dC_2} \right\}^2$$

$n$  l'indice de réfraction du solvant

$\lambda$  la longueur d'onde de la lumière dans le vide

$\frac{dn}{dC_2}$  l'incrément d'indice de réfraction

$\Delta R_{\theta} = R - R_0$ , la différence entre le rapport  $R$ , de RAYLEIGH de la solution et celui du solvant  $R_0$

$B$  le deuxième coefficient de viriel

$N$  le nombre d'Avogadro

On a constaté par diffusion de la lumière que la masse moléculaire dépend de la nature et de la composition du solvant binaire. Ce phénomène est dû à la solvation préférentielle et provient du fait qu'il existe une différence entre la valeur de l'incrément d'indice de réfraction,  $\frac{dn}{dC}$ , de la solution par rapport à celle de la couche de solvation.

L'analyse théorique de ce phénomène, faite par un certain nombre d'auteurs <sup>2-6</sup> tente d'exprimer la masse moléculaire apparente d'une macromolécule en fonction du coefficient de solvation préférentielle. On a abouti <sup>3</sup> à la relation suivante :

$$\bar{M}_{app} = \bar{M} \left[ 1 + \alpha \frac{(dn_{12}/d\phi_1)}{(dn/dC_2)_{\phi_1}} \right] \quad (\text{III-1.2})$$

où :

$\bar{M}_{app}$  la masse moléculaire apparente

$\bar{M}$  la masse moléculaire réelle

$\alpha$  le coefficient de solvation préférentielle (défini plus loin)

$\frac{dn_{12}}{d\phi_1}$  l'incrément d'indice de réfraction du mélange de solvants, exprimé en fraction volumique  $\phi_1$ , du constituant 1.

$\frac{dn}{dC_2}$  l'incrément d'indice de réfraction de la solution, à composition constante

Cette relation provient de l'équation (III-1.1) en considérant d'une part la relation valable dans le cas des systèmes binaires, suffisamment dilués pour être considérés comme idéaux :

$$\Delta R_{(90^\circ)} = \frac{2 \pi^2 n_{12}^2}{\lambda^4 N} \left\{ \frac{\partial n}{\partial C_2} \right\}^2 C_2 M_2 \text{ (app)}$$

et d'autre part une relation analogue qui exprime le rapport de RAYLEIGH dans un système ternaire<sup>3,6</sup>, en tenant compte du phénomène de la solvation préférentielle :

$$\Delta R_{(90^\circ)} = \frac{2 \pi^2 n_{12}^2}{\lambda^4 N} \left[ \frac{\partial n}{\partial C_2} + \frac{x_1 V_1^0}{M_2} \frac{\partial n_{12}}{\partial \phi_1} \right]^2 C_2 M_2$$

où :  $\frac{x_1 V_1^0}{M_2} = \alpha$ , le coefficient de solvation préférentielle

$x_1$  le nombre de molécules de solvant 1 adsorbées préférentiellement par chaîne

$V_1^0$  le volume molaire du solvant 1

Les incréments d'indice de réfraction sont mesurés par réfractométrie. Si on connaît la masse moléculaire réelle, on peut déterminer  $x_1$ , après avoir mesuré la masse moléculaire apparente; ce que l'on obtient par diffusion de la lumière.

b - Les équilibres de dialyse

Les coefficients de solvation préférentielle peuvent être obtenus également par une autre méthode basée sur le phénomène de dialyse. Cette dialyse se fait entre la solution du polymère dans le mélange binaire et ce même mélange. Les deux phases sont séparées par une membrane semiperméable.

L'équilibre de dialyse établi, reflète l'égalisation des potentiels chimiques de deux solvants dans les deux phases, en question. Il annule le phénomène de solvation préférentielle.

Le phénomène de solvation préférentielle est ultérieurement accessible à l'expérience, en comparant les incréments d'une grandeur physicochimique (soit l'indice de réfraction,  $n$ , soit la densité,  $\rho$ ) en fonction de la concentration du soluté macromoléculaire, avant et après avoir établi cet équilibre de dialyse, autrement dit, les incréments de  $n$  ou de  $\rho$  en composition constante et en potentiel chimique constant.

b-1. La réfractométrie différentielle

Cette méthode nous fournit le coefficient de solvation préférentielle par la relation <sup>7,8</sup>.

$$\left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}_{\mu_1, \mu_3} = \frac{(\partial n / \partial C_2)_{\mu_3} - (\partial n / \partial C_2)_{m_3}}{(1 - \bar{v}_3 C_3) (\partial n / \partial C_3)_{m_2}}$$

où :  $g_i$ , la concentration en grammes du composé  $i$  par gramme de composant 1

$(\partial g_3 / \partial g_2)_{T, \mu_1, \mu_3}$  le coefficient de solvation préférentielle en g/g

$(\partial n / \partial C_2)_{m_3}$  l'incrément d'indice de réfraction à molalité constante

$(\partial n / \partial C_2)_{\mu_3}$  l'incrément d'indice de réfraction à potentiel chimique constant



$(\partial n / \partial C_3)_{m_2}$	l'incrément d'indice de réfraction du solvant binaire
$\bar{v}_3$	le volume spécifique partiel du composant 3 en ml/g
$C_3$	la concentration du composant 3, en g/ml

b-2. Les mesures des incréments de densité

Nous allons détailler, dans le chapitre 2, cette méthode que nous avons utilisée afin de déterminer la solvation préférentielle des copolymères étudiés.

c - L'ultracentrifugation

Une autre méthode, développée par JACOB et DAUNE<sup>9</sup> consiste à mesurer la variation de la constante de sédimentation avec la composition d'un solvant binaire.

La relation de SVEDBERG donne la constante de sédimentation :

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

où

$$D = \frac{k \cdot T}{f_T}$$

et par conséquent :

$$S = \frac{\bar{M}}{f_T \cdot N} (1 - \rho \bar{v}_2)$$

où :	$\bar{M}$	la masse moléculaire moyenne du polymère
	$D$	la constante de diffusion du soluté
	$\rho$	la densité du solvant
	$\bar{v}_2$	le volume spécifique partiel du soluté
	$f_T$	le coefficient de frottement du soluté dans le solvant
	$k$	la constante de BOLTZMANN

La relation de SVEDBERG dans un solvant binaire, donc, pour un système ternaire, devient :

$$S_{\text{app}} = \frac{\bar{M}_{\text{app}}}{f_{\text{T}} N} (1 - \rho \bar{v}_{2 \text{ app}})$$

où  $\bar{v}_{2 \text{ app}}$  et  $\bar{M}_{\text{app}}$  sont le volume spécifique partiel apparent du polymère et la masse moléculaire apparente, qui sont reliés aux valeurs réelles, par les expressions suivantes <sup>9</sup> :

$$\bar{M}_{\text{app}} = \bar{M} \left( 1 + \gamma \frac{M_1}{\bar{M}} \right)$$

$$\bar{v}_{2 \text{ app}} = \frac{\bar{v}_2 \bar{M} + \gamma \bar{v}_1 M_1}{\bar{M} + \gamma M_1}$$

où  $v_1$  et  $M_1$ , le volume spécifique partiel et la masse moléculaire respectivement, pour le solvant 1.

L'écart quadratique moyen  $\bar{L}^2$  est reliée, d'une part au coefficient de frottement  $f_{\text{T}}$ , et d'autre part, à la viscosité intrinsèque. Par conséquent, la combinaison de la méthode de sédimentation et de la viscosimétrie permet de déterminer le coefficient de solvation préférentielle,  $\gamma$ , qui apparaît aux deux relations précédentes.  $\gamma$  est défini par la relation suivante :

$$\gamma = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)_{\mu_1}$$

où  $v_1$  et  $v_2$  sont les molalités du solvant 1 et du polymère 2 respectivement et  $\mu_1$  le potentiel chimique du solvant 1. Le détail du calcul de  $\gamma$  est donné dans la référence 9.

#### d - Méthodes spectroscopiques

##### d-1. Spectroscopie infra rouge (I.R.)

Des interactions spécifiques entre un composant du solvant et un groupe fonctionnel porté par la macromolécule dissoute dans le solvant mixte peuvent être détectées par

spectroscopie infra rouge. Ainsi, pour une interaction spécifique, telle que la liaison hydrogène, on observe sur le spectre I.R. un déplacement des fréquences des bandes d'absorption. Cet effet est attribué à la formation de complexe entre le polymère et le solvant en question <sup>11,12</sup>

#### d-2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Le temps de relaxation spin-réseau du proton <sup>13-15</sup> et du <sup>13</sup>C <sup>16,17</sup> de chacun des deux solvants dépend de la présence de la macromolécule, de l'autre solvant du mélange et de la composition du solvant mixte dans la couche de solvation; ce temps de relaxation spin-réseau peut être mesuré par spectroscopie R.M.N. Sauf cas particuliers, cet effet est faible et difficile à mettre en évidence.

#### d-3. Spectroscopie d'inhibition de fluorescence

Une autre méthode spectroscopique basée sur un processus préférentiel de la part d'un composant du solvant est l'inhibition de fluorescence. Un solvant du mélange inhibe, dans ce cas-là, un groupe fluorescent porté par la macromolécule. La mesure d'une inhibition préférentielle par un constituant du solvant fournit des renseignements sur la composition du solvant binaire au voisinage du groupe fluorescent <sup>18,19</sup>.

#### e - La chromatographie par perméation de gel (G.P.C.)

Le phénomène de solvation préférentielle a été aussi étudié par une autre nouvelle méthode, la chromatographie par perméation de gel <sup>20-25</sup>.

Les phases ternaires sont injectées sur une colonne chromatographique (phase stationnaire); le gel choisi doit satisfaire quelques conditions nécessaires pour assurer la validité des résultats expérimentaux <sup>20-22</sup>. La phase binaire de la même composition constitue le solvant d'élution, qui permet de séparer le polymère solvaté du solvant injecté. Ainsi, outre le "pic" correspondant au polymère, un second "pic" doit être détecté, puisqu'il y a enrichissement du solvant non adsorbé par rapport à la composition moyenne du solvant binaire.

Le moyen de détection fournit la valeur d'une grandeur physique reliée à l'excès d'un des deux solvants par rapport à la composition de l'éluant. L'analyse quantitative du "pic" correspondant au solvant non adsorbé donne la relation entre hauteur du "pic" et fraction en volume du même solvant.

Le coefficient de solvatation préférentielle est donné par la relation :

$$\lambda_1 = \frac{\Delta\phi_1 \cdot v}{q} = \frac{\Delta\phi_1}{C_3}$$

où :  $\Delta\phi_1$  est l'excès (ou le défaut) de la fraction volumique du solvant 1.

q la quantité de polymère dans le volume v

v le volume d'injection

$C_3$  la concentration du polymère, en g/ml



## 2 - SOLVATATION PREFERENTIELLE OBTENUE PAR DES MESURES D'INCREMENTS DE DENSITE

Les variations de composition en constituants (1) et (3) du solvant mixte dans la solution (variations provenant de la solvatisation préférentielle) par rapport au solvant binaire de la même composition, peuvent être suivies par densimétrie.

Une analyse thermodynamique développée par CASASSA et EISENBERG <sup>7,8</sup> permet de déterminer théoriquement le coefficient de solvatisation préférentielle par des mesures de densité.

Nous allons mentionner les points principaux de cette théorie, qui conduit à la détermination du coefficient de solvatisation préférentielle dans une équation où apparaissent les incréments de densité à composition constante et à potentiel chimique constant, ce qui est accessible à l'expérience.

### 2.1. - DEFINITIONS

Comme nous l'avons dit, le terme "solvatisation préférentielle" exprime l'excès d'un composant du solvant mixte dans le domaine immédiat de la chaîne macromoléculaire par rapport à la composition du mélange global, loin de la macromolécule.

Le coefficient de solvatisation préférentielle est exprimé ici en grammes de solvant organique (3) par gramme de polymère (2); ce coefficient symbolisé par  $(\partial g_3 / \partial g_2)_\mu$  est évidemment relatif à la solvatisation préférentielle par le solvant (3). Dans le cas où il prend des valeurs négatives, il y a solvatisation préférentielle par l'autre solvant (1) :

$$(\partial g_3 / \partial g_2)_\mu = - \frac{g_3}{g_1} (\partial g_1 / \partial g_2)_\mu$$

L'incrément de densité exprime de façon analogue à l'incrément d'indice de réfraction, l'augmentation de la densité,  $\rho_0$ , d'un mélange de solvants, à composition constante, qui résulte de l'addition de  $C_2$  grammes de polymère :

$$(\partial\rho/\partial C_2) = \frac{\rho - \rho_0}{C_2} \quad (\text{III-2.1})$$

où  $\rho$  est la densité de la solution et  $\rho_0$  la densité du solvant.

Dans le cas des solutions diluées, l'augmentation de la densité de la solution est une fonction linéaire de la concentration<sup>26,27</sup>. Ainsi, la densité de la solution en fonction de la concentration obéit à l'équation, caractéristique de diagrammes rectilignes :

$$\rho = \rho_0 + (\partial\rho/\partial C_2)C_2 \quad (\text{III-2.2})$$

La définition du volume spécifique apparent du soluté,  $\phi_2$ , reflète le rythme d'augmentation du volume d'un solvant lorsqu'on a dissous un soluté, ramenée à un gramme de soluté.

$$\phi_2 = \frac{\Delta V}{g_2} \quad \text{en ml/g} \quad (\text{III-2.3})$$

Ce volume spécifique apparent est indépendant de la concentration du soluté, (2), à condition que les concentrations soient faibles, comme on l'a observé dans des cas des solutions de protéines et d'acides nucléiques<sup>26</sup>;  $\phi_2$  est égal dans ce cas au volume spécifique partiel  $\bar{v}_2$ .

Dans le cas contraire où le volume spécifique apparent dépend de la concentration, relativement élevée, du soluté, l'équation liant les deux volumes spécifiques,  $\bar{v}_2$  partiel et  $\phi_2$ , apparent, et la qualité du soluté est :

$$\bar{v}_2 = \phi_2 + \left( \frac{d\phi_2}{dn_2} \right)_{P,T,n_1} n_2 \quad (\text{III-2.4})$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres de moles du solvant et du soluté respectivement.

## 2.2. - THEORIE

L'addition de  $g_2$  grammes de polymère à  $g_0$  grammes d'un mélange de deux solvants, de densité  $\rho_0$ , entraîne une variation,  $V-V_0$ , du volume du système et de façon analogue une variation  $\rho-\rho_0$  de la densité de la solution.

$$\Delta V = V - V_0 \quad \text{et} \quad \Delta \rho = \rho - \rho_0$$

où  $V_0$ ,  $\rho_0$  sont le volume et la densité du solvant mixte et  $V$ ,  $\rho$ , le volume et la densité de la solution.

Le volume spécifique apparent,  $\phi_2$ , du polymère est obtenu par les formules suivantes :

$$\phi_2 = \frac{\Delta V}{g_2} = \frac{V-V_0}{g_2} = \frac{1}{g_2} \left( \frac{g_2+g_0}{\rho} - \frac{g_0}{\rho_0} \right) = \frac{1}{\rho} \left( 1 - \frac{g_0(\rho-\rho_0)}{g_2 \cdot \rho_0} \right)$$

et finalement :

$$\phi_2 = \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \frac{\rho-\rho_0}{C_2} \right) \quad (\text{III-2.5})$$

où  $C_2$  est la concentration en polymère en g/ml.

Le phénomène de solvation préférentielle provoque une variation des potentiels chimiques des solvants,  $\mu_1$  et  $\mu_3$ . Pour atteindre l'égalité des potentiels chimiques de chacun des solvants, à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane, on doit ajouter  $g_2^*$  grammes de polymère dans la solution.

$$g_2^* - g_2 = (\partial g_3 / \partial g_2) g_2 \quad (\text{III-2.6})$$

Ainsi, on aura ramené les valeurs de  $\mu_1$  et  $\mu_3$  (déjà modifiées à cause de la solvation préférentielle) aux valeurs initiales comme dans la phase binaire à l'extérieur du sac, en faisant disparaître la solvation préférentielle. Mais, simultanément, l'addition de  $g_2^*$  grammes de polymère entraîne une augmentation du volume de la solution et il faut introduire un nouveau volume spécifique apparent,  $\phi_2^*$ , en tenant compte des nouvelles valeurs de concentration  $C_2^*$ , et également une nouvelle variation de densité,  $\Delta \rho^*$ .



$$\phi_2^* = \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \frac{\Delta\rho^*}{C_2} \right) \quad (\text{III-2.7})$$

Pratiquement, pour ramener les potentiels chimiques de deux solvants dans la phase ternaire à leurs valeurs dans le système binaire, on effectue une dialyse de la solution contre le mélange de solvants de même composition, à travers une membrane semi perméable.

