

N° d'ordre : 1319

50376
1986
11

50376
1986
11

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Pascal Blaise BIBALOU

COPOLYMERISATION DU 2,5 FURANNEDIONE 3 METHYLE
et DE L'ACETATE DE VINYLE :
INFLUENCE D'UN COMPLEXE ENTRE COMONOMERES
SUR LA MICROSTRUCTURE DES COPOLYMERES.



Soutenu le 12 mars 1986.

Membres du Jury : M. LUCQUIN	Président
C. LOUCHEUX	Rapporteur
C. CAZE	Examinateur
F. RIETSCH	Examinateur

A MES PARENTS

*En hommage affectueux et reconnaissant
pour leur dévouement.*

A ANTOINETTE, MA FEMME

*En reconnaissance de son dévouement, de sa
patience et en témoignage de ma profonde
affection.*

A GILDAS, DAN et DYLAN

avec toute ma tendresse

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

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

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

Je remercie très sincèrement Monsieur F. RIETSCH, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Monsieur C. CAZE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille m'a initié à la recherche et veillé sur ma formation de Chercheur. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes sincères remerciements.

Que mes camarades du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire trouvent ici l'expression de mes meilleurs souvenirs.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire : Mademoiselle BECAREN Annie, pour la dactylographie soignée, Madame A.M. CAZE pour la reproduction remarquable des schémas, Mesdames L. SAINLEGER et G. THOMAS pour l'impression et la mise en page de ce mémoire, Monsieur P. LECLERQ pour son aide technique.

GLOSSAIRE

AV	Acétate de vinyle
AC	Anhydride Citraconique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofuranne
Ea	Energie globale d'activation
AIBN	$\alpha\alpha'$ azobis isobutyronitrile
TGD	Thermogravimétrie dérivée
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

P L A N

INTRODUCTION

A - CARACTERISATION DES COPOLYMERES ET DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION

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

B - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

- I - Généralités
- II - Méthode d'étude de la constante d'équilibre
 - 1 - Etude par résonance magnétique nucléaire du proton
 - 2 - Validité et limitation de la méthode exposée
- III - Etude expérimentale du complexe formé par le 2,5 furannedione 3 methyl et l'acétate de vinyle.
 - 1 - Généralités
 - 2 - Etude du système AC - AV en milieu C_6H_{12}
 - 3 - Conclusion.

C - ETUDE CINETIQUE

- I - Méthodes d'exploitation des résultats expérimentaux obtenus lors des études cinétiques des copolymérisations radicalaires alternées.

A - Généralités

B - Méthodes de déterminations des constantes à partir de la relation cinétique générale (23).

a) K petit et Ri constant

b) K grand et Ri constant

c) K petit et Ri pas constant

d) K grand et Ri pas constant

C - Méthode de SHIROTA et COLL.

D - Méthode de TSUCHIDA et TOMONO.

II - Etude cinétique en milieu benzénique.

A) Influence de la concentration en amorceur.

B) Influence de la concentration en comonomères.

a) concentration totale initiale en comonomères constante.

b) concentration totale en comonomères libres dans le milieu réactionnel constante.

c) résultats obtenus.

III - Etude cinétique en milieu Tetrahydrofurannique

IV - Détermination des probabilités d'addition

V - Conclusion.

D - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES COPOLYMERES

I - Généralités

II - Etude par R.M.N.

1 - RMN du proton

2 - RMN du ^{13}C

III - Etude par voie Chimique

1 - Introduction

2 - Analyse thermogravimétrique

- a) Techniques expérimentales
- b) Thermogravimétrie isotherme
- c) Etude de la réaction d'élimination par spectrométrie infra rouge
- d) Thermogravimétrie vraie

IV - Conclusion.

CONCLUSIONS

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

INTRODUCTION

Les mécanismes de copolymérisations alternées ont été et sont toujours l'objet de controverses. Les mécanismes proposés peuvent se classer en trois groupes :

I. MECANISMES NE FAISANT INTERVENIR QUE LES MONOMERES LIBRES

Dans le cadre de ce mécanisme trois hypothèses ont été émises pour expliciter l'obtention de copolymères alternés :

- Existence d'interactions électrostatiques entre les différents monomères polarisés et les radicaux. Ces interactions diminueraient l'énergie d'activation des réactions de propagation croisées. (1)

- Les constantes de vitesse des réactions de propagation croisées supérieures aux autres constantes de vitesse (2)

- Stabilisation par résonance de complexes à transfert de charge formés par les macroradicaux et les monomères (3)

II. MECANISMES NE FAISANT INTERVENIR QU'UN COMPLEXE ASSOCIATIF ENTRE LES COMONOMERES.

On aurait alors homopolymérisation de ce complexe associatif ce qui conduirait à un copolymère alterné. (4)

III. MECANISMES FAISANT INTERVENIR LES MONOMERES LIBRES
ET UN COMPLEXE ASSOCIATIF ENTRE COMONOMERES.

Dans ces mécanismes la phase de propagation mettrait en jeu les comonomères libres d'une part et un complexe associatif entre comonomères d'autre part (5).

Dans le cadre de ce mécanisme deux hypothèses ont été émises sur le comportement, dans la réaction de propagation, du complexe associatif : on aurait soit addition totale du complexe (6), soit addition partielle du complexe (un seul des comonomères du complexe s'additionnerait sur la chaîne en croissance (7)).

Au laboratoire nous avons pu montrer que la copolymérisation du système anhydride maléique-acétate de vinyle s'effectuait par un mécanisme de type III et qu'il était possible de passer à un mécanisme de type I par un simple changement du solvant de la réaction de copolymérisation (le principe étant d'utiliser un solvant complexant de l'un des comonomères de manière à concurrencer la formation d'une espèce associative entre les comonomères).

(5,8,12)

Nous avons développé, dans le présent travail, et dans le but de généraliser les résultats précédents, l'étude de la copolymérisation du système 2,5 furannedione 3 methyl ou anhydride citraconique (AC) - acétate de vinyle (AV). Après une approche cinétique originale nous avons

étudié la configuration de la chaîne macromoléculaire.

La RMN ne semble pas une méthode adaptée à ce type de problème, c'est pourquoi nous avons développé une technique d'étude de la microstructure par analyse thermogravimétrique (Etude des paramètres d'une réaction de décomposition mettant en jeu deux comonomères voisins). Les résultats de l'analyse configurationnelle doivent nous permettre de lever l'incertitude concernant les réactions d'addition (partielle ou totale) du complexe associatif sur la chaîne en croissance.

A - CARACTERISATION DES COPOLYMERES
ET DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION

I - Techniques expérimentales

L'anhydride citraconique (AC) (Aldrich réf. 12 531-8) le benzène, (Merck réf. 1783), l'azobis isobutyronitrile (A I B N) (réf. 801595) sont utilisés tels quels. L'acétate de vinyle (AV) (Merck réf. 803184) est purifié par deux lavages avec une solution aqueuse de soude, puis deux lavages à l'eau, séchage sur Chlorure de calcium et distillation à pression atmosphérique. Le THF (C. Erba réf. 382582) est séché par ajout de benzophénone puis distillé sur sodium. L'éther de pétrole est séché sur CaCl_2 . Les copolymérisations sont effectuées dans des ballons à sceller. Ceux-ci sont raccordés à une ligne à vide et dégazés sous une pression de 10^{-5} torr par la méthode des solidifications et liquéfactions successives. L'opération est renouvelée trois fois. Après scellement sous vide, l'ampoule est mise dans un bain d'huile thermostaté à $\pm 0,1$ °C. Le polymère est précipité dans l'éther de pétrole, redissous dans le THF, puis reprécipité; cette opération étant répétée trois fois, il est ensuite séché sous vide à 40 °C jusqu'à poids constant.