On doit introduire encore un nouveau volume spécifique apparent,  $\phi_2'$ , puisqu'il est lié au processus de dialyse, ne correspondant ni à  $\phi_2$  ni à  $\phi_2^*$ .

$$\phi_2' = \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \frac{\Delta\rho^*}{C_2} \right) \quad (\text{III-2.8})$$

L'équation (III-2.6) peut, par analogie, être écrite :

$$C_2^* - C_2 = \left( \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1 \mu_3} \cdot C_2$$

soit:

$$C_2^* = C_2 \left[ 1 + \left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}_{\mu_1 \mu_3} \right] \quad (\text{III-2.9})$$

Alors, à partir de l'équation (III-2.7) et (III-2.8) on aboutit à :

$$\phi_2' = \phi_2^* - \left( \frac{1}{\rho_0} - \phi_2^* \right) \left( \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1 \mu_3} \quad (\text{III-2.10})$$

Le volume spécifique apparent,  $\phi_2^*$ , qui est par définition :

$$\phi_2^* = \frac{\Delta V^*}{g_2^*} \quad \text{devient :}$$

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

ou :

$$\phi_2^* = \frac{\phi_2 + (\partial g_3 / \partial g_2)_{\mu_1 \mu_3} \cdot \bar{v}_3}{1 + (\partial g_3 / \partial g_2)_{\mu_1 \mu_3}}$$

Lorsqu'on remplace  $\phi_2^*$  par son expression ci-dessus dans l'équation (III-2.10) on arrive à :

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

En remplaçant  $\phi_2$  et  $\phi_2'$  par les expressions (III-2.5) et (III-2.8) on a :

$$\left( \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1 \mu_3} = \frac{\frac{\Delta \rho}{C_2} - \frac{\Delta \rho}{C_2}^*}{1 - \bar{v}_3 \cdot \rho_0}$$

En tenant compte des définitions  $(\partial \rho / \partial C_2) = \frac{\Delta \rho}{C_2}$  et  $(\partial \rho^* / \partial C_2) = \frac{\Delta \rho^*}{C_2}$ ,

on a finalement :

$$\left( \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right)_{\mu_1 \mu_3} = \frac{\left( \frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right)_{\mu} - \left( \frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right)_{m}}{1 - \bar{v}_3 \cdot \rho_0} \quad (\text{III-2.11})$$

où :

$\frac{\partial \rho}{\partial C_2}^*$  l'incrément de densité à potentiel chimique constant, soit  $(\partial \rho / \partial C_2)_{\mu_1 \mu_3}$

$\frac{\partial \rho}{\partial C_2}$  l'incrément de densité à composition constante, soit  $(\partial \rho / \partial C_2)_{m_3}$

$\bar{v}_3$  le volume spécifique partiel du solvant (3)

La méthode expérimentale pour mettre en évidence ce phénomène de solvation préférentielle exige, alors, la mesure des incréments de densité d'une part, à composition constante des différentes solutions à l'état initial, et d'autre part, à potentiel chimique constant, c'est-à-dire à partir des solutions correspondantes, en ayant rétabli l'équilibre par dialyse. Ainsi, on rétablit l'égalité des potentiels chimiques dont les valeurs initiales ont été "perturbées" <sup>2,27</sup> :

$$\left(\frac{\partial m_3}{\partial m_2}\right)_{T, \rho, \mu_3} = \left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{T, \rho, \mu_3} \cdot \frac{M_2}{M_3} = - \frac{(\partial \mu_3 / \partial m_2)_{T, \rho, m_3}}{(\partial \mu_3 / \partial m_3)_{T, \rho, m_2}} \quad (\text{III-2.})$$

où  $m_i$  et  $\mu_i$ , le potentiel chimique et la molalité du constituant  $i$   
 $M_2$  est la masse moléculaire d'une unité de répétition et  
 $M_3$  la masse moléculaire du solvant organique (3).

C'est le phénomène de la solvation préférentielle qui a provoqué cet écart aux potentiels chimiques du solvant mixte par rapport à leurs valeurs initiales.

Une expression thermodynamique, analogue à celle, ci-dessus (III-2.12) pour le coefficient de solvation préférentielle,  $\alpha$ , défini dans le cadre de la méthode de diffusion de la lumière est la suivante <sup>6</sup> :

$$\alpha = \frac{V_3 \bar{v}_2 \phi_1}{V_2} \cdot \frac{(\partial \mu_3 / \partial m_2)}{(\partial \mu_3 / \partial m_3)} \quad (\text{III-2.13})$$

où :

$V_1$  et  $V_3$  sont les volumes molaires du solvant (3)  
 et du polymère

$\bar{v}_2$  le volume spécifique partiel du polymère

$\phi_1$  la fraction de volume du solvant (1)

Une étude de l'influence de la masse moléculaire sur le coefficient de solvation préférentielle dans le cas du système polystyrène/benzène/cyclohexane a montré que ce coefficient est pratiquement indépendant de la masse moléculaire <sup>3b</sup>. On peut admettre, dans ce cas-là, que la solvation préférentielle se manifeste d'une façon uniforme à travers la chaîne, autrement dit, le nombre de molécules du solvant "en excès" dans la couche de solvation est proportionnel au nombre d'unités monomères.

Par contre, il a été montré que, dans des cas particuliers et sous conditions déterminées, le coefficient de solvation préférentielle dépend de la masse moléculaire <sup>28,29</sup>. Dans ces cas systématiquement étudiés (polystyrène dans des solvants mixtes, organiques à polarité variable) l'effet de la masse moléculaire est d'autant plus important, qu'elle est plus faible. Si la masse moléculaire est très élevée (infinie) il y a une coïncidence des résultats expérimentaux, concernant le coefficient de solvation préférentiel,  $\alpha$ , et les valeurs théoriques <sup>30-32</sup>. Une masse moléculaire infinie correspond à une répartition uniforme des motifs monomères dans la solution; régime dans lequel la théorie des solutions régulières peut être utilisable.

La relation proposée <sup>28</sup> est la suivante :

$$\lambda = \lambda_{\infty} + \frac{A}{M^{1/2} \alpha_{\eta}^3} \quad (\text{III-2.14})$$

Dans cette relation  $\lambda$  est le coefficient de solvation préférentielle déterminé pour un échantillon de masse  $M$ ,  $\lambda_{\infty}$  le coefficient de solvation préférentielle pour un échantillon de masse moléculaire infinie,  $\alpha_{\eta}$  le coefficient d'expansion moléculaire dans le mélange et  $A$  une constante caractéristique du système polymère - solvant mixte.

L'équation (III-2.14) a été vérifiée <sup>33-35</sup> pour des polymères non polaires et elle est valable à condition que les interactions préférentielles soient faibles. D'autre part, même pour des polymères relativement plus polaires <sup>29,36,37</sup>

que le premier polymère étudié, le polystyrène, (cas de la poly(vinyl-2-pyridine) ) la dépendance du coefficient de solvation préférentielle avec la masse moléculaire existe lorsque aucun des solvants n'est capable de créer des interactions préférentielles fortes avec le polymère.

### 2.3. - MODE OPERATOIRE

#### Principe de la technique :

Une solution aqueuse stock a servi comme point de départ pour préparer des solutions de différents pourcentages en 2-chloroéthanol (solutions "mères").

Pour chacune de ces solutions de composition déterminée, on fait varier la concentration du soluté. Pour obtenir ceci, on dilue avec le mélange de solvants de même composition que dans la phase ternaire. Cette dilution nous permet de déterminer les incréments de densité en traçant les courbes de densité en fonction de la concentration en polymère  $(\partial\rho / \partial C_2)_m$ .

D'autre part, on fait une dialyse pour chacune des solutions "mères" (de composition en solvants déterminée), contre le mélange de solvants de même composition. Une fois que l'équilibre de dialyse est établi on fait des dilutions avec le mélange de solvants ayant servi à la dialyse pour obtenir les incréments de densité  $(\partial\rho / \partial C_2)_\mu$ , à potentiel chimique constant.

Donc, le travail expérimental consiste à mesurer les densités de chacune des solutions "mères" et des solutions "mères" dialysées, en faisant varier la concentration en soluté par dilution, et ceci pour chaque composition du mélange de solvants.

#### Principe du densimètre :

Les densités des solutions sont mesurées, de façon indirecte, sur un densimètre, modèle DMA 02D de la Société "ANTON PAAR".

Cet appareil donne les périodes de vibration d'une cavité résonante excitée électroniquement. Le principe du densimètre<sup>38,39</sup> permet de relier la période (mesurée) à la densité (calculée) :

On considère une cellule en forme de U, dont le volume creux est  $V_0$ , de masse  $M_0$ . On remplit cette cellule d'un liquide de densité  $\rho$ , donc la masse totale de ce système est :

$$M = M_0 + V_0 \cdot \rho \quad (\text{III-3.1})$$

L'oscillation d'un tel système, décrite par le modèle simple d'un ressort, donne une fréquence :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{III-3.2})$$

où  $C$  est le coefficient d'élasticité.

En combinant les relations (III-3.1) et (III-3.2) on exprime la période de vibration :

$$T = \frac{1}{f} = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + V_0 \cdot \rho}{C}} \quad (\text{III-3.3})$$

soit

$$T^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + V_0 \cdot \rho}{C} \quad (\text{III-3.4})$$

Si  $T'$  est la période de vibration pour le fluide étalon, de densité  $\rho'$ , on a :

$$T' = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + V_0 \cdot \rho'}{C}} \quad (\text{III-3.5})$$

soit

$$T'^2 = \frac{4\pi^2 M_0}{C} + \frac{4\pi^2 V_0 \cdot \rho'}{C} \quad (\text{III-3.5})$$

et, de façon analogue, pour le liquide échantillon :

$$T^2 = \frac{4\pi^2 M_0}{C} + \frac{4\pi^2 V_0 \cdot \rho}{C} \quad (\text{III-3.6})$$

La différence, membre par membre, entre les relations (III-3.5) et (III-3.6) nous donne :

$$T'^2 - T^2 = \frac{4 \pi^2 V_0}{C} (\rho' - \rho)$$

Si on appelle,  $K = \frac{C}{4 \pi^2 V_0}$ , la constante de l'appareil, on aura :

$$\rho' - \rho = K (T'^2 - T^2) \quad (\text{III-3.7})$$

On peut déterminer cette constante, en mesurant, à température et à pression atmosphérique constante la période d'oscillation de deux fluides de référence de densités connues; on utilise l'air et l'eau distillée :

$$K = \frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}}}{T_{\text{eau}}^2 - T_{\text{air}}^2}$$

Alors, la constante de l'appareil étant déterminée, on calcule la densité d'une solution à partir d'un fluide de référence de densité connue tel que l'eau.

En appliquant la même formule que la relation (III-3.7) on a :

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

Remarques et précautions assurant la précision expérimentale :

- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de dialyse dépend du rapport surface/volume du sac de dialyse, des constantes de diffusion à travers la membrane semi perméable et aussi du rapport du volume de la solution au volume du mélange de solvants, qui doit être beaucoup plus grand que celui du sac de dialyse.

Une dialyse de 48 h est généralement suffisante pour atteindre l'équilibre.

- La thermostatisation à 25°C de la cavité résonante pour la mesure des densités est assurée par un thermostat LAUDA PTR R 20/2 d'une précision  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

- L'élimination des bulles

La présence de microbulles d'air dans la cellule de mesure, remplie par une solution conduit à des valeurs instables et non reproductibles de la période mesurée.

L'apparition des bulles d'air, déjà existantes, est due à l'augmentation de la température de la solution étant dans la cellule thermostatée; pour les éviter, il faut préchauffer la solution juste avant de l'introduire dans la cellule.

D'autre part, on utilise des seringues convenables qui permettent une injection lente de la solution dans la cellule de mesure pour éviter la formation des bulles lors de cette étape.

- La propreté de la cellule de mesure

Le contrôle de propreté se fait en nettoyant la cellule après une mesure plusieurs fois à l'eau, puis au méthanol, ensuite, on la sèche à l'air comprimé, fourni par la pompe de l'appareil. La propreté peut alors être contrôlée par mesure de la densité de l'air.

- L'équilibre thermique

Il faut attendre quelques minutes après l'introduction du liquide afin que cet équilibre thermique soit atteint.





### 3 - DETERMINATION DE LA SOLVATATION ABSOLUE

On remarque que la définition de la solvatisation préférentielle et de son coefficient conduit à des grandeurs d'excès. Autrement dit, le coefficient de solvatisation préférentielle ne donne aucune information sur la composition absolue de la couche de solvatisation d'une macromolécule.

Ainsi, la solvatisation préférentielle ne constitue pas une notion suffisante dans le cas où l'on désire connaître le nombre exact des moles de chaque composant du solvant qui solvatent une mole de polymère ou de l'unité de répétition, en cas d'homopolymère. Ceci est d'autant plus important que, lors d'une transition conformationnelle induite par le changement de composition du mélange de solvants, la composition de ce mélange, qui sert de référence pour la définition de la solvatisation préférentielle, varie.

A partir du résultat expérimental, les valeurs du coefficient de solvatisation préférentielle, on cherche alors à établir une relation théorique entre la composition de la couche de solvatisation et le coefficient de solvatisation préférentielle.

C'est la solvatisation, dite absolue, qu'on va déterminer ensuite, qui donne une image complète de l'état de solvatisation quantitative par l'eau (hydratation absolue) ou par le solvant organique (solvatation absolue par le solvant organique).

Selon la théorie développée par INOUE et TIMASHEFF<sup>40</sup> on considère un sac à dialyse constitué par une membrane semi-perméable; imperméable à la macromolécule et perméable aux deux solvants. On introduit dans ce sac un gramme du composant (1) et  $g_3$  grammes du composant (3).

Le sac est immergé dans un volume (en grand excès) du mélange de solvants de même composition.

On ajoute au contenu du sac une petite quantité  $dg'_2$  grammes du polymère, composant (2).

Suivant le phénomène de solvatation du polymère par les deux composants du solvant binaire, il doit y avoir une diminution de la quantité de chaque solvant à l'état libre à l'intérieur du sac. Si on suppose qu'un gramme du polymère adsorbe  $A_1$  grammes du composant 1 et  $A_3$  grammes du composant 3, la concentration du composant 3, en grammes par gramme du composant 1 devient :

$$g'_3 = \frac{g_3 - dg'_2 A_3}{1 - dg'_2 A_1} \quad (\text{III-3.1})$$

Lorsque l'équilibre s'établit entre l'intérieur (i) et l'extérieur (e) du sac à dialyse, à température et à pression atmosphérique constantes, les potentiels chimiques du composant 3 des deux côtés de la membrane qui sépare la phase ternaire de la phase binaire doivent être égaux :

$$\mu_3^i = \mu_3^e \quad (\text{III-3.2.})$$

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

On suppose que le coefficient d'activité  $\gamma_3^i$  est plus faible que le coefficient  $\gamma_3^e$  en l'attribuant aux interactions du solvant (3) avec le polymère.

Si  $F_3^i$  est la fraction du composant (3) qui ne "participe" pas à ces interactions, le coefficient  $\gamma_3^i$  sera relié à  $\gamma_3^e$  :

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

En remplaçant  $\gamma_3^i$  par cette quantité dans la relation (III-3.2), on aura :

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

En effet, la concentration du composant (3) de la phase binaire doit être diminuée après l'obtention de l'équilibre. La concentration en composant (3), libre, à l'intérieur du sac est égale à sa concentration à l'extérieur lorsque l'équilibre est établi.

A condition que le composant 3 diffuse à travers la membrane, l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_3^i = \mu_3^e$  est maintenue et la quantité correspondante est :

$$dg_3 = g_3 - g_3'$$

en grammes de composant 3 par gramme d'eau.

En remplaçant  $g_3'$  par sa valeur (eq. III-3.1) on aura :

$$dg_3 = \frac{A_3 - g_3 \cdot A_1}{1 - dg_2' \cdot A_1} dg_2' \quad (\text{III-3.3})$$

Cette dernière relation permet de remarquer que la quantité  $dg_3$  qui provient de la diffusion du composant (3) est nulle dans le cas où la solvatisation de deux composants sur le polymère se fait dans la même proportion que dans le mélange des deux solvants. Ainsi, dans ce cas-là la solvatisation ne contient pas de caractère préférentiel et  $dg_3$  est égal à zéro et perd sa signification physique; il n'existe pas de différenciation entre  $g_3$  et  $g_3'$ .