II - Caractérisation par spectrométrie infra rouge

Le spectre infra rouge de la figure 1 est celui d'un copolymère obtenu à partir d'un film de copolymère supporté sur une pastille de KBR (P E .680 de PERKIN ELMER). L'obtention de ce film se fait par évaporation lente d'une solution diluée de copolymère dans l'acétone. L'attribution

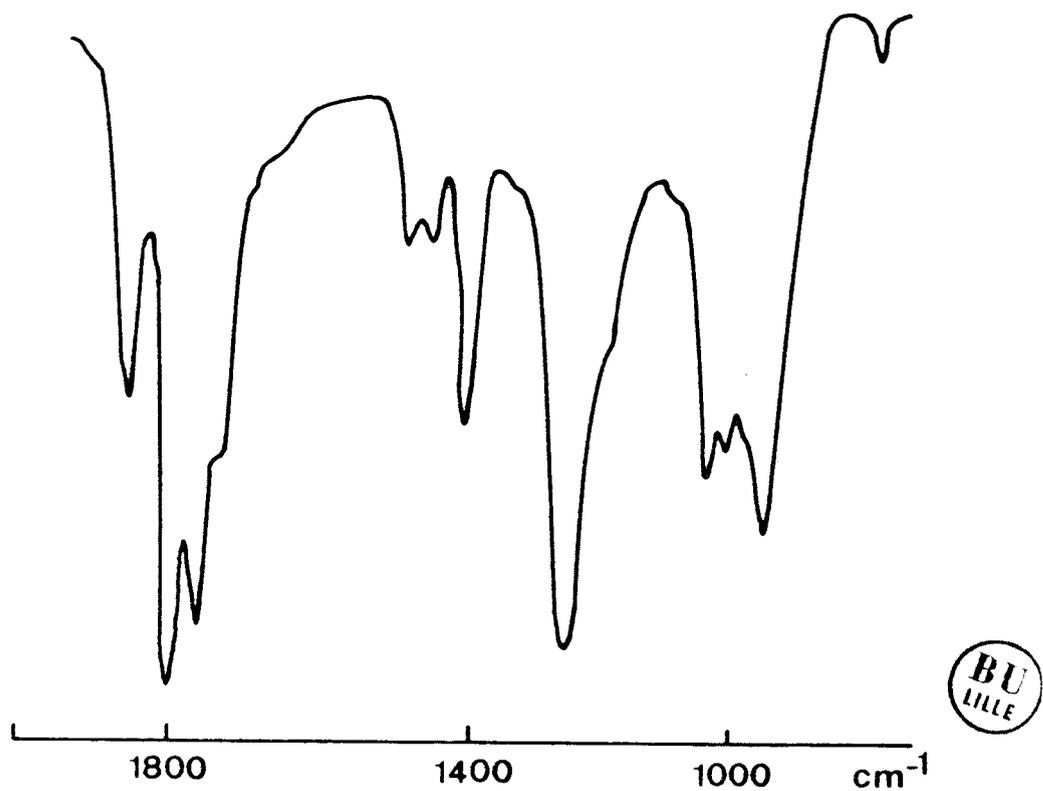


Figure 1

Spectre infra rouge du copolymère AC - AV

des différentes bandes d'absorption (9) est donnée dans le tableau I

III - Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Les spectres ont été déterminés sur un appareil BRUKER WP 60 DS. Ils ont été effectués en milieu pyridinique avec le tétraméthylsilane comme référence. Le spectre de la figure 2 met en évidence quatre massifs de résonance.

Le pic situé à 2,14 ppm, a été attribué aux protons CH_3 (3 et 9) ; le deuxième situé à 1,72 ppm aux protons CH_2 (4), le troisième à 5,4 ppm au proton CH (1), et le massif situé à 3,63 ppm correspond au CH (6).

IV - Détermination de la composition des copolymères.

1 - Par conductimétrie

La composition des copolymères est évaluée par dosage acido-basique des fonctions anhydrides. Le dosage est suivi par conductimétrie à l'aide d'un pont de mesure Wayne Kerr 641, le solvant utilisé est mixte : Acétone-eau (75/25 en volume) l'agent de titrage est la soude aqueuse 0,1 N (10,11)

La figure 3 exprime la variation de la conductance de la solution en fonction du volume de soude versé. Le point équivalent correspond à la neutralisation des deux fonctions acides. Le taux en mole de motifs 2,5 furannedione 3 methyl contenu dans la macromolécule a été calculé par la relation suivante: (avec une incertitude relative de l'ordre de 2%)

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

Tableau I

Attribution des bandes d'absorption infra rouge du copolymère.

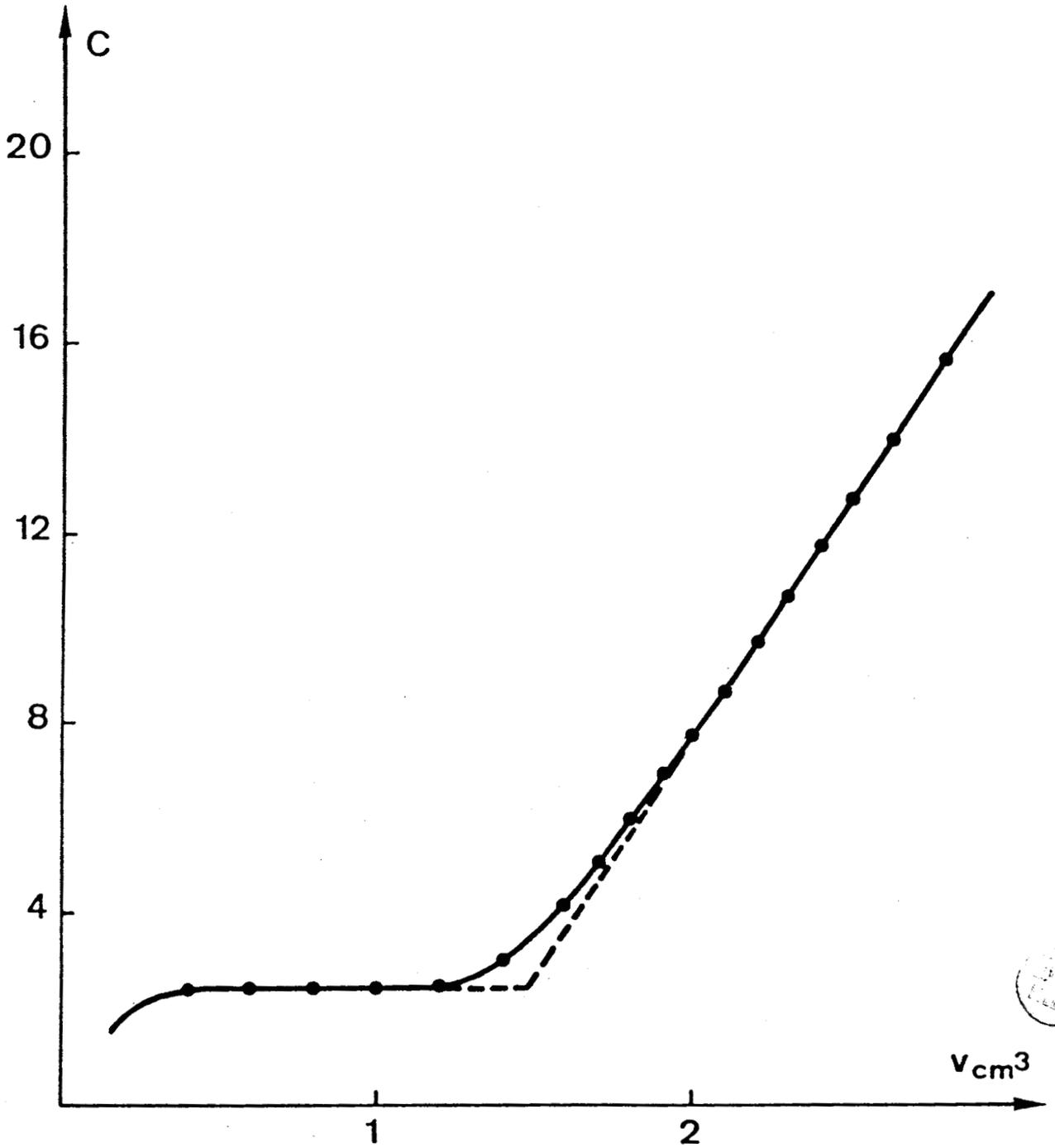


Figure 3
Variation de la conductance en fonction
du volume de soude versé

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

V : volume en cm³ de soude nécessaire à la neutralisation.

N : la normalité de la soude

P : le poids en g de polymère.

2 - Par RMN du proton

Il est possible en se servant des spectres décrits précédemment, d'évaluer la composition des copolymères en mesurant la proportion relative de chacun des pics. Si a désigne l'aire due à la résonance des protons CH₃. Si b désigne l'aire du pic due à la résonance des protons CH₂ appartenant au motif acétate. Nous pouvons écrire le rapport suivant :

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

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

V - Détermination des courbes de copolymérisation

Notre étude consiste à déterminer la composition du copolymère formé en fonction de la composition du mélange réactionnel. Nous avons travaillé dans les conditions expérimentales suivantes :

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

M = concentration totale initiale en comonomères dans le mélange réactionnel.

$$M = [\text{A}] + [\text{D}] = 2 \text{ moles/l}$$

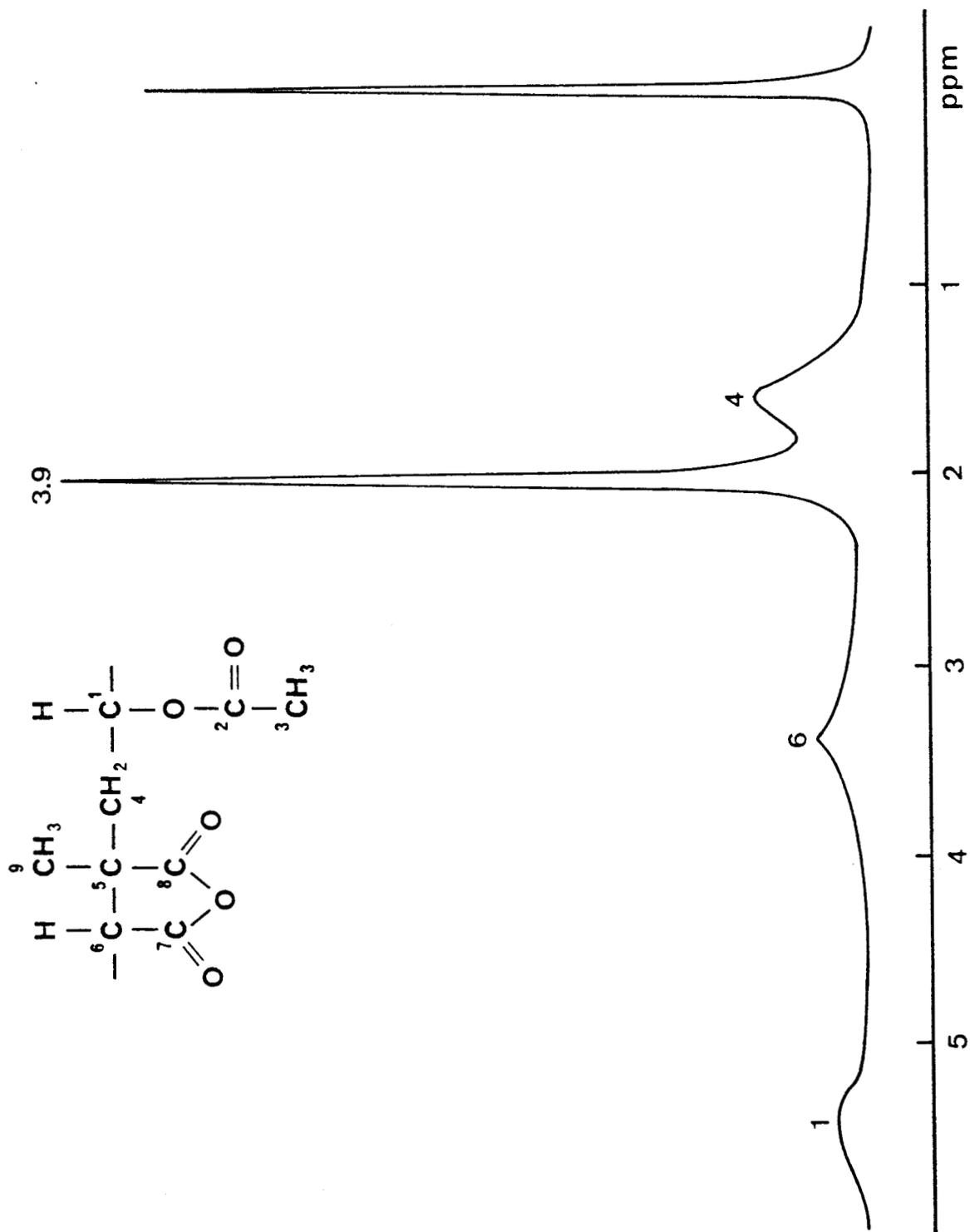


Figure 2

Spectre RMN du copolymère AC-AV préparé en milieu benzénique



Nous indiquerons également pour la suite de notre exposé les concentrations dans le mélange de monomères en fonction des grandeurs F_i définies de la manière suivante :

$$[A] = F_A M$$

et $[D] = (1 - F_A) M$

De même f_i représentera la fraction molaire du constituant i dans le copolymère. Les solvants utilisés lors de ces copolymérisations sont soit le benzène, soit le tétrahydrofurane. Les températures de réaction sont respectivement de 60°C et de 70°C .

Le graphe de la figure n°4 exprime $f_A = g(F_A)$ le solvant étant le benzène.