La concentration du composant (2) à l'intérieur du sac est :

$$dg_2 = \frac{dg_2'}{1 - dg_2' \cdot A_1} \quad (\text{III-3.4})$$

Le coefficient de solvatisation préférentielle résulte de deux dernières relations.

$$\left( \frac{dg_3}{dg_2} \right)_{T, \rho, \mu_3} = A_3 - g_3 \cdot A_1 \quad (\text{III-3.5})$$

Cette relation relie le coefficient de solvation préférentielle aux quantités absolues de solvation  $A_3$  et  $A_1$  en grammes du solvant (3) par gramme du polymère et en grammes du solvant (1) par gramme du polymère, respectivement.

4 - RELATION ENTRE SOLVATATION PREFERENTIELLE,  
SOLVATATION ABSOLUE, VISCOSITE ET CHANGEMENT DE CONFORMATION

4.1. - SOLVATATION PREFERENTIELLE ET VISCOSITE REDUITE DE  
MA/BVE ET MA/EVE SOUS FORME ACIDE (f.a.)

Le comportement du copolymère MA/BVE en ce qui concerne la solvatisation préférentielle en mélanges eau/2-chloroéthanol est présenté sur la figure (III-1), tableau (III-1)

Au début, dans le solvant riche en eau, il y a une hydratation préférentielle jusqu'à ~ 30 % de 2-chloroéthanol. Cette hydratation est due aux groupes hydrophiles situés à l'extérieur de la micelle, où la grande majorité des groupes acides sont en contact avec les molécules de l'eau.

Vol % 2-CE	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{m_3}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{\mu_3}$	$\bar{v}_3$ ml/g	$\rho$ g/ml	$\left\{\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right\}_{\mu}$ g/g a)
5	0,238	0,233	0,7938	1,00875	- 0,02 <sub>5</sub>
15	0,259	0,191	0,7925	1,03534	- 0,38
20	0,221	0,155	0,8005	1,04783	- 0,41
30	0,167	0,179	0,8150	1,07092	+ 0,09 <sub>5</sub>
40	0,196	0,232	0,8230	1,09190	+ 0,35 <sub>5</sub>
50	0,234	0,283	0,8280	1,11170	+ 0,61 <sub>5</sub>
60	0,197	0,212	0,8300	1,13036	+ 0,24 <sub>5</sub>
70	0,284	0,205	0,8330	1,14830	- 1,81

TABLEAU III-1

Variation du coefficient de solvatisation préférentielle du MA/BVE sous forme acide dans des mélanges eau-2-chloroéthanol à 25°C et sous pression atmosphérique

a) erreur relative 5 à 10 %

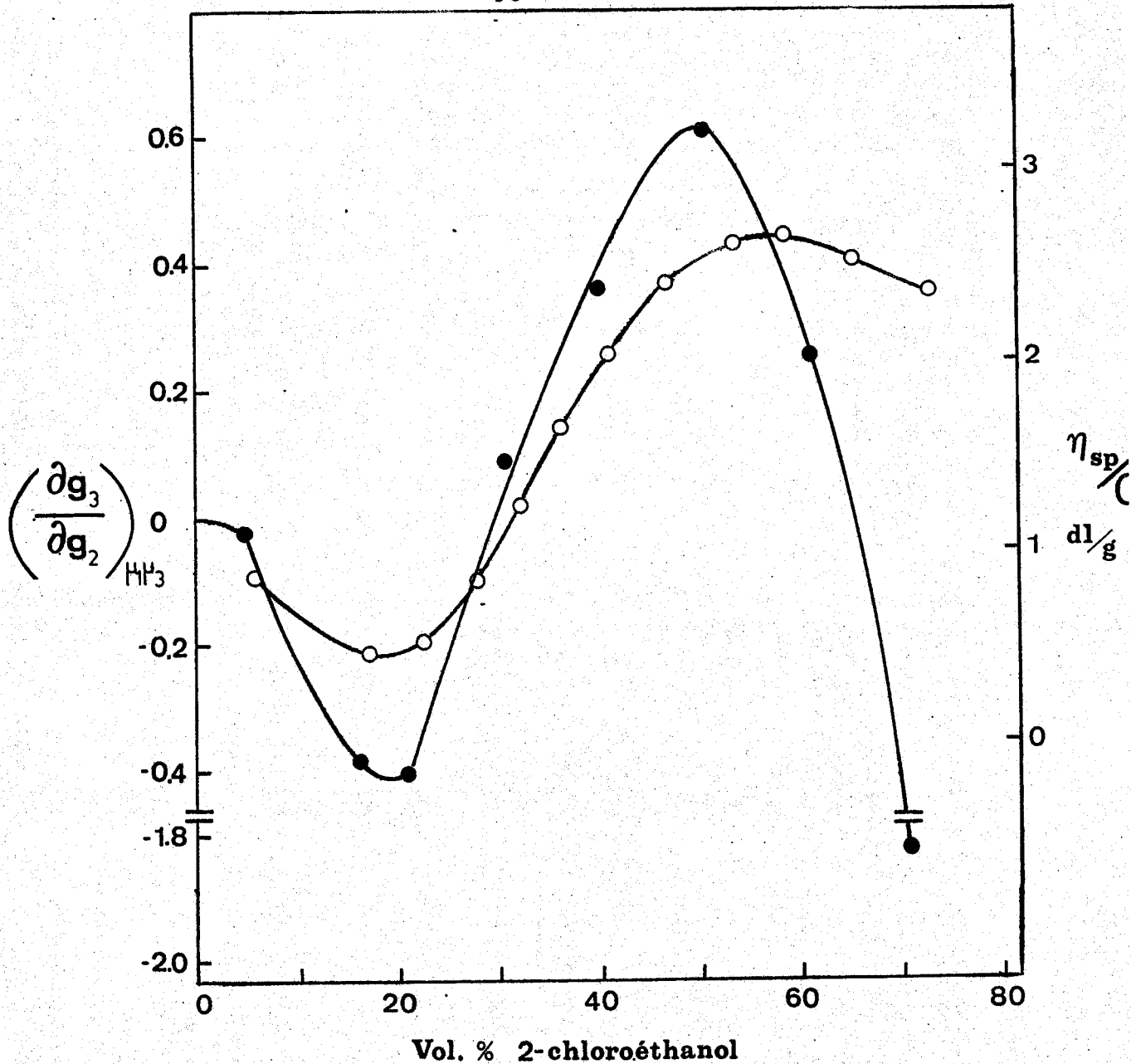


FIGURE III-1

Variation du coefficient de solvation  $\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_\mu$ , (●) et de la viscosité réduite (○) dans le mélange eau/2-chloroéthanol du MA/BVE f.a. à 25°C

A partir de 20 % de 2-chloroéthanol la transition conformationnelle, structure compacte → chaîne étendue a lieu, l'hydratation diminue et ceci se traduit par le fait que des molécules du solvant organique commencent à pénétrer à l'intérieur de la structure micellaire et à solvater les groupes non polaires, en détruisant progressivement la structure compacte.

Au-delà de 30 % de 2-chloroéthanol l'inversion de la solvation préférentielle a lieu; nous observons dans la zone de 30 % à 60 % du solvant organique une solvation préférentielle par celui-ci, due au fait que les chaînes latérales sont en contact avec lui dans la structure étendue, après la transition.

A 50 % le coefficient de solvation préférentielle, par le 2-chloroéthanol, tend à un maximum et au-delà de 50 % diminue; dans des mélanges riches en 2-chloroéthanol, à partir de 60 % il y a une nouvelle inversion de solvation, on remarque une hydratation préférentielle.

Sur la même figure nous avons tracé la variation de la viscosité réduite en fonction de la proportion du solvant mixte en 2-chloroéthanol.

En ce qui concerne la solvation préférentielle dans le cas du MA/EVE, nous avons observé une hydratation préférentielle progressivement croissante, lorsque la proportion du mélange en 2-chloroéthanol augmente (fig. III-2 et tableau III-2), favorisée par la "mauvaise qualité" du solvant organique. Ceci est confirmé par la viscosimétrie. Les deux courbes sont présentées sur la même figure. Par conséquent le MA/EVE présente un caractère sympathique uniquement pour l'eau, en ce qui concerne la solvation préférentielle, tandis que le MA/BVE, étant tout d'abord en état d'hydratation préférentielle, subit ensuite une solvation préférentielle par le solvant organique. Or, le MA/BVE se comporte comme "amphiphile" face aux deux constituants du solvant binaire. Ce comportement amphiphile qui se manifeste en faisant varier la nature du solvant est, en particulier caractérisé par une antipathie face au solvant organique tant que les groupes non polaires latéraux se trouvent à l'intérieur de la micelle et ensuite par une sympathie face au même solvant lorsque ces groupes butyles se déploient dans une conformation plus étendue, durant la transition.

Remarques : La solvation préférentielle du MA/HVE n'a pas été étudiée car ce copolymère est insoluble dans l'eau sous forme non ionisée (forme acide).

BUS  
LILLE



. L'hydratation préférentielle croissante observée pour les deux copolymères dans les mélanges riches en 2-chloroéthanol est tout à fait prévisible : en effet, on compare alors une couche de solvation contenant une certaine quantité d'eau à un mélange de solvants qui en contient de moins en moins.

Vol % 2-CE	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{m_3}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{\mu_3}$	$\bar{v}_3$ ml/g	$\rho$ g/ml	$\left\{\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right\}_{\mu}$ g/g a)
10	0,176	0,168	0,7934	1,02225	- 0,04 <sub>5</sub>
20	0,325	0,294	0,8005	1,04900	- 0,19 <sub>5</sub>
25	0,423	0,399	0,8060	1,05995	- 0,16 <sub>5</sub>
30	0,272	0,241	0,8150	1,07110	- 0,24 <sub>5</sub>
34	0,429	0,383	0,8185	1,07930	- 0,39 <sub>5</sub>
40	0,291	0,232	0,8230	1,09125	- 0,58
60	0,300	0,173	0,8300	1,13260	- 2,12
70	0,291	0,189	0,8330	1,14760	- 2,31 <sub>5</sub>
80	0,292	0,187	0,8340	1,16470	- 3,66 <sub>5</sub>

TABLEAU III-2

Variation du coefficient de solvation préférentielle du MA/EVE sous forme acide dans des mélanges eau/2-chloroéthanol à 25°C et sous pression atmosphérique

a) erreur relative 5 à 10 %

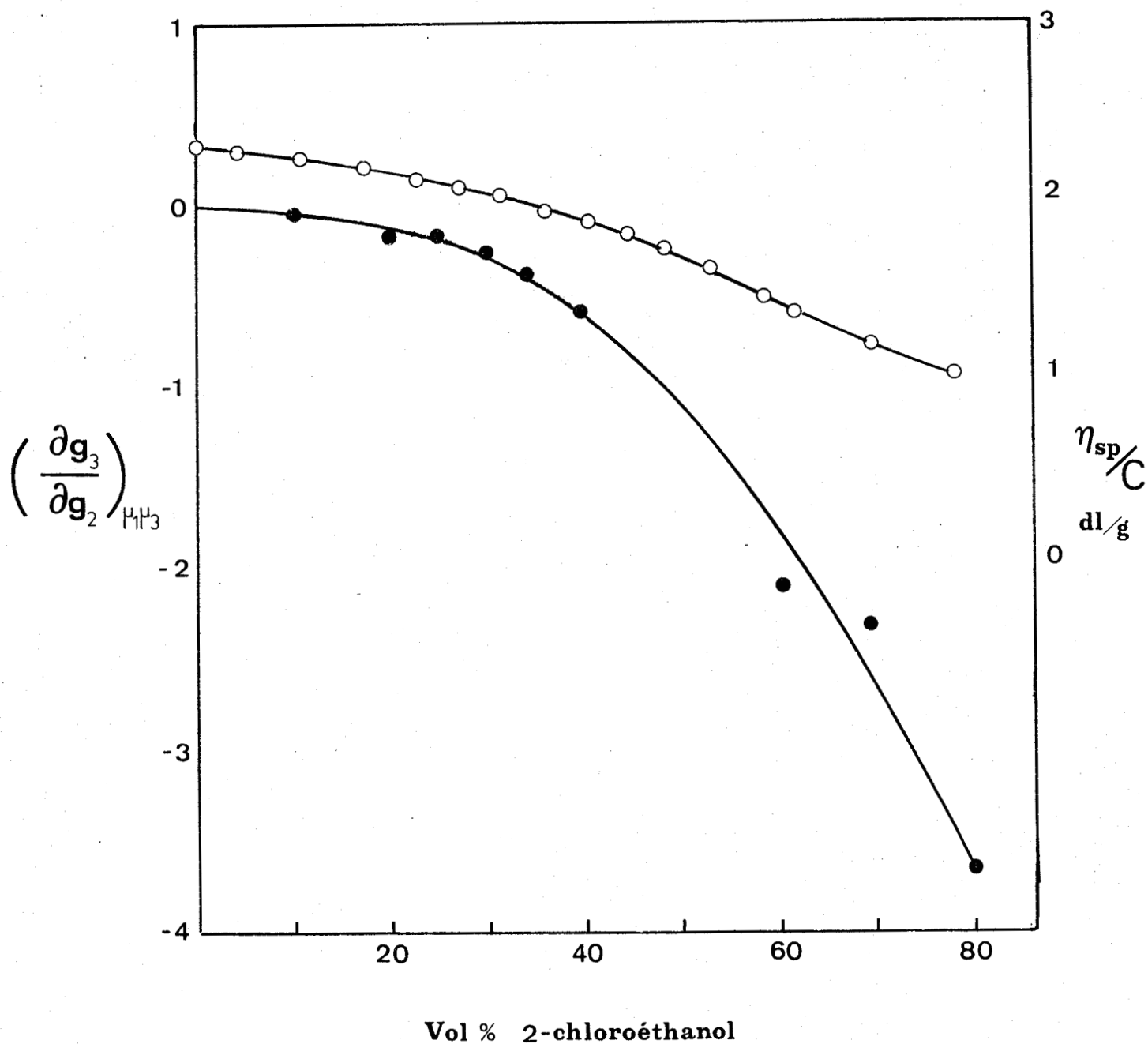


FIGURE III-2

Variation du coefficient de solvation  $\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{H_2O}$  (●) et de la viscosité réduite (○) dans le mélange eau/2-chloroéthanol du MA/EVE f.a., à 25°C





4.2. - SOLVATATION PREFERENTIELLE ET VISCOSITE REDUITE DE MA/EVE, MA/BVE ET MA/HVE SOUS FORME IONISEE (f.i.)

Nous avons étudié la solvatisation préférentielle pour les deux copolymères MA/EVE et MA/BVE sous forme ionisée ainsi que pour le MA/HVE dont les chaînes latérales sont plus longues de deux méthylène par rapport à MA/BVE. MA/HVE n'est soluble dans l'eau que sous forme ionisée.

La variation du coefficient de solvatisation préférentielle en fonction de la proportion de 2-chloroéthanol pour le MA/EVE est présentée sur la figure (III-3) et le tableau (III-3). Le caractère très hydrophile de ce copolymère apparaît nettement dans tout le domaine de composition étudiée; son hydratation préférentielle augmente à mesure que le milieu devient plus riche en solvant organique.

Vol % 2-CE	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{m_3}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{\mu_3}$	$\bar{v}_3$ ml/g	$\rho$ g/ml	$\left\{\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right\}_{\mu_a}$ g/g	$\eta_{rad}$ dl/g
10	0,589	0,320	0,7934	1,02220	- 1,42 <sub>5</sub>	9,80
20	0,552	0,309	0,8005	1,04750	- 1,50 <sub>5</sub>	7,59
30	0,551	0,299	0,8150	1,07035	- 1,97 <sub>5</sub>	5,24
40	0,551	0,268	0,8230	1,09145	- 2,78 <sub>5</sub>	2,72
50	0,520	0,214	0,8283	1,11095	- 3,83	1,47
70	0,481	0,178	0,8330	1,14775	- 6,90	0,74
90	0,775	0,262	0,8352	1,18140	-38,58 <sub>5</sub>	0,87

TABLEAU III-3

Variation du coefficient  $(\partial g_3 / \partial g_2)_{\mu}$  et de la viscosité réduite du MA/EVE sous forme ionisée dans des mélanges eau/2-chloroéthanol à 25°C sous pression atmosphérique

a) erreur relative 5 à 10 %

Les deux formes, acide et ionisée, de ce copolymère mises en comparaison en ce qui concerne la solvatisation préférentielle (fig. III-2 et III-3) nous permettent de remarquer que la chaîne portant des charges électrostatiques voit son hydrophilie augmenter de façon très importante par rapport à la forme acide. Le coefficient d'hydratation préférentielle du MA/EVE (f.i.) est de deux à huit fois plus élevé que celui du MA/EVE (f.a.).