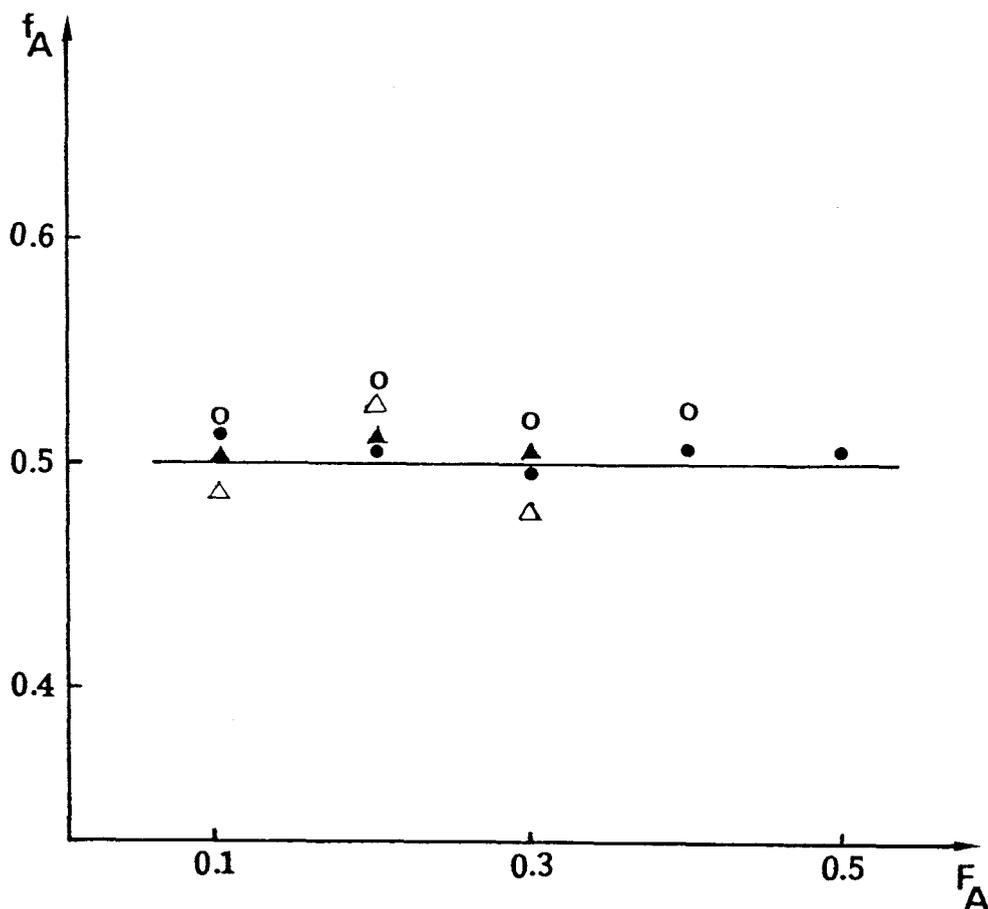


Figure 4

Courbe de copolymérisation du système AV/AC en milieu benzénique

Par conductimétrie ● 2 moles/l ▲ 4 moles/l

Par R M N ○ 2 moles/l △ 4 moles/l

Le graphe de la figure n°5 exprime $f_A = g(F_A)$ le solvant étant le THF

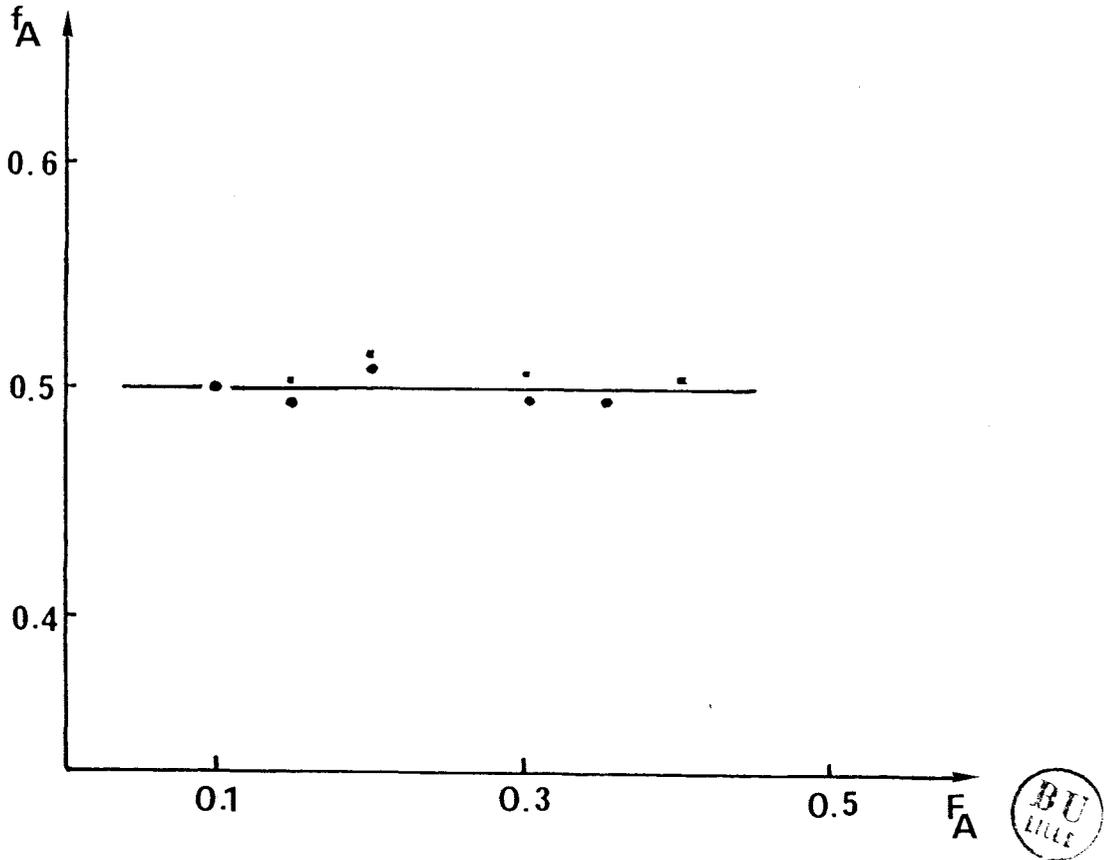


figure 5

courbe de copolymérisation du système AV/AC

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

Ces deux graphes décrivent l'allure des courbes de copolymérisation. Nous pouvons dire que dans nos conditions expérimentales, nous avons formation de copolymères alternés. Ces courbes de copolymérisation ont été déterminées pour des F_A inférieures à 0,5 car les vitesses de copolymérisation diminuent très rapidement en fonction de F_A dans nos conditions expérimentales.

Nous avons également calculé la composition des copolymères préparés en milieu benzénique par RMN en mesurant les surfaces des pics de résonance . Nous n'avons pas retenu cette méthode car les résultats obtenus présentent des écarts très importants dus essentiellement à l'usage du planimètre.

Bibliographie

1. C.C. Price , T. ALFREY
(1946) J. Polym. Sci, 1 , 83.
2. V.G. GOBULEN, V.P. ZUBOV, G.S. GEORGIEV,
I.L. STOYACHENKO
(1973) J. Polym. Sci. Chem. , 144 - 267 - 281
3. C. WALLING, E.R. BRIGGS, K.B. WOLFSTIRN, F.R. MAYO
(1948) J. Amer. Chem. soc. , 70 , 1537
4. M.L. HALLENSLEBEN, I , LUMME
(1971) Makrom. Chem. , 144 , 267-281
5. C. CAZE, C. LOUCHEUX
(1975) J. Mackromol. Sci. Chem. 9 , 29,
6. M. YOSHIMURA , T. NOGAMI, M. YOKOYAMA,
H. MIKAWA et Y. SHIROTA
(1976) Macromolécules, 9 , 211
7. E. TSCHUCHIDA , T. TOMONO
(1971) Mackromol. Chem. , 141 , 265
8. C.CAZE , C. LOUCHEUX
(1981) J. Macromol. Sci. Chem. A15 95
9. L.J. BELLAMY
(1958) The infared spectra of complex molécules
Meth vnen (New york).

10. M.C. DEWILDE , G. SMETS
(1950) J. Polym. Sci. , 5 253-258
11. C. CAZE
(1973) Thèse 3ème Cycle, Lille.
12. D. GHESQUIERE, R. ARNAUD et CAZE
(1979) J. Phy. Chem. 83. 2029

B - ETUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLECULAIRES

I- Généralités

En 1949, Bénèssi et Hildebrand (1) ont mis en évidence dans le spectre d'absorption électronique d'une solution contenant du benzène et de l'iode, la présence d'une nouvelle bande que l'on n'observe pas dans les spectres des composés isolés. Cette bande a été attribuée à la formation d'une espèce associative entre l'iode et le benzène, cette association étant caractérisée par un transfert électronique du composé considéré comme donneur vers le composé considéré comme accepteur. Mulliken (2) suggère que l'absorption observée est liée à la promotion d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus facilement ionisable du donneur vers une orbitale moléculaire inoccupée de l'accepteur. Ce transfert d'électron se traduit généralement par une nouvelle bande d'absorption apparaissant dans le visible ou le proche U.V appelée bande de transfert de charge intermoléculaire. Les complexes ainsi obtenus ont longtemps été considérés comme des entités particulières, stabilisées principalement par des forces dues au transfert de charge. Des études plus récentes (3,4) ont montré que les forces d'interaction classiques (Van Der waals London) n'étaient pas négligeables comparativement aux forces dues au transfert de charges. Dans ces conditions l'appellation complexe à transfert de charge est abusive. C'est pourquoi dans notre exposé nous appellerons l'entité

formée par l'acétate de vinyle et le 2,5 furannedione 3 methyl : complexe associatif. Le transfert de charge se caractérise comme nous venons de le voir par une nouvelle bande d'absorption apparaissant dans le visible ou le proche U.V où encore par une variation des déplacements chimiques des protons de l'accepteur ou du donneur par rapport aux protons des composés libres, ou également par la variation du moment dipolaire de la solution.

Si A désigne un accepteur d'électron et D un donneur nous avons l'équilibre :



où C représente l'espèce associée.

A l'équilibre (1) on peut associer une constante de formation du complexe définie par la relation :

$$K = \frac{a_C}{a_A a_D} = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D} \cdot \frac{[C]}{[D][A]} \quad (2)$$

où a_i représente l'activité de l'espèce i
 γ_i coefficient d'activité de l'espèce i et X la concentration de l'espèce X .

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

II - Méthode d'étude de la constante d'équilibre

Les complexes associatifs sont souvent étudiés en spectrométrie par la méthode de Bénéssiet Hildebrand ou

par des méthodes équivalentes (5,6) dans lesquelles la condition du donneur en excès par rapport à l'accepteur facilite les mesures en augmentant la quantité de complexe formé.

Pour réduire la dispersion des résultats due aux conditions expérimentales, certains auteurs (7,8) ont proposé des critères de validité en ce qui concerne les déterminations de la constante d'association et du coefficient d'extinction molaire des complexes.

Parmi les méthodes existantes de détermination des caractéristiques des complexes, nous avons retenu des méthodes graphiques qui, s'appuyant sur toute une série de résultats expérimentaux, éliminent systématiquement toute mesure accidentellement médiocre. Nous détaillerons plus particulièrement la méthode d'étude relative à la résonance magnétique nucléaire du proton.

1 - Etude par résonance magnétique nucléaire du proton

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

$$\delta_{obs}^A = \delta_1^A \frac{[A]}{[A_0]} + \delta_C^A \frac{[C]}{[A_0]} \quad (3)$$

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

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

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

Si l'on se place dans des conditions telles que la concentration du donneur soit en excès par rapport à celle de l'accepteur, on peut assimiler la concentration en donneur à l'équilibre à la concentration initiale utilisée. Dans ces conditions on obtient la relation (4) :

$$\frac{1}{[D]_0} = \frac{\Delta C K}{\Delta_{obs}} \frac{1}{\Delta_{obs}} - K \quad (4)$$

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

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

En mesurant le déplacement Chimique d'un proton de l'accepteur pour différentes concentrations en donneur, on peut déterminer simultanément ΔC et K . Cette méthode de détermination est due à M.W HANNA et A.L. ASBAUGH (9)

2 - Validité et limitation de la méthode exposée

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



ou encore on pourrait avoir l'équilibre



Dans ce dernier cas, la constante d'équilibre et le degré d'association sont déterminés par la méthode de FOSTER (10). ORGEL et MULLIKEN (11) ont émis l'hypothèse que les propriétés attribuées à la présence d'un complexe associatif pourraient être en partie dues à des "complexes de contact", ceux-ci résultant de chocs thermiques entre les différentes molécules de donneur et d'accepteur et présentant une absorption propre.