Parallèlement, le comportement viscosimétrique du MA/EVE f.i. révèle une expansion beaucoup plus importante de la chaîne que celle du MA/EVE f.a., dans l'eau; ce fait est attribué aux charges électrostatiques, portées le long du squelette macromoléculaire, qui sont responsables de l'existence des forces répulsives qui amènent ce macrosystème à une conformation plus étendue.

L'addition du 2-chloroéthanol fait diminuer la polarité du milieu; la décroissance de la constante diélectrique provoque une diminution au "rayon de l'atmosphère ionique", selon le modèle simplifié de DEBYE-HÜCKEL qui pourrait être valable au niveau de chaque groupe carboxylate, considéré séparément. L'écran des contre-ions qui apparaît joue un rôle prédominant dans ce cas-là; les forces de répulsion électrostatique deviennent plus faibles, par conséquent la chaîne perd progressivement sa capacité de s'étirer (ou de maintenir ses dimensions) et on remarque expérimentalement que la viscosité réduite diminue lorsque le milieu s'enrichit en 2-chloroéthanol.

Le fait que la viscosité réduite et les dimensions moléculaires décroissent de façon plus importante que dans les solutions correspondantes du MA/EVE f.a., autrement dit, que le coefficient d'expansion moléculaire,  $\alpha$ , devient d'autant plus faible que le milieu est enrichi en 2-chloroéthanol (par conséquent les paramètres d'interaction spécifique polymère-solvant doivent prendre des valeurs plus élevées) nous permet de conclure que le 2-chloroéthanol est encore moins bon solvant que dans le cas du même polyélectrolyte "non chargé". Cette caractéristique du 2-chloroéthanol est en accord avec

la variation du coefficient de solvation préférentielle qui prend des valeurs de plus en plus négatives, donc, avec l'hydratation préférentielle progressivement renforcée.

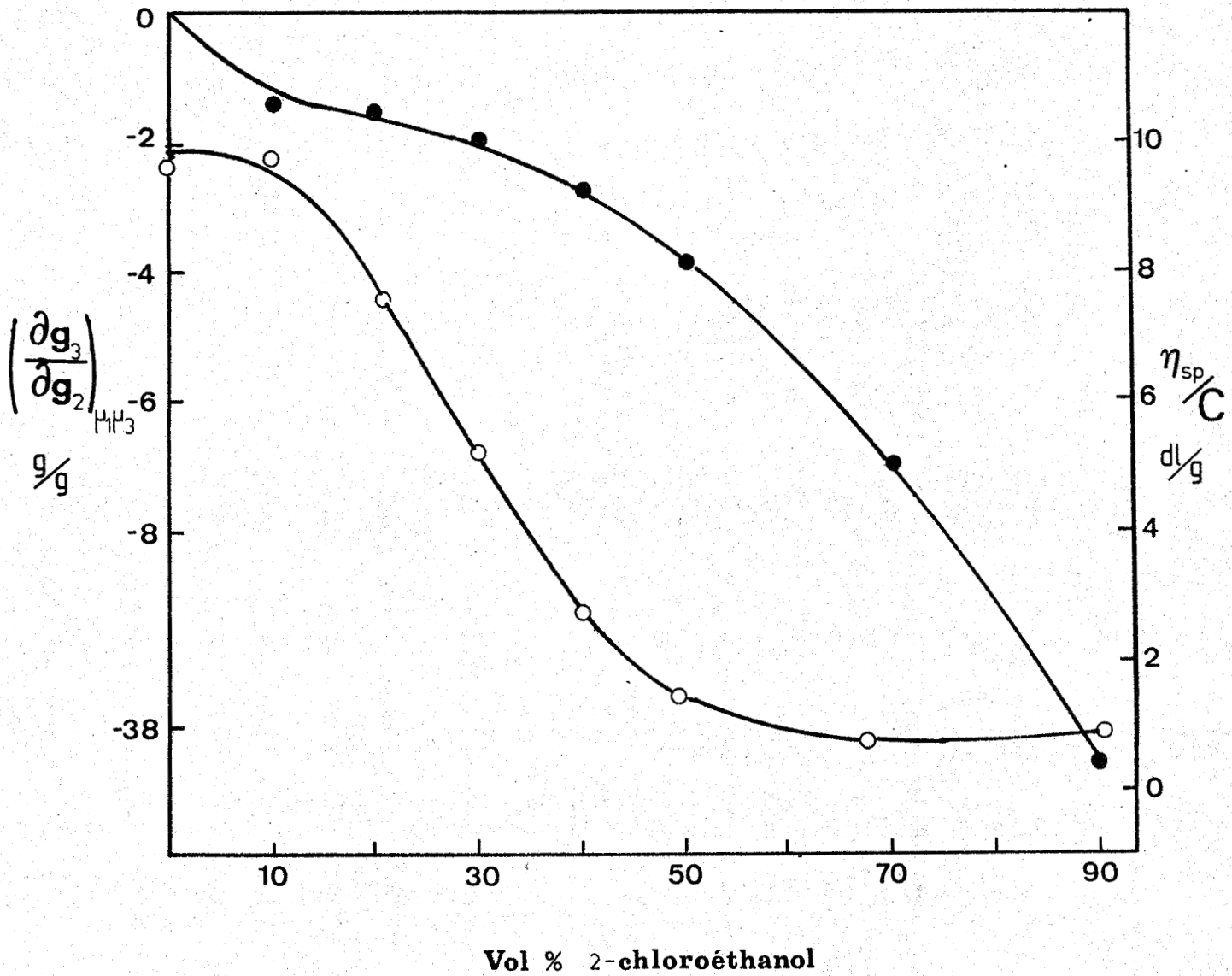


FIGURE III-3

Variation du coefficient de solvation préférentielle  $(\partial g_3/\partial g_2)_{\mu}$  (●) et de la viscosité réduite (○) dans le mélange eau/2-chloroéthanol du MA/EVE sous forme ionisée, à 25°C

La variation du coefficient de solvation préférentielle en fonction de la proportion % en 2-chloroéthanol du solvant mixte pour le MA/BVE f.i. est présentée sur la figure III-4 et le tableau III-4.

Le MA/BVE f.i. présente une hydratation préférentielle dans tout le domaine étudié de composition en 2-chloroéthanol.

Nous avons remarqué que le MA/EVE f.i. et le MA/EVE f.i. (fig. III-3 et III-4) subissent entre 10 % et 40 % une hydratation préférentielle de même amplitude.

Vol % 2-CE	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{m_3}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{\mu_3}$	$\bar{v}_3$ ml/g	$\rho$ g/ml	$\left(\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right)_{\mu_a}$ g/g	$n_{red}$ dl/g
10	0,525	0,209	0,7934	1,0226	- 1,67	46,70
20	0,446	0,154	0,8006	1,0479	- 1,81	-
30	0,439	0,168	0,8150	1,07105	- 2,13	34,50
40	0,441	0,184	0,8230	1,09195	- 2,54	25,20
50	0,363	0,184	0,8283	1,1116	- 2,26	14,70
70	0,237	0,200	0,8330	1,1481	- 0,85	3,50
90	0,170	0,152	0,8350	1,1813	- 1,32	1,14

TABLEAU III-4

Variation du coefficient de la solvation préférentielle et de la viscosité réduite du MA/BVE forme ionisée dans des mélanges eau/2-chloroéthanol à 25°C, sous pression atmosphérique

a) erreur relative 5 à 10 %

La variation du coefficient de solvation préférentielle suggère une hydratation préférentielle dans le comportement de solvation de  $\bar{v}_3$  en fonction de la composition. Nous avons vu (Fig. III-3) que le MA/BVE f.i. est hydraté préférentiellement et que son hydratation est de plus en plus forte lorsque le milieu devient

plus riche en 2-chloroéthanol. Dans le cas présent du MA/BVE f.i. il semble qu'il adsorbe dans sa couche de solvation plus de molécules de 2-chloroéthanol que le MA/EVE f.i.; ceci semble raisonnable et confirme l'hypothèse selon laquelle la solvation préférentielle par le solvant organique devrait être d'autant plus forte que la macromolécule porte de motifs plus hydrophobes.

Le fait que l'amplitude d'hydratation préférentielle du MA/BVE f.i. est proche de celle du MA/EVE f.i. (fig.III-1 et III-4) dans des mélanges riches en eau, est éventuellement dû à une diminution du volume spécifique partiel,  $\phi_2$ , du polymère MA/BVE f.i. les chaînes latérales aliphatiques, par analogie aux hydrocarbures modèles<sup>41</sup> occupent des espaces partiellement "vides" dans la structure de l'eau<sup>42,43</sup>; l'eau entoure ces groupes non polaires lorsqu'elle hydrate les groupes polaires. Par conséquent, le coefficient de solvation préférentielle doit être plus élevé (en valeur absolue), puisqu'il dépend de la différence  $\phi_2 - \phi_2^*$  (pp. 83-84).

Il faut également noter que vers 20 % de 2-chloroéthanol, le degré d'hydratation préférentielle du MA/BVE chargé est environ quatre fois plus élevé que pour le MA/BVE sous forme acide. Or, il est admis que l'hydratation absolue des groupes carboxylates est environ deux fois plus importante que celle des groupes carboxyliques<sup>44,45</sup>.

Le caractère relativement hydrophobe du polyanion MA/BVE se manifeste au-delà de 40 % vol. de 2-chloroéthanol par une différenciation des coefficients de solvation préférentielle par l'eau où il y a un écart remarquable entre les deux courbes de solvation des polyélectrolytes MA/EVE et MA/BVE chargés.

Si on compare les courbes présentant les variations du coefficient de solvation préférentielle et de la viscosité réduite en fonction de la composition en 2-chloroéthanol du solvant mixte, dans le cas du MA/BVE sous forme acide et ionisée (Fig. III-1 et III-4) on remarque que la structure compacte a totalement disparu, lorsque ce polyélectrolyte se présente sous forme de polyion.



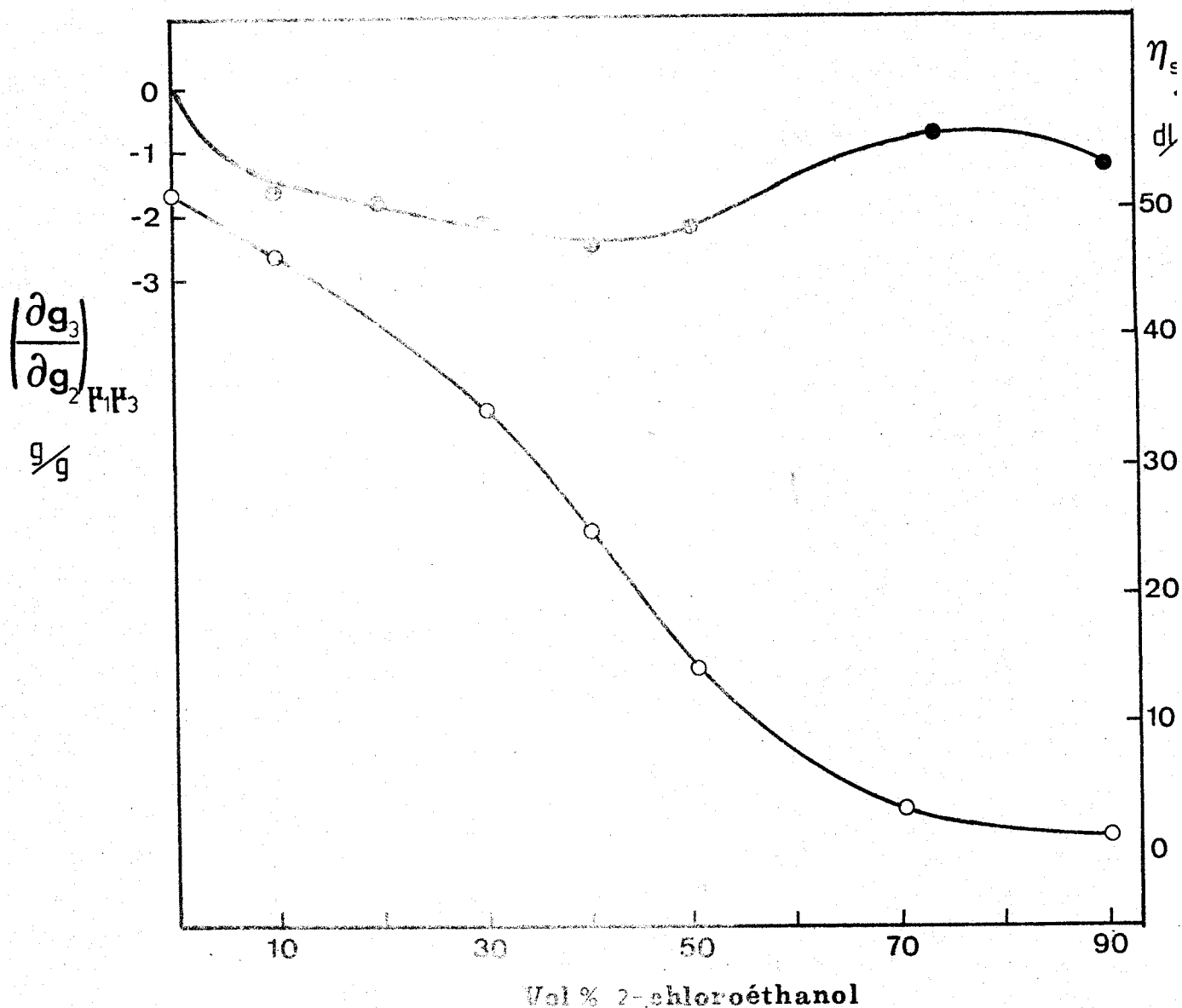


FIGURE III-4

Variation du coefficient de solvation préférentielle  $(\partial g_3/\partial g_2)_{\mu}$  (●) et de la viscosité réduite (○) dans le mélange eau/2-chloroéthanol du MA/BVE sous forme ionisée, à 25°C

On constate que, dans le domaine riche en eau, l'hydratation préférentielle du MA/BVE f.a. se manifeste, les groupes butyles étant en grande majorité masqués à l'intérieur de la structure micellisée. Par contre, le coefficient  $(\partial g_3/\partial g_2)_{T,P,\mu}$  est le résultat de la présence des groupes

non polaires dans le cas du MA/BVE f.i. ainsi que de l'hydratation plus élevée des carboxylates. Ainsi, il est évident que les conditions de solvatation préférentielle, dépendant de l'environnement, ne sont pas les mêmes.

Le comportement viscosimétrique du MA/BVE ionisé ressemble à celui du MA/EVE ionisé. La viscosité réduite décroît en fonction de la composition en 2-chloroéthanol (fig. III-4). La valeur élevée pour la solution purement aqueuse est due à une expansion du polyanion très importante qu'il subit en raison des forces de répulsion électrostatiques.

Pour expliquer la diminution des dimensions moléculaires il faut tenir compte du fait que la chaîne porte le maximum possible des charges électrostatiques, donc, sa couche de solvatation est renforcée de molécules d'eau et d'autre part, l'effet de la polarité décroissante du solvant mixte est prédominant, gouvernant les forces répulsives d'origine électrostatique. Cet effet de la polarité du milieu conduit l'environnement du polyanion à un régime d'atmosphère ionique qui favorise l'augmentation de la constante d'association en paires d'ions; ceci provoque un affaiblissement des forces électrorépulsives. Donc, les dimensions du macroion MA/BVE qui diminuent considérablement sont reliées à la formation des paires d'ions, lorsque le milieu voit sa constante diélectrique varier par l'addition du 2-chloroéthanol et ceci obéit à la relation, dite de la probabilité selon BJERRUM à former des paires d'ions, dont la constante  $K^{-1}$  d'association en paires d'ions est donnée par :

$$K^{-1} = \frac{4 \pi N}{1000} \left( \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k.T} \right) Q(b) \quad (\text{III-4.1})$$

où :  
N le nombre d'Avogadro  
 $z_i e$  le nombre de charge d'un ion  
 $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu  
k la constante de Boltzmann  
T la température absolue  
Q(b) l'intégrale de Bjerrum

En conclusion, le solvant organique ne peut pas solvater préférentiellement le macroion, mais il influence les dimensions de la chaîne par sa constante diélectrique et son acidité. Par conséquent, sur le volume hydrodynamique et les dimensions du MA/BVE ionisé c'est l'effet électrostatique qui joue le rôle principal, tandis que dans le cas du MA/BVE sous forme acide, la prédominance de l'effet solvatant est caractéristique.