L'absorption totale résulte de la somme des absorptions de ces deux espèces. Cette hypothèse a été rejetée (12) parce qu'il n'y a aucune justification thermodynamique de l'existence d'association ne répondant pas à la loi d'action de masse.

Les écarts observés entre les valeurs de K mesurées dans différents solvants ont montré que celui-ci joue un rôle important. il est souvent considéré comme interagissant avec les différents composés en solution. CARTER et COLL. lui font jouer le rôle de molécule solvatante des différentes espèces en solution. Ils proposent l'équilibre suivant :



où n, m, p sont les nombres de molécules de solvant (S) associées respectivement avec les molécules d'accepteur, de donneur et de complexe. La constante de formation du complexe ainsi que le coefficient d'extinction molaire déterminés par la méthode de BENESSI - HILDEBRAND peuvent être reliés à ceux associés à l'équilibre (8) par les relations :

$$K_{BH} = K - \frac{q (m + 1)}{S V_0} \quad (9)$$

$$\epsilon_{BH} = \epsilon \cdot \frac{k}{K_{BH}} \quad (10)$$

SV₀ : concentration du solvant en absence de donneur.

Il est très difficile d'évaluer le nombre de molécules solvatantes. Une autre approche consiste à faire jouer au solvant le rôle de complexant des solutés (13,14) on aurait les équilibres compétitifs suivants :



où S représente le solvant. Il faudra donc tenir compte du solvant lors de la détermination quantitative des constantes de formation des complexes associatifs. Les conditions optimales de détermination de K dépendent des concentrations initiales en donneur et en accepteur utilisées :

[D] >> [A], avec D très peu différent de [D]₀. DERANLEAU (8) avait posé deux conditions pour faire une évaluation correcte de la constante d'association. En partant de la fraction de saturation définie par la relation

$$\delta = \frac{[C]}{[A]}$$

Ces conditions sont :

- a) Les concentrations doivent être telles que δ soit compris entre 0,2 et 0,8.
- b) Les mesures doivent couvrir plus de 75 % de la courbe de saturation.

La BUDDE et TAMRES (18) ont complété ces conditions en prenant en considération le nombre de mesures effectuées.

Les méthodes utilisées sont telles que les concentrations utilisées sont très importantes, dans ces conditions l'approximation $\frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_D} = 1$ peut être une source d'erreur importante. Il est difficile d'évaluer les différents coefficients d'activité. HANNA et COLL. (15) proposent de ne prendre en considération que l'activité du constituant le plus concentré étant donné que les concentrations en accepteur et en complexe sont très faibles. CHRISTIAN et COLL. (16) ont montré que cette approche ne donnait pas des résultats meilleurs que ceux obtenus en ne tenant pas compte de l'activité du composé en excès, il faudrait prendre en considération les trois coefficients d'activité.

III - Etude expérimentale du complexe formé par le 2,5 furanne- dione 3 methyl et l'acétate de vinyle.

1 - Généralités

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER WP 60 DS avec le tétraméthylsilane comme référence. Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des déplacements chimiques. Celle-ci n'est valable que si l'échantillon est placé au préalable une dizaine de minutes dans la sonde de manière à stabiliser la température; dans ce cas l'erreur sur δ est estimée au plus égale à $\pm 0,2 \text{ Hz}$.

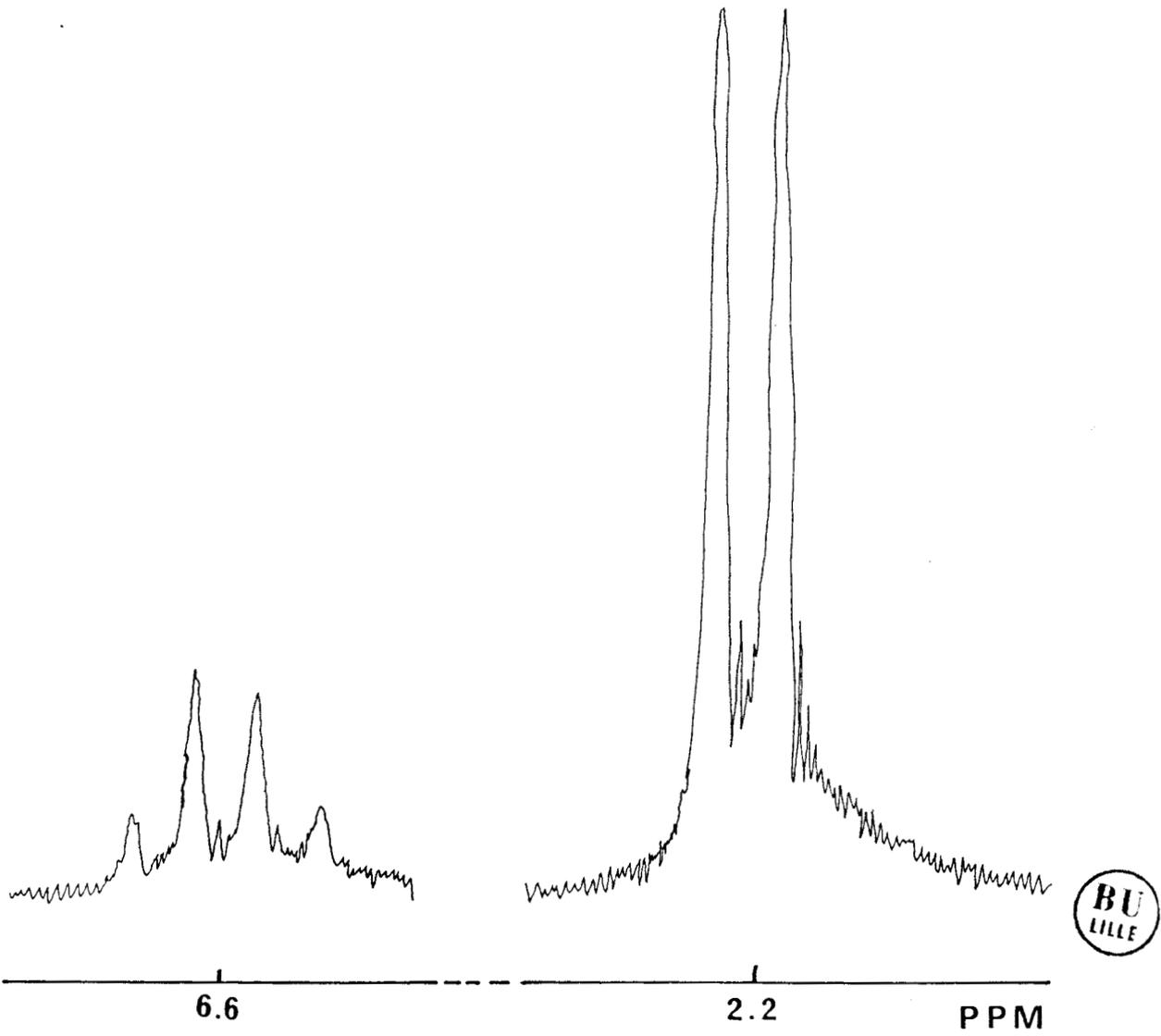


Figure 1

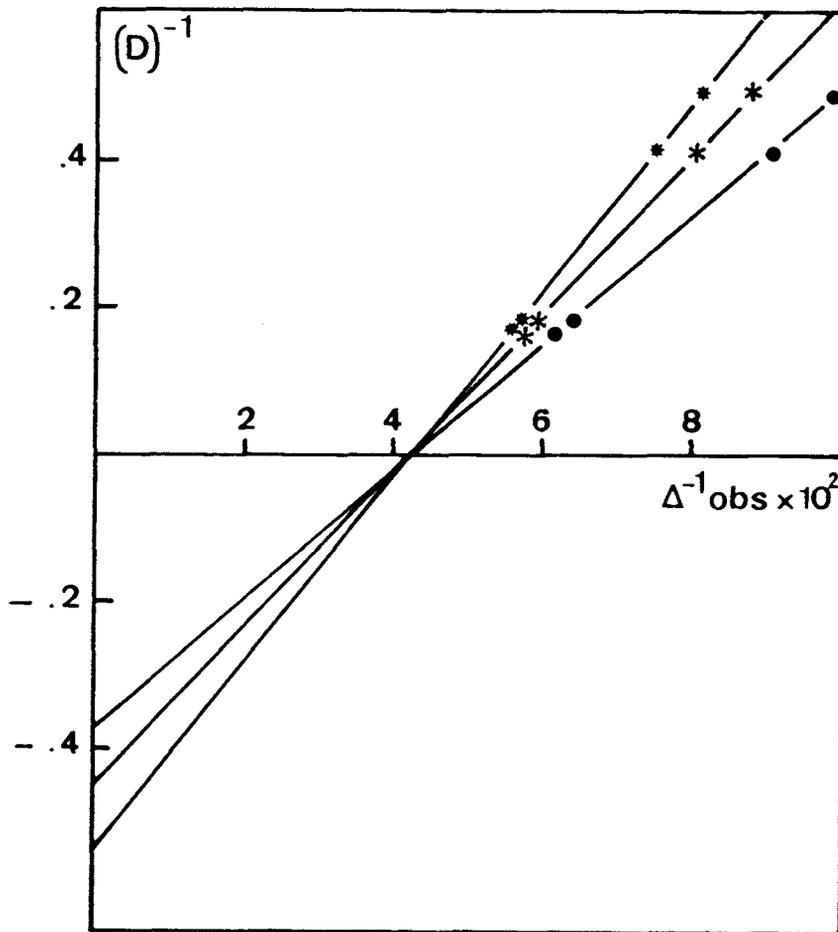


Figure 2

Détermination par RMN ^1H de la constante de formation du complexe AD dans le cyclohexane à