Il faut, donc, insister sur le fait que c'est le changement d'état d'ionisation de la chaîne du MA/BVE (non chargé  $\rightarrow$  complètement chargé) qui est responsable du changement de qualité du solvant, dans le domaine 30 - 60 % vol. 2-chloroéthanol.

Dans le cas du MA/EVE ionisé le comportement est similaire à celui du MA/BVE ionisé. Cependant, le premier polyanion est plus hydraté préférentiellement que le deuxième. Cela signifie que l'hydrophilie se manifeste de manière plus intense, même dans l'état ionisé de ces deux polyélectrolytes.

La comparaison entre les deux courbes viscosimétriques du MA/EVE, sous forme acide et ionisée, montre que la viscosité réduite décroît de moitié pour la forme acide, tandis que pour la forme ionisée, elle devient dix fois plus faible, lorsqu'on enrichit le milieu en 2-chloroéthanol.

La variation du coefficient de solvation préférentielle en fonction de la composition % vol. en 2-chloroéthanol du solvant mixte pour le copolymère MA/HVE ionisé est présentée sur la figure (III-5) et le tableau (III-5).

Dans le domaine riche en eau, il existe une hydratation préférentielle dont la valeur maximale est située vers 10 à 20 % vol. 2-chloroéthanol. Cette hydratation préférentielle diminue, ensuite, de manière analogue à celle du MA/BVE sous forme acide. Il est évident que cette diminution de l'hydratation préférentielle au-delà de 15 % pour le MA/HVE polyanion reflète une augmentation relative de la population en molécules de 2-chloroéthanol dans la couche de solvation.

Vol % 2-CE	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{m_3}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2}\right)_{\mu_3}$	$\bar{v}_3$ ml/g	$\rho$ g/ml	$\left\{\frac{\partial g_3}{\partial g_2}\right\}_{\mu}$ g/g a)	$\eta_{sp}/C$ dl/g
10	0,253	0,101	0,7934	1,02295	- 0,81	0,78
20	0,231	0,113	0,8005	1,0479	- 0,73	0,89
30	0,230	0,189	0,8150	1,0711	- 0,32	1,35
40	0,227	0,224	0,8230	1,0918	- 0,03	1,90
50	0,233	0,190	0,8280	1,1115	- 0,54	2,00
60	0,213	0,174	0,8300	1,1305	- 0,63	1,55
70	0,205	0,166	0,8330	1,1481	- 0,89	1,00

TABLEAU III-5

Variation du coefficient de la solvation préférentielle et de la viscosité réduite du MA/HVE, forme ionisée, dans des mélanges eau/2-chloroéthanol à 25°C, sous pression atmosphérique.

a) erreur relative 5 à 10 %

Ensuite, cette macromolécule tend à être solvatée préférentiellement par le solvant organique à 40 %, lorsque la valeur du coefficient de solvation préférentielle tend vers zéro.

Avant de présenter son comportement hydrodynamique en solvant mixte eau/2-chloroéthanol, il faut rappeler que MA/HVE est relativement compact même à l'état ionisé dans l'eau, comme on l'a constaté par titration viscosimétrique <sup>46</sup>.

Si on compare le comportement hydrodynamique du MA/HVE ionisé, fig. III-5, à celui du MA/BVE sous forme acide, on remarque que la structure compacte existe également pour le premier polyélectrolyte, puisque la viscosité réduite, qui est faible dans les mélanges riches en eau, augmente considérablement et atteint une valeur maximale à 40-50 % vol. 2-chloroéthanol.

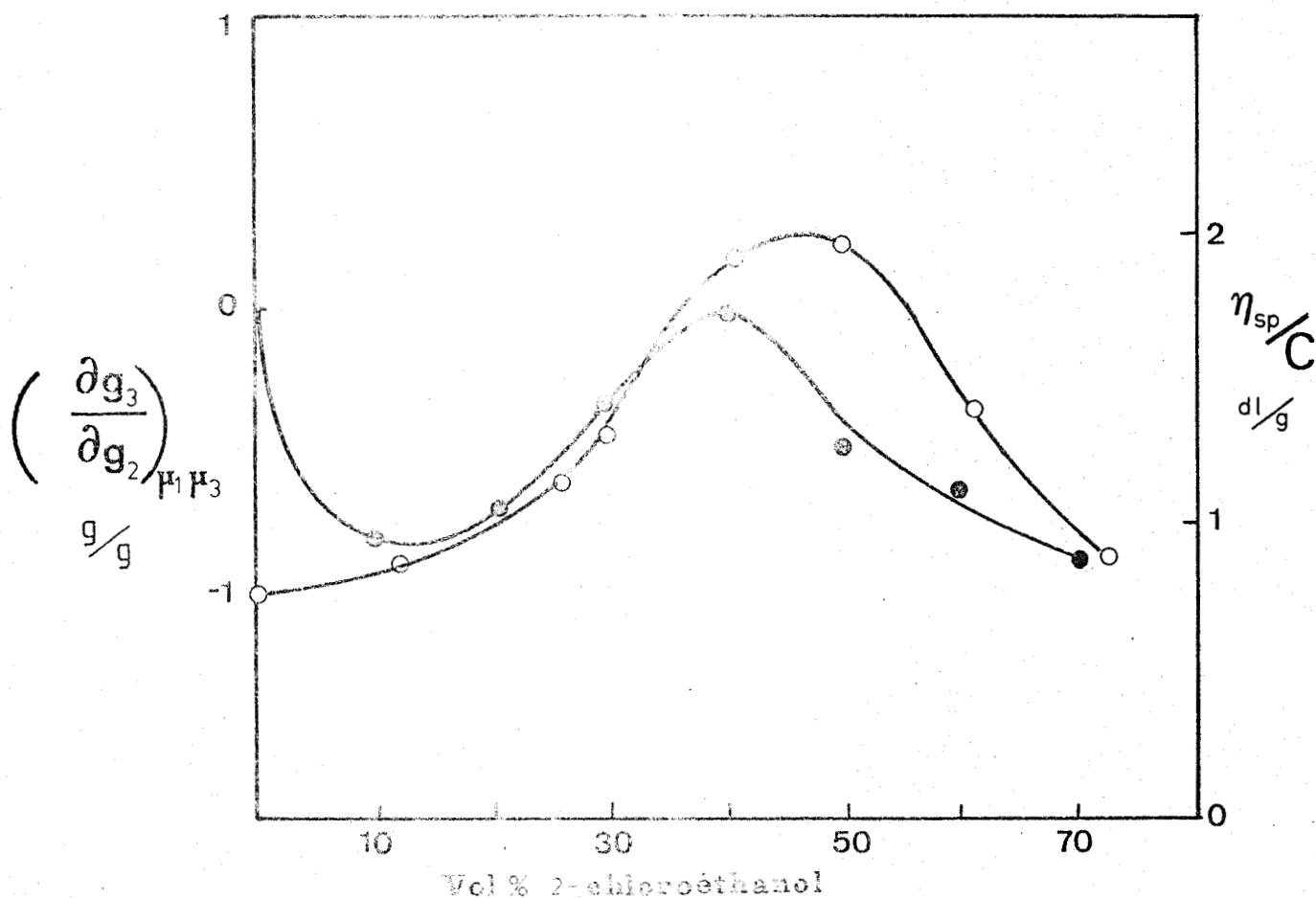


FIGURE III-5

Variation du coefficient de solvation préférentielle  $(\partial g_3/\partial g_2)_{\mu}$  (●) et de la viscosité réduite (O) dans le mélange eau/2-chloroéthanol du MA/HVE sous forme ionisée, à 25°C

Dans le processus de la transition de conformation, structure compacte  $\rightarrow$  étendue du MA/HVE ionisé l'augmentation de la viscosité réduite est de l'ordre de 2,5 fois tandis que celle du MA/BVE f.a. est de l'ordre de 5,3.

En comparant les valeurs du coefficient de solvation préférentielle dans la région 10-20 % vol. 2-chloroéthanol pour le MA/BVE f.a. et le MA/HVE f.i. nous remarquons que l'hydratation préférentielle de ce dernier polyélectrolyte est plus élevée; ce renforcement peut être attribué à l'effet des groupes carboxylate par rapport à celui des carboxyliques.

La structure compacte du MA/HVE ionisé se déploie ensuite lorsque le solvant mixte devient plus riche en 2-chloroéthanol; les dimensions de la macromolécule augmentent et le

solvant organique solvate progressivement des groupes non polaires lors du déroulement de la pelote repliée. Il semble cependant que cette transition de conformation ne se fait pas complètement et ne permet pas au solvant organique de solvater totalement les groupements hexyles. L'exposition de ces groupes au CE n'est que partielle et, leur regroupement hydrophobe existe.

D'après les résultats de la solvatisation préférentielle pour le MA/BVE sous forme acide et pour le MA/HVE ionisé, on constate que l'effet solvatant du 2-chloroéthanol sur les groupements hexyles, bien qu'il soit "a priori", plus important, que celui manifesté sur les butyles ne peut pas être mis en évidence, car l'effet d'interaction intramoléculaire non polaire, renforcé par la présence de deux méthylènes en plus dans la chaîne latérale, s'y oppose et maintient le repliement.

On peut comparer la solvatisation préférentielle et le comportement hydrodynamique du MA/BVE f.a. (Fig. III-1) et du MA/HVE ionisé (Fig. III-5). L'effet d'interaction intramoléculaire à courte distance entre groupes non polaires, dû à la présence de deux méthylènes supplémentaires dans la chaîne latérale, se manifeste de façon plus importante que l'effet électrostatique répulsif, par la création des charges.

Il est intéressant de comparer les résultats de solvatisation préférentielle et de viscosimétrie pour le MA/BVE sous forme acide et le MA/HVE ionisé. On remarque, ainsi, que les degrés d'hydratation préférentielle du MA/HVE ionisé et du MA/BVE acide ont un rapport 2:1 respectivement, leurs chaînes étant en conformation compacte. Comme on le supposera ensuite, la solvatisation absolue par le 2-chloroéthanol est nulle, lorsque la structure compacte existe,  $A_3 = 0$ . Donc, pour la même composition (soit 20 % vol. 2-CE), la valeur de l'hydratation absolue du MA/HVE f.i. est deux fois plus élevée que celle du MA/BVE f.a. (eq. III-3.5). Ceci est en accord avec d'autres résultats montrant que l'hydratation d'un groupe carboxylate est deux fois plus élevée que celle d'une groupe carboxylique <sup>44,45</sup>.

Les valeurs de la viscosité réduite dans les mélanges riches en 2-chloroéthanol (vers 70 %), pour le MA/HVE f.i. diminuent considérablement, tandis que pour le MA/BVE f.acide la diminution est faible. Cette chute dans le cas du premier copolymère est due au fait que le mélange riche en 2-chloroéthanol constitue un mauvais solvant vis-à-vis des groupes carboxylates de ce polyélectrolyte. La présence de deux méthylènes en plus par unité de répétition ne peut pas compenser cette chute brutale de viscosité par rapport à celle du MA/BVE f.acide. L'hydratation préférentielle, renforcée dans ce domaine témoigne de la validité de cette remarque.

L'hydrophilie du polyanion MA/HVE est moins importante que celle du polyanion MA/BVE, elle même plus faible que celle du polyanion MA/EVE.

#### 4.3. - SOLVATATION ABSOLUE DES COPOLYMERES

La variation de la solvatisation absolue par le solvant organique qui accompagne une transition de conformation induit par changement de composition du solvant binaire eau/solvant organique a donné dans le cas de certaines protéines globulaires <sup>40,47-49</sup> une image quantitative, élucidant la question d'une corrélation plus ou moins étroite entre la solvatisation préférentielle et absolue par le solvant organique et la dénaturation restructurante.

De telles études, menées par INOUE et TIMASHEFF<sup>40,47,50,51</sup> sur les interactions des protéines globulaires avec des mélanges eau/solvant organique et, en particulier, avec les mélanges eau/2-chloroéthanol, ainsi que l'étude de la transition conformationnelle de l'acide polyméthacrylique induit par l'addition du 2-chloroéthanol <sup>52</sup> nous ont conduit à mener une étude parallèle en ce qui concerne la solvatisation absolue de nos copolymères.

#### 4.3.1 - Copolymères sous forme non ionisée

Dans le cas du MA/BVE sous forme acide, nous avons supposé que la solvataion absolue par le solvant organique,  $A_3$  est nul dans le domaine de l'hydratation préférentielle, 0-20 % vol. 2-CE, par analogie avec les résultats obtenus pour le PMA<sup>52</sup>. Pour estimer l'hydratation absolue nous nous sommes servi de la relation, reliant les valeurs du coefficient de solvataion préférentielle aux quantités  $A_1$  et  $A_3$  (eq.III.3.5). La valeur minimale obtenue pour l'hydratation absolue,  $A_1$ , de la structure compacte du MA/BVE est 1,36 g d'eau par g de ce copolymère autrement dit, il y a huit molécules d'eau, hydratant un groupement carboxylique.

Si on suppose que cette valeur de  $A_1$  reste constante au cours de la transition de conformation à toute composition du solvant mixte, on obtient les valeurs de la solvataion absolue,  $A_3$ , en utilisant la même équation proposée par INOUE et TIMASHEFF<sup>40</sup> :

$$A_3 = (\partial g_3 / \partial g_2)_{T,P,\mu} + g_3 \cdot A_1$$

La variation de la solvataion absolue par le 2-chloroéthanol en fonction de sa composition dans le mélange des solvants est présentée sur la fig. III-6 et le tableau III-6;  $A_3$  est caractérisée par une croissance monotone lors de la transition conformationnelle, structure compacte  $\rightarrow$  chaîne étendue.

La comparaison des valeurs de l'hydratation absolue,  $A_1$ , entre le MA/BVE et PMA montre que le premier polymère est plus hydraté en structure compacte que le PMA : les valeurs sont  $A_1 = 1,36$  et  $A_1 = 1,05-1,25$  respectivement. A la fin de la transition de conformation (chaîne étendue) la solvataion absolue par le 2-chloroéthanol pour le MA/BVE est  $A_3^{(50\%)} = 2,255$  et pour le PMA est  $A_3^{(40\%)} = 1,30$ ; ceci montre que dans ce domaine-là le MA/BVE est plus solvaté par le 2-chloroéthanol que le PMA. De même, l'amplitude de l'hydratation absolue du MA/BVE dans la conformation micellisée, se traduit par huit molécules d'eau par mole de groupes carboxyliques, tandis que celle du PMA donne cinq à six molécules d'eau, hydratant chaque groupe carboxyle.



% Vol 2-CE	$\left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}$	$g_3$	$A_3$ ( $A_1 = 1,36$ )
5	- 0,02 <sub>5</sub>	0,059	0,05 <sub>5</sub>
15	- 0,38	0,213	- 0,09
20	- 0,41	0,301	- 0,00 <sub>5</sub>
30	- 0,08 <sub>5</sub>	0,516	0,79
40	0,35 <sub>5</sub>	0,804	1,45
50	0,61 <sub>5</sub>	1,205	2,25 <sub>5</sub>
60	0,24 <sub>5</sub>	1,808	2,70 <sub>5</sub>
70	- 1,81	2,813	2,01 <sub>5</sub>

TABLEAU III-6

Acide maléique/n.butylvinyléther, forme acide

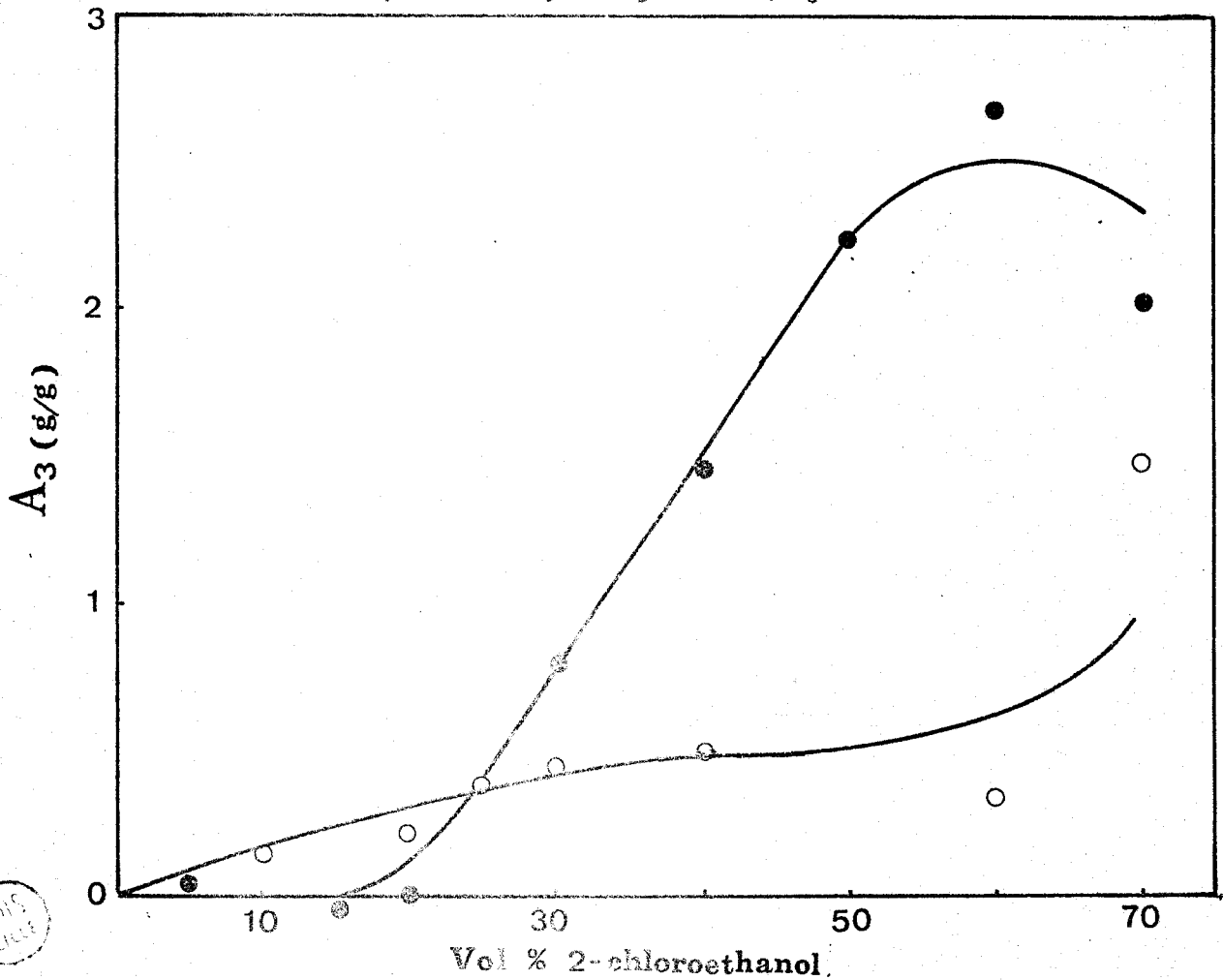


FIGURE III-6

Variation de la solvation absolue,  $A_3$  en fonction de la composition du mélange eau/2-chloroéthanol, des copolymères sous forme acide (●) MA/BVE (○) MA/EVE

Le fait que le MA/BVE se comporte comme un polyélectrolyte plus hydraté que le PMA, tous les deux étant en conformation compacte, peut être relié à la présence de deux groupes carboxyliques adjacents par unité de répétition<sup>53</sup>. Ainsi, on pourrait probablement attribuer ce renforcement de l'hydratation par carboxyle, lorsqu'on passe du PMA au MA/BVE, à une sorte de synergie fonctionnelle des groupes carboxyliques adjacents.

A la fin de la transition de conformation du MA/BVE à 50 % de 2-chloroéthanol, la valeur de la solvation absolue par le 2-chloroéthanol est 2,255 qui correspond à six molécules du solvant organique par unité de répétition. Cette valeur,  $A_3 = 2,255$  est plus élevée que celle du PMA,  $A_3 = 1,3$  qui donne 1,4 molécules de 2-chloroéthanol par unité de répétition. A partir de ces résultats nous pouvons signaler que le MA/BVE a un caractère hydrophobe plus intense que le PMA, lorsque tous les deux sont en conformation déployée.

Sur la même figure (III-6) nous avons tracé la courbe de la solvation absolue, dans le cas du MA/EVE sous forme acide, en fonction de la composition, en 2-chloroéthanol du solvant mixte (Tableau III-7).

% vol. 2-CE	$\left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}_\mu$	$g_3$	$A_3$
10	- 0,04 <sub>5</sub>	0,134	0,14
20	- 0,19 <sub>5</sub>	0,301	0,21 <sub>5</sub>
25	- 0,16 <sub>5</sub>	0,402	0,38 <sub>5</sub>
30	- 0,24 <sub>5</sub>	0,516	0,46
40	- 0,58	0,804	0,51 <sub>5</sub>
60	- 2,12	1,808	0,34 <sub>5</sub>
70	- 2,31 <sub>5</sub>	2,813	1,50

TABLEAU III-7

Acide maléique/éthylvinylether f.a.

En supposant que  $A_1$  ne varie pas (Nous avons choisi pour  $A_1$  la même valeur que dans le cas de MA/BVE  $A_1 = 1,36$  g/g) l'allure de cette courbe montre que la variation de la solvation absolue par le 2-chloroéthanol augmente légèrement, à mesure que ce solvant enrichit le mélange. Au contraire, dans le cas du MA/BVE acide, cette augmentation est renforcée, grâce à la présence de deux groupes méthylènes en plus, manifestant son caractère non polaire, par rapport au copolymère hydrophile MA/EVE.

Des calculs similaires, faits pour le MA/EVE à 50 % donnent  $A_3 = 0,64$ , d'où il y a 1,5 molécules par unité de répétition. Ainsi, le nombre des molécules de 2-chloroéthanol par méthyl ou méthylène est 1,4, 0,75 et 1,51 pour le PMA, MA/EVE et MA/BVE respectivement. Ce résultat montre que la solvation absolue par le 2-chloroéthanol ne varie pas linéairement avec la longueur de la chaîne latérale (cas des MA/EVE et MA/BVE) et dépend de la présence d'un hétéroatome dans la chaîne latérale (cas des PMA et MA/BVE).

Si on fait abstraction de l'existence de la structure compacte dans les mélanges riches en eau, nous pouvons recalculer la variation du coefficient de solvation préférentielle en fonction du volume % en 2-chloroéthanol (fig. III-7). On utilise pour ce calcul les valeurs suivantes pour  $A_1$  et  $A_3$  :

$$A_1 = 1,36 \text{ g/g} \quad \text{et} \quad A_3 = 2,25 \text{ g/g}$$

Cette courbe, dite "courbe hypothétique" de solvation préférentielle se présente, à peu près, comme les courbes décrites par TUZAR<sup>54,55</sup> et coll., qui obéissent à une "inversion de solvation". Cela confirme que l'existence du domaine d'hydratation préférentielle est dû à la structure compacte.

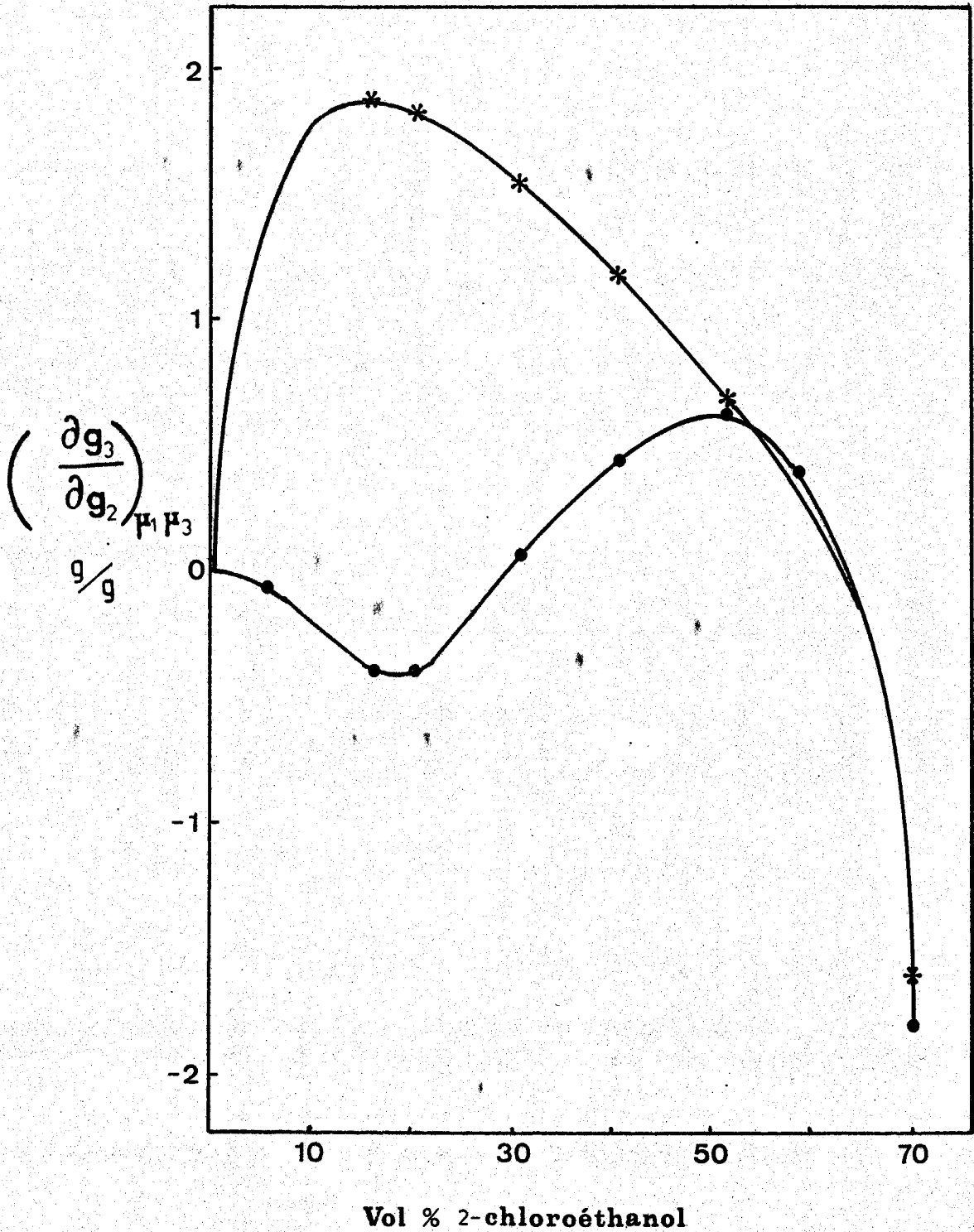


FIGURE III-7

Variation de la solvation préférentielle du MA/BVE dans des mélanges eau/2-chloroéthanol

(●) courbe expérimentale

(\*) courbe hypothétique (valeurs calculées en absence de la structure compacte)

BUS  
LILLE

4.3.2. - Copolymères sous forme ionisée

Nous avons admis à partir des données de la littérature <sup>44,45,47</sup> que l'hydratation absolue des copolymères MA/EVE (a) et MA/EVE (b) à l'état ionisé est deux fois plus forte que celle de leur forme acide.

A partir, donc, de cette valeur,  $A_1 = 2,72$  nous avons tracé les deux diagrammes de la solvation absolue en fonction de la composition du solvant binaire en 2-chloroéthanol (fig. III-8 et Tableau III-8). Nous observons, dans le cas du MA/BVE ionisé une augmentation de la solvation absolue, qui devient de plus en plus importante par rapport à celle du MA/EVE ionisé qui varie peu.

% 2-CE	$\left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}_H$		$g_3$	$A_3$	
	a	b		a	b
10	- 1,42 <sub>5</sub>	- 1,67	0,134	- 1,06	- 1,30
20	- 1,50 <sub>5</sub>	- 1,81	0,301	- 0,69	- 0,99
30	- 1,97 <sub>5</sub>	- 2,13	0,516	- 0,58	- 0,73
40	- 2,78 <sub>5</sub>	- 2,54	0,804	- 0,60	- 0,35
50	- 3,83	- 2,26	1,206	- 0,55	1,02
70	- 6,90	- 0,85	2,813	0,75	6,80

TABLEAU III-8

Acide maléique/éthylvinylether f.i. (a)  
Acide maléique/butylvinylether f.i. (b)

Si on fait la même hypothèse ( $A_1 = 2,72$  g/g) dans le cas du MA/EVE ionisé on obtient la courbe de variation de la solvation absolue en fonction de la proportion, % Vol. en 2-chloroéthanol, du solvant mixte qui est présentée sur la même figure (III-8) et le tableau III-9.

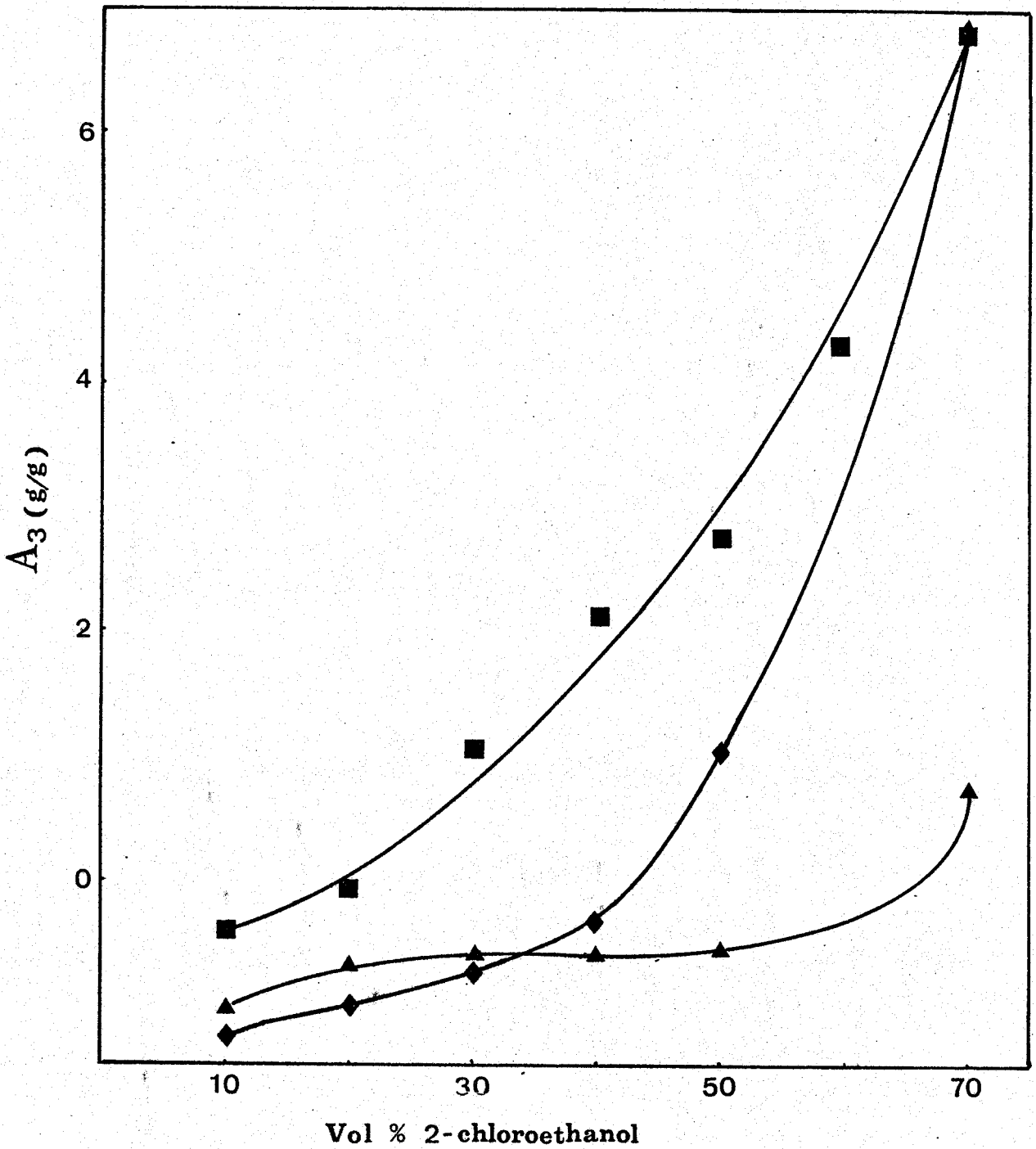


FIGURE III-8

Variation de  $A_3$  en fonction de la composition du mélange eau/2-chloroéthanol des copolymères sous forme ionisée

- ▲ : MA/EVE
- ◆ : MA/BVE
- : MA/HVE

$(A_1 = 2,72)$

BUS  
LILLE

% vol 2-CE	$\left\{ \frac{\partial g_3}{\partial g_2} \right\}_\mu$	$g_3$	$A_3$ ( $A_1 = 2,72$ )
10	- 0,81	0,134	- 0,45
20	- 0,73	0,301	- 0,09
30	- 0,32	0,516	1,08
40	- 0,03	0,804	2,16
50	- 0,54	1,205	2,74
60	- 0,63	1,808	4,29
70	- 0,89	2,813	6,76

TABLEAU III-9

*Acide maléique/hexylvinyléther f.i.*

Les trois courbes, ainsi, tracées montrent que le caractère non polaire se manifeste progressivement à mesure que les chaînes latérales des MA/EVE, MA/BVE et MA/HVE ionisées sont de plus en plus hydrophobes.