- 300 K
- * 308 K
- ★ 323 K

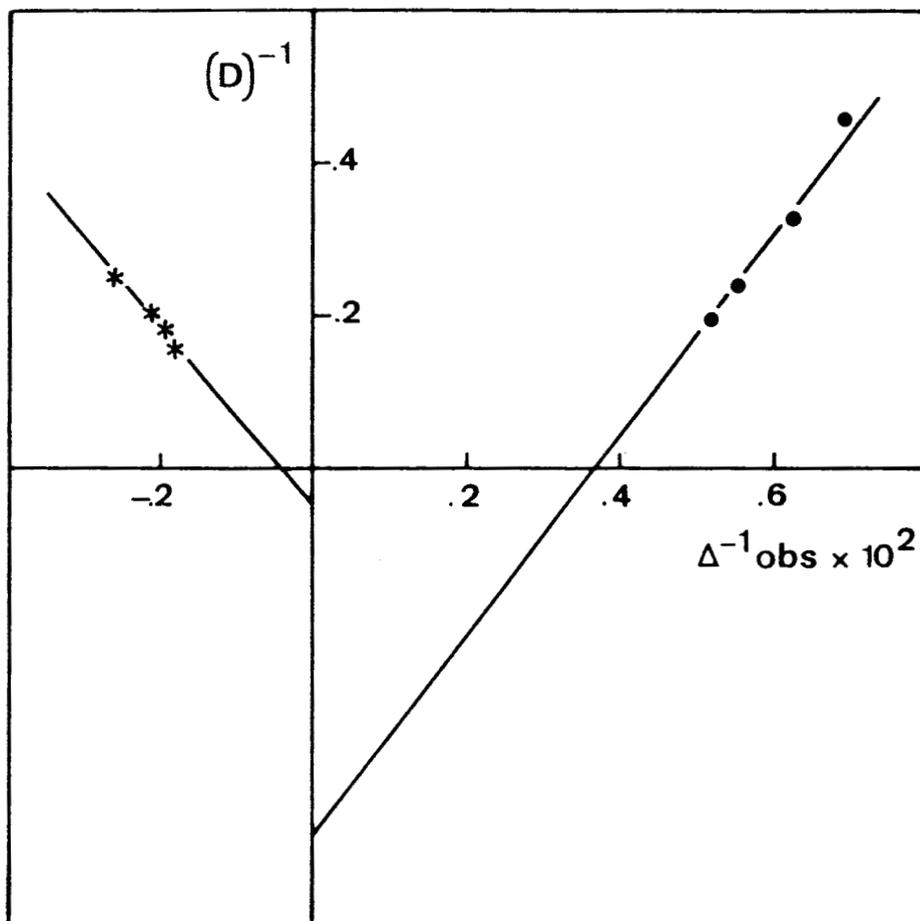


Figure 3

Détermination de la constante K du complexe

- A - THF
 - * A - Benzène
- à 301 K par RMN ^1H

Complexe A-D			
t °c	27	35	50
K l. mole ⁻¹	.52	.44	.37
	Complexe A-THF 28°C	Complexe A-Bz 25°C	
K l. mole ⁻¹	.48	.05	

Tableau I

Valeurs des constantes de Complexation de l'AC avec différents donneurs.



Le spectre RMN de l'AC en milieu CDCl_3 (figure (1)) présente deux massifs de résonance :

- un doublet à 2,2 ppm correspondant à la résonance des protons CH_3 couplés avec le CH par l'intermédiaire de la double liaison éthylénique. Nous obtenons une constante de couplage égale à $1,8 \text{ H}_z$ ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature (17).

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

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

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

La figure (2) représente la variation de la relation (4) dans les conditions expérimentales suivantes :

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

$$2 \leq AV \leq 6 \text{ moles/l}$$

Nous en déduisons les différentes valeurs de K aux températures de 27°C, 35°C, et 50°C. A 300 K nous avons obtenu $K_{AD} = 0,52 \text{ l. mole}^{-1}$. A partir de l'équation d'Arrhenius nous avons déterminé l'enthalpie de formation du complexe: $\Delta H = 5,7 \text{ K.J. mole}^{-1}$. Les copolymérisations étant effectuées dans le benzène et le THF nous devons donc envisager l'existence de complexes AC/THF et AC/Benzène. L'étude a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I et la figure (3).

3 - Conclusion

L'étude expérimentale de la complexation nous a montré que nous sommes en présence d'une association intermoléculaire entre les deux comonomères, que le benzène ne complexe pas l'AC (K très faible) et que par contre le THF est un agent complexant de l'AC ($K_{AS} = 0,48 \text{ l. mole}^{-1}$ à 301 K).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.A. BENESSI , J.H. HILDEBRAND
(1949) J. Am. Chem. Soc. , 71, 2703.
- (2) R.S. MULLIKEN
(1950) J. Am. Chem. Soc. , 72, 600.
- (3) R. ARNAUD
(1975) Thèse d'Etat, Grenoble.
- (4) D. BAUD
(1972) Thèse 3e cycle, Grenoble
- (5) R.L. SCOTT Rec. Trav. Chim.
(1956) 75, 787
- (6) G. SCATCHARD Ann. N-y, Acad Sci
(1949), 51, 660.
- (7) W.B. PERSON, J. Amer. Chem. Soc.
(1965) , 87, 167
- (8) D.A. DERANLEAU
(1969) J. Amer. Chem. Soc. 91, 4044
- (9) M.W. HANNA, A.L. ASHBAUGH.
(1964) J. Phys. Chem. , 68, 811-816
- (10) R. FOSTER
(1969) "organic charge transfer complexe"
Academic Presse, New york and London
- (11) L.E. ORGEL, R.S. MULLIKEN
(1957) J. Am. Chem. Soc. , 79, 4839-4846.

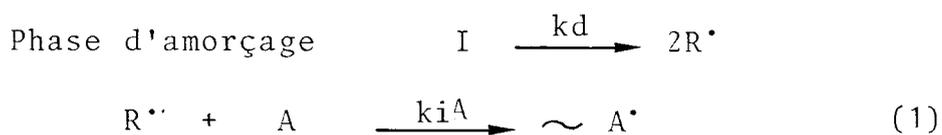
- (12) CARTER, MURELL, ROSCH
(1965) J. Chem. Soc. 2048-2053.
- (13) MERREFIELD, W.D. PHILLIPS
(1958) J. Am; Chem. Soc. , 2, 1202-1205
- (14) C.CAZE, C. LOUCHEUX
(1973) J. Macromol. Sci. , A7 , 991
- (15) M.W. HANNA, D.G. ROSE
(1972) J. Am. Chem. Soc. , 94, 2601-2605
- (16) E.H. LANE, S.D. CHRISTIAN et J.D. CHILDS
(1974) J. Am. Chem. Soc. , 96, 38.
- (17) M.L. MARTON, G.J. MARTIN
Manuel de Résonance magnétique nucléaire (AZOUALY).
- (18) R.A. LA BUDDE, M. TAMRES
(1970) J. Phys. Chem., 74 , 4009

C - ETUDE CINETIQUE

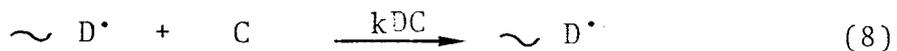
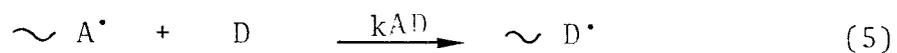
I - Méthode d'exploitation des résultats expérimentaux obtenus lors des études cinétiques des copolymérisations radicalaires alternées :

A) Généralités

Les méthodes d'exploitations des résultats dépendent du schéma réactionnel utilisé. En règle générale les différents auteurs mettent en jeu dans les phases d'amorçage et de propagations soit les monomères libres [1-4], soit le complexe associatif formé par les comonomères [5-6], soit les deux [7-12]. On peut écrire un mécanisme général qui se simplifie dans chacun des cas particuliers :



Phase de propagation



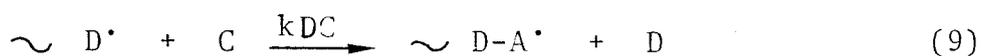
ou A et D représentent les monomères libres respectivement celui qui possède un caractère accepteur d'électron et celui qui possède un caractère donneur d'électron, C

représente le complexe associatif formé par les deux comonomères. $\sim A^{\bullet}$ et $\sim D^{\bullet}$ représentent une chaîne en croissance terminée respectivement par une unité A ou D.