Il est intéressant de comparer les courbes de solvation absolue pour le MA/BVE sous forme acide et le MA/HVE ionisé, puisque ces deux copolymères, étant en état de micellisation dans l'eau, subissent une transition conformationnelle plus ou moins importante par addition de 2-chloroéthanol (Figure III-9).

La solvation absolue,  $A_3$ , du MA/HVE ionisé augmente de façon plus importante que dans le cas du MA/BVE acide. Il est caractéristique que le coefficient d'hydratation préférentielle du MA/BVE f.a. atteint une valeur maximale 0,409 à 20 % vol. du 2-chloroéthanol et celui du MA/HVE ionisé est 0,81 à 10 %; ce qui confirme que l'extérieur d'une structure compacte portant des carboxyles (telle que du MA/BVE f.a.) voit sa couche de solvation être deux fois moins hydratée que si ces groupements carboxyliques sont "remplacés" par des carboxylates (cas du MA/HVE ionisé).

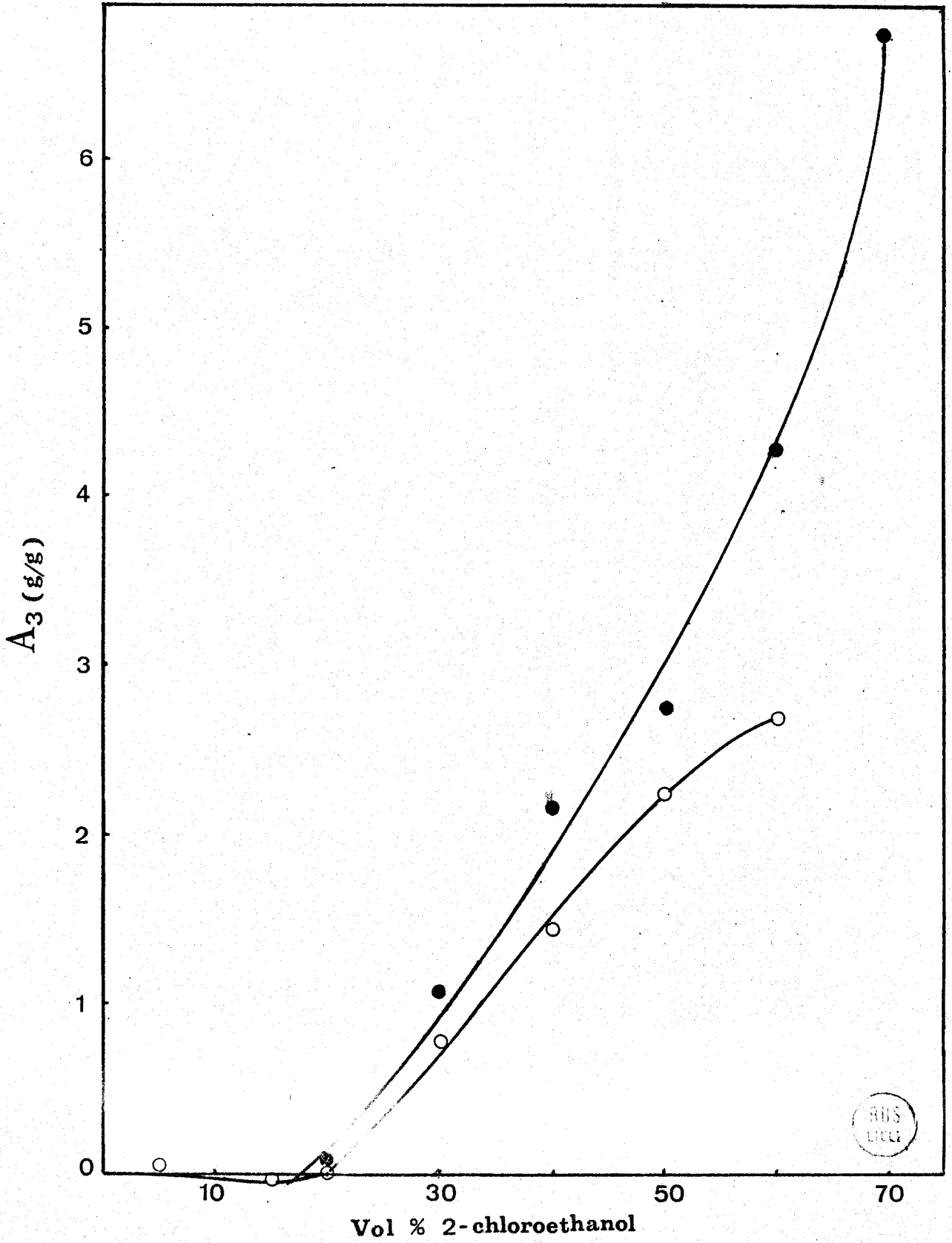


FIGURE III-9

Variation de  $A_3$  en fonction de la composition du mélange eau/2-chloroéthanol

(O) MA/BVE f.a. ( $A_1 = 1,36$ ) (●) MA/HVE ( $A_1 = 2,72$ )



La solvatacion absolue,  $A_3$ , du MA/HVE f.i. est plus élevée, dans les cas traités, que celle du MA/BVE f.a. et ceci dans toute la gamme de composition étudiée du solvant binaire.

Lorsque le coefficient  $(\partial g_3 / \partial g_2)_\mu$  d'hydratation préférentielle atteint la valeur minimale (à 40 %) la solvatacion absolue est  $A_3 = 2,16$  et ceci correspond à six molécules de 2-chloroéthanol, solvatant l'unité de répétition. Ce résultat montre que la solvatacion absolue des groupes hexyles par le 2-chloroéthanol est la même que celle des groupements butyles du MA/BVE sous forme acide, bien que les hexyles constituent une espèce chimique moins polaire que les butyles.

En tenant compte de l'évolution du volume hydrodynamique et des dimensions de la macromolécule, suivis par viscosimétrie - la viscosité réduite est 2,4 fois plus élevée pour le MA/HVE f.i. contre 5,5 fois pour le MA/BVE f.a. - nous devons adopter l'opinion qu'une partie des sites hydrophobes du MA/HVE est engagée, après la transition, dans des interactions avec les molécules de 2-chloroéthanol; l'autre partie continue à être engagée dans des interactions intramoléculaires entre les groupes latéraux non polaires de la chaîne. Par conséquent, la solvatacion absolue par le 2-chloroéthanol dans le cas du MA/HVE ionisé est partielle à cause des interactions intramoléculaires non polaires résiduelles à mesure que le mélange s'enrichit en 2-chloroéthanol. En conséquence, la transition de conformation compacte  $\rightarrow$  dépliée n'a pas lieu totalement.

#### Remarque sur les hypothèses de calcul

Nous avons utilisé comme hypothèse de départ pour l'hydratation absolue  $A_1$  les valeurs  $A_1 = 1,36$  g/g (8 moles  $H_2O$  / mole  $COOH$ ) pour le carboxyle et  $A_1 = 2,72$  g/g (16 moles  $H_2O$  / mole  $COO^-$ ) pour le carboxylate.

Ces valeurs ont été obtenues en supposant d'une part que la solvatacion absolue  $A_3$  est nulle dans la structure compacte, et d'autre part qu'un groupe  $COO^-$  est en moyenne, selon la littérature, deux fois plus hydraté qu'un groupe  $COOH$ .

Les tableaux (III-5) et (III-6) montrent que les valeurs de  $A_3$  calculées selon ces hypothèses sont négatives ce qui est naturellement impossible. Nous sommes donc conduit à calculer de nouvelles valeurs pour  $A_1$  dans le cas des polymères ionisés, en supposant toujours (hypothèse basse) que  $A_3 = 0$ .

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus en milieu riche en eau (10 % 2-chloroéthanol) on obtient alors :

$A_1 = 10,6$  g/g (55 moles  $H_2O$ / mole  $COO^-$ ) pour le MA/EVE f.i.

$A_1 = 12,5$  g/g (75 moles  $H_2O$ / mole  $COO^-$ ) pour le MA/BVE f.i.

$A_1 = 6,05$  g/g (41 moles  $H_2O$ / mole  $COO^-$ ) pour le MA/HVE f.i.

Les valeurs ainsi obtenues sont élevées. Cependant il faut noter que des valeurs du même ordre de grandeur ont déjà été trouvées pour d'autres systèmes (Acide polyglutamique (PLGA) / eau / 2-chloroéthanol : 30 à 40 moles d'eau par mole  $COOH$  ou  $COO^-$ <sup>56</sup> ou PLGA / eau / alcools : 20 à 27 moles  $H_2O$  / mole  $COOH$ <sup>57</sup> ).

Il faut également rappeler que la méthode d'étude employée est basée sur le rétablissement des potentiels chimiques des solvants modifiés par la présence du polymère. On détermine donc en fait le nombre moyen de molécules d'eau thermodynamiquement perturbées par le polymère et ce nombre peut être assez élevé.

Si on compare les valeurs de  $A_1$  obtenues on constate que  $A_1$  est plus élevé pour MA/BVE f.i. que pour MA/EVE f.i. Ces deux polymères sont en conformation déployée. MA/BVE f.i. étant plus hydrophobe il entraîne une structuration plus importante de l'eau dans son voisinage et ceci peut expliquer l'augmentation de  $A_1$ .

Par contre MA/HVE f.i. est encore en structure compacte et les chaînes hexyles sont en grande partie soustraites au solvant. La structuration de l'eau est alors moindre et ceci peut également expliquer la diminution de  $A_1$  par rapport au MA/BVE f.i.

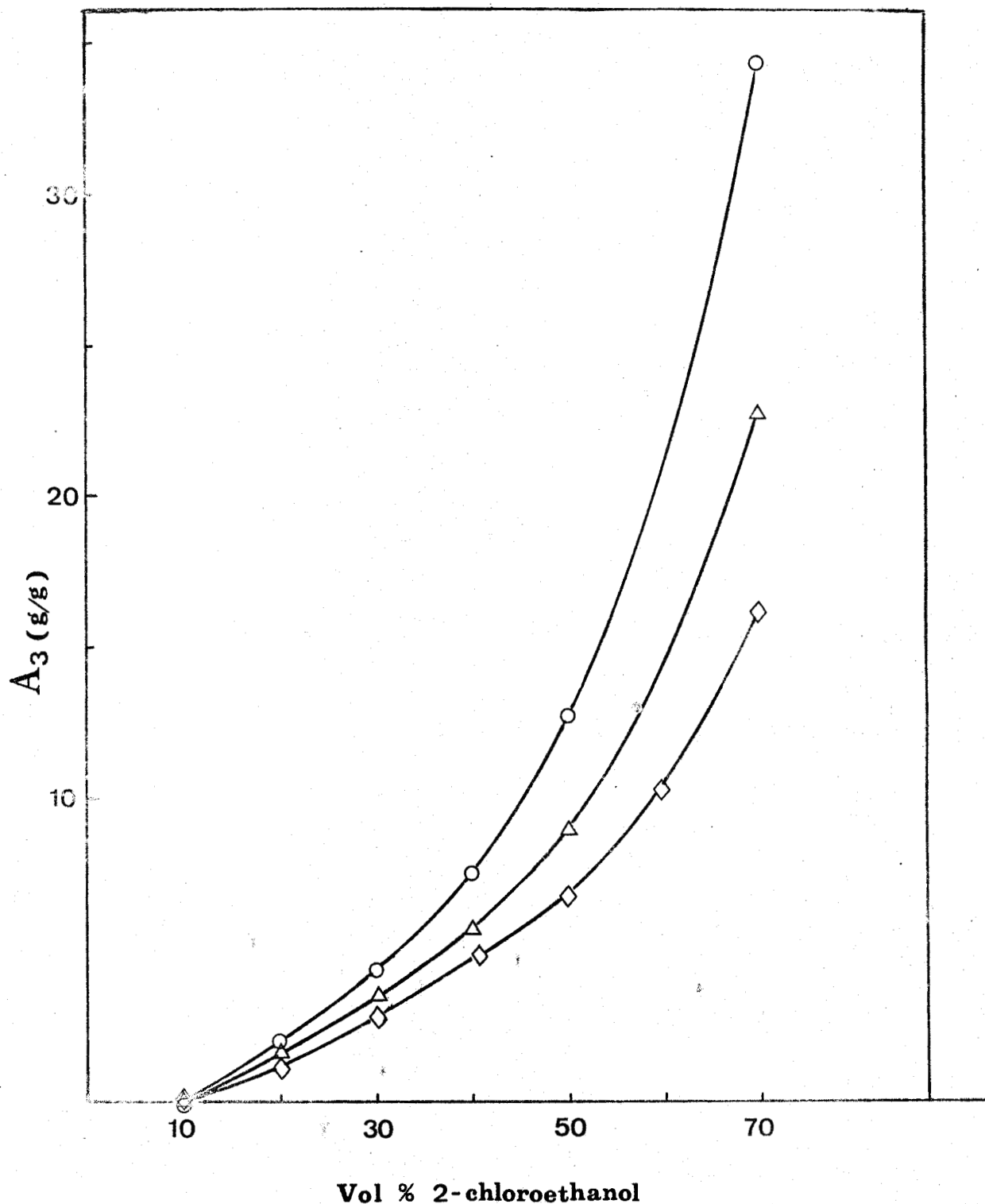


FIGURE III-10

Variation de  $A_3$  en fonction de la composition du mélange eau/2-chloroéthanol des copolymères sous forme ionisée.

(hypothèse basse  $A_3 = 0$  à 10 %)

$\Delta$  : MA/EVE

$\circ$  : MA/BVE

$\diamond$  : MA/HVE

Nota : Si on suppose  $A_3 > 0$  pour MA/EVE f.i. et MA/BVE f.i. cela entraîne une augmentation de  $A_1$  pour ces deux polymères mais ne change pas l'ordre des valeurs.

Si on prend pour hypothèse les valeurs de  $A_1$ , ci-dessus on peut calculer la variation de  $A_3$  pour les trois copolymères ionisés (Fig. III-10).

A 50 % de 2-chloroéthanol les valeurs de  $A_3$  sont de 9, 12,8 et 6,7 g/g pour MA/EVE f.i., MA/BVE f.i. et MA/HVE f.i., respectivement.

Cela indique le caractère plus hydrophobe de MA/BVE par rapport à MA/EVE.

La diminution de  $A_3$  quand on passe au MA/HVE confirme l'hypothèse selon laquelle la structure compacte du MA/HVE n'est pas totalement déployée même en milieu riche en 2-chloroéthanol.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce qui précède de l'influence de l'addition du 2-chloroéthanol sur les groupes ionisés. L'addition de 2-chloroéthanol diminue la constante diélectrique moyenne du milieu et favorise la formation des paires d'ions (eq. III-4.1). Cela devrait conduire à une diminution de l'hydratation absolue à mesure que le milieu s'enrichit en 2-chloroéthanol.

Cependant cet effet est le même sur tous les polymères ionisés, qu'ils soient dans l'état compact (MA/HVE) ou non, puisque les groupes  $\text{COO}^-$  sont toujours en contact avec le solvant. On peut donc penser que cela ne modifie pas le "classement" des trois copolymères.



C O N C L U S I O N





La comparaison des mesures potentiométriques, dans l'eau et des mesures de viscosité en solvant mixte eau/méthanol et eau/2-chloroéthanol a permis de différencier les comportements conformationnels du MA/EVE et du MA/BVE.

Le MA/BVE sous forme acide est en conformation compacte dans l'eau. Il subit, soit lors de son ionisation, soit au cours de l'addition du solvant organique une transition conformationnelle vers un état plus déplié, tandis que le MA/EVE sous forme acide ne présente pas ce comportement.

Une différence de pouvoir solubilisant a aussi été constatée; le MA/BVE en structure compacte dans l'eau est susceptible de solubiliser un composé non polaire, l'azobenzène, tandis que le MA/EVE ne l'est pas.

-:-:-

Une différence de comportement des copolymères alternés MA/EVE et MA/BVE dans des mélanges eau/2-chloroéthanol a été également constatée en ce qui concerne la solvation préférentielle et absolue, en relation avec leurs propriétés hydrodynamiques.

Le premier polyélectrolyte, étant préférentiellement hydraté dans tout le domaine des proportions étudiées du solvant mixte, peut être considéré comme typiquement hydrophile. Par contre, le deuxième est solvaté préférentiellement par le 2-chloroéthanol lorsque ses motifs de répétition sont entièrement exposés au solvant mixte. De plus, il présente des interactions hydrophobes importantes lorsqu'il est en structure compacte dans l'eau et en mélange richement aqueux. Il est donc caractérisé comme étant hydrophobe.

-:-:-



L'effet de la longueur de la chaîne latérale non polaire, qui existe pour les polyélectrolytes MA/EVE et MA/BVE sous forme acide, est aussi remarquable dans le cas des MA/EVE, MA/BVE et MA/HVE sous forme ionisée. En effet, l'augmentation de l'hydrophobie se manifeste expérimentalement par une diminution de l'hydratation préférentielle et une augmentation de la solvataion absolue par le solvant organique à mesure que les chaînes latérales s'enrichissent en groupes méthylènes.

Nous avons également remarqué une corrélation étroite entre la viscosité réduite (les dimensions hydrodynamiques) et la solvataion préférentielle et absolue.

Cet effet de la longueur des chaînes latérales, dont nous avons préalablement parlé, permet d'attribuer l'existence d'un domaine de solvataion préférentielle du MA/BVE f.a. et, par conséquent, de solvataion absolue progressivement croissante, par le 2-chloroéthanol à la présence des groupes non polaires. D'une façon analogue, la diminution de l'hydratation préférentielle et le renforcement de la solvataion absolue des MA/BVE et MA/HVE ionisés est due à la présence des groupes méthylènes plus nombreux que dans le MA/EVE.

--:--:--

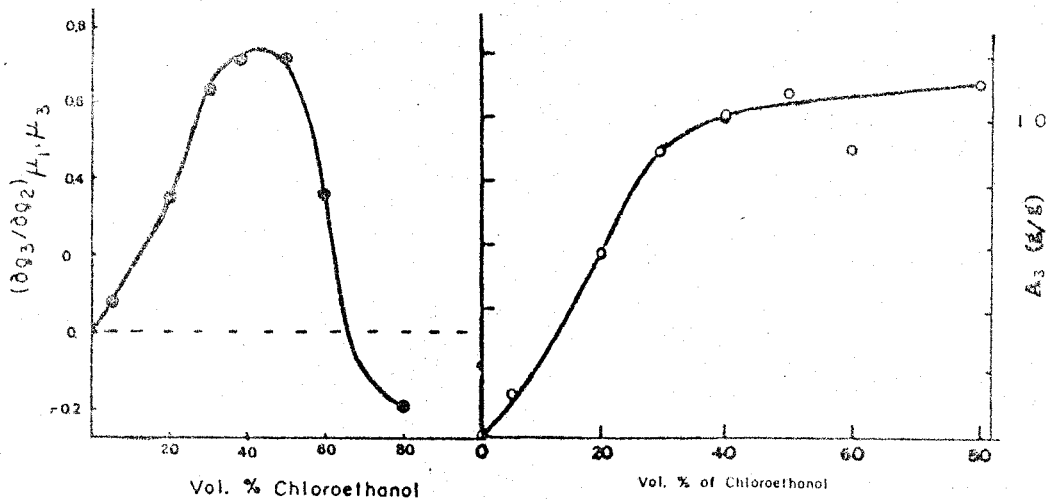
Le comportement de solvataion préférentielle du MA/BVE est similaire à celui observé dans le cas du PMA, mais ces deux macromolécules diffèrent en ce qui concerne la solvataion et l'hydratation absolue. Le MA/BVE présente des valeurs d'hydratation et de solvataion absolue plus élevées que le PMA; le MA/BVE est caractérisé par une hydrophobie plus importante que le PMA.

Nous avons constaté également, en comparant MA/EVE, MA/BVE et MA/HVE que la solvataion absolue n'augmente pas de manière linéaire en fonction de la longueur de la chaîne latérale.

--:--:--

Si on essaie maintenant de faire un rapprochement avec les protéines globulaires qui ont été étudiées du point de vue de la solvatisation préférentielle et absolue par le 2-chloroéthanol \*, on remarque, évidemment tout d'abord, que la structure primaire d'une telle protéine diffère totalement des copolymères MA/RVE. La base commune, qui pourrait permettre de faire une comparaison, est le caractère à la fois hydrophile, provenant des groupes polaires et hydrophobe, provenant des groupes non polaires des aminoacides portés.

Les études menées par INOUE et TIMASHEFF 40,47-51 concernant l'interaction préférentielle de certaines protéines globulaires avec le solvant mixte eau/2-chloroéthanol ont montré que la dénaturation restructurante est accompagnée par des interactions préférentielles avec le solvant organique.



Variation du coefficient de solvatisation préférentielle a) et de la solvatisation absolue b) dans des mélanges eau/2chloroéthanol, de la  $\beta$ -lactoglobuline A (d'après INOUE et TIMASHEFF)

\* Timasheff et coll.

Dans le cas de la  $\beta$ -lactoglobuline A, en particulier, la structure globulaire est stable et la conformation varie peu au-dessous de 10 % Vol. 2-chloroéthanol<sup>47</sup>. La variation du coefficient  $(\partial g_3 / \partial g_2)_\mu$  en fonction de la proportion en 2-CE du mélange montre qu'il y a d'abord une solvatisation préférentielle par le solvant organique qui est renforcée jusqu'à atteindre une valeur maximale située à 40 % en 2-chloroéthanol. Puis, il y a une chute et une inversion à 65 %; au-delà de cette composition une hydratation préférentielle a lieu. Ce comportement solvatant ressemble bien à celui des MA/BVE et PMA. Pourtant, le domaine d'hydratation préférentielle, dans des mélanges riches en eau, n'existe pas puisque les protéines, généralement, contiennent moins de groupes polaires que le copolymère MA/BVE. Par conséquent le potentiel hydrophile de la couche de solvatisation est plus faible. D'autre part, lors de l'addition de solvant organique, certains groupes non polaires des protéines sont rejetés à l'extérieur de la structure globulaire et des groupes polaires à l'intérieur; ainsi l'hydrophobie de la zone extérieure du globule augmente, ainsi que la solvatisation absolue  $A_3$ . La valeur d'hydratation absolue<sup>40</sup> pour le  $\beta$ -lactoglobuline A est  $A_1 = 0,32$  et celle de solvatisation absolue  $A_3$  n'est pas nulle dans le domaine 0-20 % en 2-chloroéthanol où la structure globulaire existe.

Donc, ces différences en ce qui concerne la solvatisation préférentielle et absolue pourraient être attribuées à la nature différente des chaînes latérales et à la couche de solvatisation. Ces comportements différents sont basés sur le fait que la situation est plus complexe dans le cas des protéines en conformation globulaire, complexité provenant du caractère à la fois polaire et apolaire de chaque chaîne latérale. Dans le cas du MA/BVE en structure compacte, aussi bien que celui du PMA, il y a des zones hydrophobes internes totalement soustraites au contact avec le solvant (organique) et des zones hydrophiles externes ayant une disponibilité presque totale de contact avec le solvant (eau). On peut donc parler de coalescence plus marquée entre les microphases polaires et apolaires qui conduit à observer une hydratation préférentielle.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III ET DE LA CONCLUSION

- 1 G. SCATCHARD  
J. Am. Chem. Soc. 68, 2315 (1946).
- 2 W.H. STOCKMAYER  
J. Chem. Phys. 18, 58 (1950).
- 3 C. STRAZIELLE, H. BENOIT  
a - J. Chem. Phys. 38, 675 (1961).  
b - J. Chem. Phys. 38, 678 (1961).
- 4 R.H. EWART, C.P. ROE, P.J. DEBYE, J.R. Mac CARTNEY  
J. Chem. Phys. 14, 687 (1946).
- 5 J.C. KIRKWOOD, R.J. GOLDBERG  
J. Chem. Phys. 18, 54 (1950).
- 6 C. STRAZIELLE  
*"Light Scattering in mixed solvents" in Light Scattering from polymer Solution* M.B. Huglin Ed. Academic Press (1972) p. 633.
- 7 E.F. CASASSA, H. EISENBERG  
J. Phys. Chem. 64, 753 (1960).
- 8 E.F. CASASSA, H. EISENBERG  
J. Phys. Chem. 65, 427 (1961).
- 9 M. JACOB, M. DAUNE  
J. Chim. Phys. 61, 1400 (1964).
- 10 E. MAES  
*Biopolymers* 15, 293 (1976).
- 11 C. LETY-SISTEL, B. SEBILLE, C. QUIVORON  
J. Polym. Sci. 52, 311 (1975).
- 12 C. LETY-SISTEL, B. CHAUFER, B. SEBILLE, C. QUIVORON  
*Europ. Polym. J.* 11, 689 (1975).
- 13 S. BROWNSTEIN, S. BYWATER, J.M.G. COWIE  
*Trans. Farad. Soc.*, 9, 2480 (1960).

- 14 H. LUTJE  
J. Polym. Sci., C.39, 325 (1972).
- 15 K. SATO, A. NISHIOKA  
Polym. J. 3, 244 (1972).  
J. Polym. Sci. A-2, 10, 487 (1972).
- 16 F. LAFUMA, B. CHAUFER, C. QUIVORON  
C.R. Acad. Sci. Paris. C 283 183 (1976).
- 17 T. IZUMI, Y. YOSHIMURA, H. INOUE  
Archives Biochem. & Biophys. 200, 444 (1980).
- 18 C. DUPORTAIL, D. FRÖELICH, G. WEILL  
Europ. Polym. J. 7, 977 (1971).
- 19 L. MOLDOVAN, G. WEILL  
Europ. Polym. J. 7, 1023 (1971).
- 20 B. CHAUFER, J. LESEC, C. QUIVORON  
C.R. Acad. Sci. Paris 284, 881 (1977).
- 21 B. CHAUFER, J. LESEC, C. QUIVORON  
J. liquid Chroma. 2, 633 (1979).
- 22 D. BEREK, T. BLEHA, Z. PEVNA  
J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. 14, 323 (1976).
- 23 A. CAMPOS, L. BORQUE, J.E. FIGUÉRUELO  
J. Chromatogr. 140, 219 (1977).
- 24 C. STRAZIELLE  
Makromol. Chem. 180, 1375 (1979).
- 25 P.R. STRAUB, D.A. BRANT  
Biopolymers 19, 639 (1980).
- 26 H. EISENBERG  
"Biological macromolecules and Polyelectrolytes in  
Solution" ch. 3, p. 48, Clarendon Press Oxford, (1976).
- 27 J.C. LEE, K. GEKKO and N. TIMASHEFF  
"Methods in Enzymology" 61 part H, Ed. C.H.W. HIRS -  
S.N. TIMASHEFF, p. 26 (1979).

- 28 A. DONDOS, H. BENOIT  
Makromol. Chem. 133, 119 (1970).
- 29 A. DONDOS, H. BENOIT  
Makromol. Chem. 179, 1051 (1978).
- 30 A.R. SHULTZ, P.J. FLORY  
J. Polym. Sci. 15, 231 (1955).
- 31 B.E. READ  
Trans. Faraday Soc. 56, 382 (1960).
- 32 J. POUCHLY, A. ZIVNY, K. SOLC  
J. Polym. Sci., Part C 23, 245 (1968).
- 33 A. DONDOS  
Makromol. Chem. 178, 2421 (1977).
- 34 M. HERT, C. STRAZIELLE, H. BENOIT  
Makromol. Chem. 172, 169 (1973).  
Ibid 172, 185 (1973).
- 35 I. KATIME, P. GARRO, J.M. TEIJAN  
Eur. Polym. J. 11, 881 (1975).
- 36 A. DONDOS  
Eur. Polym. J. 12, 435 (1976).
- 37 A. DONDOS, H. BENOIT  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 15, 137 (1977).
- 38 O. KRATKY, H. LEOPOLD, H. STABINGER  
Methods in Enzymology 27 Part D, 98 (1973).
- 39 J. RELDER  
Methods in Enzymology 61 Part H (1979).
- 40 H. INOUE, S.N. TIMASHEFF  
Biopolymers 11, 737 (1972).
- 41 W. KAUZMANN  
Adv. Prot. Chem. 15, 1 (1959).
- 42 G. NEMETHY, H.A. SCHERAGA  
J. Chem. Phys. 36, 3382 (1962)  
Ibid 36, 3401 (1962).

- 43 H.A. SCHERAGA  
"The Proteins" H.V. NEURATH Ed., Academic Press, Ch. 6  
p. 515 (1963).
- 44 I.D. KUNTZ  
J. Am. Chem. Soc. 93, 514 (1971).
- 45 I.D. KUNTZ and W. KAUZMANN  
Adv. Prot. Chem. 28, 239 (1974).
- 46 P. DUBIN, U.P. STRAUSS  
"Polyelectrolytes and their applications" Vol. 2  
Ed. A. REMBAUM, E. SELEGNY (D. REIDEL-DORDRECHT), (1975).
- 47 H. INOUE, S.N. TIMASHEFF  
J. Am. Chem. Soc. 90, 1890 (1968).
- 48 S.N. TIMASHEFF, H. INOUE  
Biochemistry 7, 2501 (1968).
- 49 H. INOUE, S.N. TIMASHEFF  
Accts Chem. Res. 3, 62 (1970).
- 50 H. INOUE, S.N. TIMASHEFF  
Adv. Chem. Soc. 84, 12 (1968).
- 51 H. INOUE, S.N. TIMASHEFF  
Proc. Colloq. Prot. Biol. Fluides 16, 41 (1969).
- 52 V. BOTTIGLIONE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Makromol. Chem. 181, 469 (1980).
- 53 M. APOSTOLOPOULOS, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Makromol. Chem. 183, 1293 (1982).
- 54 Z. TUZAR, P. KPATOCHVIL  
Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 3358 (1967).
- 55 Z. TUZAR, M. BOHDANECKY  
Coll. Czech. Chem. Comm. 34, 289 (1969).
- 56 M. MORCELLET, C. LOUCHEUX  
Biopolymers 19, 2177 (1980).
- 57 T. MORI, J. KOMIYAMA, T. IIJIMA  
J. Chem. Soc. Farad. Trans. 74, 2583 (1978).





## RESUME

Une série de copolymères alternés acide maléique-alkylvinyléther ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes telles que la potentiométrie et la spectrophotométrie infra-rouge. Le comportement conformationnel et la solvataion préférentielle de ces copolymères ont été étudiés dans des mélanges eau/2-chloroéthanol.

A l'état non ionisé dans l'eau le copolymère acide maléique - éthylvinyléther n'adopte pas de conformation particulière contrairement au copolymère acide maléique-butylvinyléther qui est en conformation compacte. Par addition de 2-chloroéthanol, ce dernier subit une transition conformationnelle vers une conformation étendue, qui s'accompagne de changements importants dans la solvataion préférentielle et absolue.

A l'état ionisé les copolymères acide maléique-éthyl ou butylvinyléther sont en conformation étendue et sont hydratés préférentiellement. Par contre le copolymère ionisé acide maléique-hexylvinyléther reste en conformation compacte en raison des fortes interactions non ioniques entre les chaînes hexyles. L'addition de 2-chloroéthanol n'entraîne qu'un déploiement partiel de la conformation compacte, qui est reflété par la solvataion préférentielle.

## MOTS-CLEFS

- COPOLYMERE ALTERNE
- POTENTIOMETRIE
- SOLVATATION
- CONFORMATION
- DENSITOMETRIE
- VISCOSIMETRIE