Les réactions (6) et (8) comprennent deux étapes :

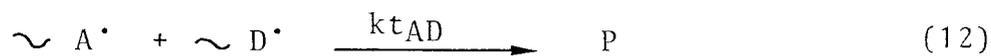
1. addition de la première molécule du complexe (soit D soit A)
2. addition très rapide de la deuxième molécule du complexe (soit A soit D).

Il a été suggéré que l'addition de l'espèce associative puisse se faire suivant les réactions (9) et (10) [7 ,13]



Dans ce schéma une chaîne en croissance terminée soit par un motif D soit par un motif A n'additionne qu'un seul des comonomères de l'espèce associative.

Les réactions de terminaison peuvent être de 3 types



Les études cinétiques sont très souvent effectuées a concentration initiale en comonomères constante $[M] = [A]_0 + [D]_0$.

A partir du schéma défini par les réactions (1-8) et (11-13) la vitesse de copolymérisation R_p définie par la

relation (14) est donnée par l'équation (15)

$$R_p = - \frac{d}{dt} ([A] + [D]) \quad (14)$$

$$R_p = k_{AD} [A^\bullet] [D] + 2 k_{AC} [A^\bullet] [C] + k_{DA} [D^\bullet] [A] + 2 k_{DC} [D^\bullet] [C] \quad (15)$$

L'application de l'état stationnaire à la concentration totale en radicaux et la détermination de la relation de composition du copolymère nous conduit aux relations (16-19)

$$\frac{X_A}{X_D} = \frac{k_{DA} [D^\bullet] [A] + (k_{AC} [A^\bullet] + k_{DC} [D^\bullet] [C])}{k_{AD} [A^\bullet] [D] + (k_{AC} [A^\bullet] + k_{DC} [D^\bullet] [C])} = 1 \quad (16)$$

(X_A et X_D représentent respectivement les fractions molaires des monomères A et D dans le copolymère)

$$\text{d'où : } \frac{[A^\bullet]}{[D^\bullet]} = \frac{k_{DA} [A]}{k_{AD} [D]} \quad (17)$$

$$[m^\bullet] = [A^\bullet] + [D^\bullet] = C^{te} \quad (18)$$

et

$$[m^\bullet] = \frac{R_i}{k_{to}} \quad (19)$$

L'expression (19) exprime la relation entre la concentration totale en radicaux, la vitesse d'amorçage R_i et la vitesse de terminaison totale k_{to} . Les réactions de terminaison dans les polymérisations et copolymérisations radicalaires sont également contrôlées par la diffusion [14-19], dans ces conditions la réaction de terminaison k_{to} peut se

mettre sous la forme (20) :

$$k_{to} = k_{t_{AA}} X_A^2 + k_{t_{AD}} X_A X_D + k_{t_{DD}} X_D^2 \quad (20)$$

expression dans laquelle $k_{t_{AA}}$, $k_{t_{AD}}$ et $k_{t_{DD}}$ représentent les constantes de vitesse des réactions de terminaison bimoléculaire des radicaux $\sim A^\bullet$ et $\sim D^\bullet$. Dans notre cas $X_A = X_D = 1/2$ en conséquence la relation (20) se met sous la forme :

$$k_{to} = 1/4 (k_{t_{AA}} + k_{t_{AD}} + k_{t_{DD}}) \quad (21)$$

La vitesse de terminaison est indépendante de la composition initiale en comonomères. L'expression de la concentration en radicaux $\sim A^\bullet$ est obtenue à partir des relations (17) et (18) :

$$[A^\bullet] = [m^\bullet] - [D^\bullet] = \frac{k_{DA} [A]}{k_{DA} [A] + k_{AD} [D]} [m^\bullet] \quad (22)$$

En introduisant les équations (22) et (19) dans l'expression (15) on obtient la relation (23) qui exprime la vitesse de la copolymérisation alternée en fonction des concentrations initiales en comonomères et des différentes constantes de vitesse.

$$R_P = 2k_{AD} \left(\frac{R_i}{k_{to}} \right)^{1/2} \left(\frac{[A]([M] - [A] + 2\beta_1 [C]) + ([M] - [A])([A] + 2\beta_2 [C])}{\alpha ([M] - [A]) + [A]} \right) \quad (23)$$

$$\text{avec } \beta_1 = \frac{k_{AC}}{k_{AD}}, \quad \beta_2 = \frac{k_{DC}}{k_{DA}} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{k_{AD}}{k_{DA}}$$

La relation(23) est donc applicable au cas ou la propagation de la chaîne s'effectue par les monomères libres et le complexe associatif entre comonomères. Si la constante d'association K est nulle, c'est-à-dire si la concentration en complexe est nulle l'équation (23) se met sous la forme

$$R_p = 4 k_{AD} \left(\frac{R_i}{k_{to}} \right)^{1/2} \frac{[A] [D]}{\alpha [D] + [A]} \quad (24)$$

L'équation (24) traduit donc l'expression de la vitesse d'une copolymérisation alternée dont les phases de propagation s'effectuent uniquement par l'intermédiaire des monomères libres. Si les réactions de propagation sont limitées à l'addition du complexe la vitesse de la copolymérisation radicalaire alternée est donnée par l'expression (25). Cette expression est déduite de l'analyse cinétique du schéma réactionnel limité aux réactions de propagation (6) et (8)

$$R_p = 2 \left(\frac{k_{df}(I)}{R_i} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{AC} \cdot k_{iC1}}{k_{to}} + \frac{k_{DC} \cdot k_{iC2}}{k_{to}} \right) (C)^2 \quad (25)$$

B) Méthodes de détermination des constantes à partir de la relation cinétique générale (23).

L'équation (23) fait apparaître d'une part les quantités mesurables ou connues telles que R_p , $[A]$, $[M]$ d'autre part des quantités plus difficilement abordables telles que $[C]$, R_i , ces considérations ont conduit G.S.GEORGIEV et V.P. ZUBOV [11] à proposer des méthodes de détermination des constantes β_1, β_2 et α en fonction des hypothèses émises

essentiellement au niveau de la constante de formation du complexe associatif entre les comonomères K et au niveau de la vitesse d'amorçage R_i , 4 cas ont été envisagés

- K petit et R_i constant (en fonction de la concentration en comonomères)
- K grand et R_i constant
- K petit et R_i pas constant
- K grand et R_i pas constant

Sans entrer dans les détails on peut exposer brièvement les méthodes proposées pour les différents cas.

a) K petit et R_i constant.

Dans ce cas et dû au fait que la constante d'équilibre K est petite on effectue l'approximation $[C] = K [A]_0 [D]_0$ ou $[A]_0$ et $[D]_0$ représentent les concentrations initiales en comonomères. Dans ces conditions on montre que l'évolution de la vitesse de copolymérisation R_p exprimée en fonction d'une des concentrations en comonomères présente un maximum, la position de ce maximum dépendant de la concentration en comonomères M. En annulant l'expression de la dérivée de la vitesse par rapport à la concentration d'un des comonomères on obtient une équation linéaire en fonction des constantes β_1, β_2 et α . La connaissance de 3 maximums relatifs permet de quantifier ces 3 constantes. Cette méthode est une généralisation d'une méthode proposée par le laboratoire [12] appliquée au cas où $\alpha \neq 0$.

Cette approximation se justifie par le fait que dans de nombreux cas la réactivité des radicaux de type $\sim D^{\cdot}$ est très supérieure à la réactivité des radicaux de type $\sim A^{\cdot}$. Dans ces conditions l'expression (23) devient :

$$R_p = 2 k_{AD} \left(\frac{R_i}{k_{to}} \right)^{1/2} \left[(1-F_A)M + \beta_1 K (1-F_A) M^2 + \beta_2 K (1-F_A)^2 M^2 \right] \quad (26)$$

où F_A représente le rapport $[A]/[A] + [D]$

La position du maximum $(F_A)_{Max}$ obtenue en résolvant $\partial R_p / \partial F_A = 0$ est donnée par la relation (27)

$$(F_A)_{Max} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2(\beta_1 - \beta_2)} - \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \cdot \frac{1}{2K} \cdot \frac{1}{M} \quad (27)$$

on obtient une relation linéaire entre la position du maximum et l'inverse de la concentration totale en comonomères. Les constantes β_1 et β_2 peuvent être déterminées soit à partir de la relation (27) soit à partir des équations linéaires (28) et (29)

$$\frac{1}{2} M (0,5 - (F_A)_{Max}) = \beta_1 K - \beta_2 K \left(\frac{1 - (F_A)_{Max}}{0,5 - (F_A)_{Max}} \right) \quad (28)$$

$$\frac{1}{2} M (1 - (F_A)_{Max}) = \beta_1 K \left(\frac{0,5 - (F_A)_{Max}}{1 - (F_A)_{Max}} \right) - \beta_2 K \quad (29)$$

Les deux méthodes ont été testées sur un exemple de résultats expérimentaux du laboratoire [11,12] et ont conduit à des valeurs approximativement identiques.

b) K grand et R_i est constant.

Dans ces conditions l'approximation $[C] = K [A] \cdot [D]$ n'est plus applicable, dans la méthode générale proposée par

GEORGIEV [11] on effectue les expérimentations à $[M] = [A]_0 + [D]_0 = \text{Cte}$ ce qui implique de calculer à partir de la relation (30) la concentration en complexe associatif.

$$[C] = 0,5 \left\{ [M] + K^{-1} - \left(([M] + K^{-1})^2 - 4 [A]_0 ([M] - [A]_0) \right)^{0,5} \right\} \quad (30)$$

les valeurs de $[A]$ et de $[D]$ sont ensuite obtenues à partir des équations (31) et (32)

$$[A] = [A_0] - [C] \quad (31)$$

$$[D] = [D_0] - [C] \quad (32)$$

La connaissance des concentrations des monomères libres et du complexe associatif dans le système réactionnel nous replace dans le contexte défini précédemment dans le a) et les constantes β_1 , β_2 et α sont déterminées par la même méthode. Nous avons développé une méthode d'emploi plus facile que celle exposée précédemment applicable au cas où $\alpha \neq 0$ [20].

La détermination de β_1 , β_2 et α nécessite la connaissance des concentrations des différents réactants dans le système réactionnel, ce qui implique la connaissance de la constante d'associations K dans les conditions expérimentales (essentiellement la température). Nous définirons la concentration totale en comonomères M comme étant la somme des concentrations en monomères libres dans le milieu réactionnel et à la température de l'expérience $M = [A] + [D]$, cette définition est différente de celle utilisée précédemment et définie par $M = [A]_0 + [D]_0$. Dans ces conditions $[C] = K [A] [D]$ et les conditions expérimentales sont définies

par $[A]_0 = [A] + [C]$ et $[D]_0 = [D] + [C]$. Dans ces conditions l'expression (26) est toujours vérifiée, nous pourrons donc appliquer les relations (27) (28) et (29) pour déterminer les constantes β_1 et β_2 .

c) K petit et Ri pas constant

Dans les cas discutés jusqu'à présent, l'hypothèse fut établie que la vitesse d'amorçage ne devait pas changer en fonction du rapport des concentrations en comonomères et de la concentration totale $[M]$. Cette hypothèse limite l'application de la méthode. En supposant maintenant qu'une relation expérimentale est obtenue entre R_i et $[A]/[D]$ symbolisée de la manière suivante

$$R_i = g[A] \quad (33)$$

Si la constante K est très petite ce qui implique que l'on puisse effectuer l'approximation $[C] = K[A]_0 [D]_0$, l'équation (23) devient :

$$R_p = \frac{2 kAD}{(kto)^{0,5}} \cdot \frac{(1 + K \beta_2 [M]) [A] + K (\beta_1 - \beta_2) [A]^2 g[A]^{0,5}}{\alpha + \frac{[A]}{[M] - [A]}} \quad (34)$$

Il est possible d'obtenir une relation analogue à l'équation (27) en utilisant la condition du maximum (FA) max.

Les déterminations ultérieures de α , β_1 et β_2 sont les mêmes que dans le cas a). Ce cas nécessite cependant la connaissance de R_i dans la région de (FA) max.

d) K grand et Ri pas constant

Cette hypothèse est applicable lorsque $R_i = (g[A]_0)$, que K est grand et que les équations (30), (31), (32) et (33) sont valables. C'est la généralisation des cas b) et c). Nous pouvons obtenir une équation du type (27). Les constantes α , β_1 et β_2 étant calculées comme dans le cas a).

C) Méthode de SHIROTA et COLL [8]

Cette méthode n'est pas comme dans les cas exposés précédemment basée sur l'équation cinétique (23). La vitesse de copolymérisation R_p est définie comme la mesure des vitesses d'addition des monomères libres d'une part, du complexe associatif d'autre part :

$$R_p = R_p (1) + R_p (c) \quad (36)$$

avec

$$R_p (1) = k_{DA} [D^\bullet] [A] + k_{AD} [A^\bullet] [D] \quad (37)$$

$$R_p (c) = 2 [k_{DC} [D^\bullet] [C] + k_{AC} [A^\bullet] [C]] \quad (38)$$

en appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire aux différents radicaux $k_{DA}[D^\bullet] [A] = k_{AD} [A^\bullet] [D]$ (39)

$$R_i = R_t$$

$$\text{soit } 2 f k_d [I] = 2 k_{tAA} [A^\bullet]^2 + 2 k_{tAD} [A^\bullet] [D] + 2 k_{tDD} [D^\bullet]^2 \quad (40)$$

f : coefficient d'efficacité de l'amorceur et en faisant l'approximation $[C] = K[A]_0 [D]_0$ on obtient : $R_p (1) =$

$$A(x) [A] \quad (41)$$

avec

$$A(x) = \frac{2 k_{AD} k_{DA} R_i X^{1/2}}{\left\{ k_{tDD} k_{tAD}^2 + 2 k_{tDA} k_{AD} k_{DA} X + k_{tAA} k_{DA}^2 X^2 \right\}^{1/2}}$$

$$\text{et } X = \frac{[A]}{[D]}$$

$$R_{p(c)} = A(x) K \left(\frac{k_{DC}}{k_{DA}} + \frac{k_{AC}}{k_{AD}} X \right) [D]^2 \quad (42)$$

R_p est donné par la relation

$$R_p = A(x) K \left(\frac{k_{DC}}{k_{DA}} + \frac{k_{AC}}{k_{AD}} X \right) [D]^2 + A(x) [D] \quad (43)$$

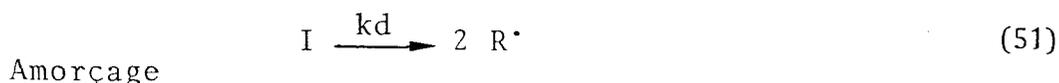
en divisant par $[D]$, l'équation (43) se met sous la forme :

$$R_{p/[D]} = A(x) K \left(\frac{k_{DC}}{k_{DA}} + \frac{k_{AC}}{k_{AD}} X \right) [D] + A(x) \quad (44)$$

En travaillant à X constant et $[D]$ variable, on peut obtenir des informations sur les quantités R_p (1) et R_p (c) ainsi que sur les rapports des différentes constantes de propagation. Cette méthode a été appliquée à un certain nombre d'études cinétiques de copolymérisation alternée [8, 21, 25]

d) Méthode de TSUCHIDA et TOMONO

La vitesse de copolymérisation est définie comme la mesure des vitesses de propagation et de transfert. Les phases d'amorçage et de terminaison sont identiques à celles décrites dans la méthode de SHIROTA. Les phases de propagation font intervenir également les monomères libres et le complexe associatif, cependant l'addition du complexe n'est pas identique à celle décrite précédemment.



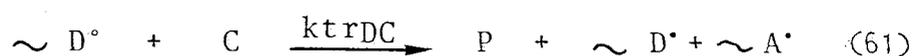
propagation



terminaison



transfert



La vitesse de copolymérisation est donnée par la relation :

$$R_p = k_{AD} [A^\bullet] [D] + 2 k_{AC} [A^\bullet] [C] + k_{DC} [D^\bullet] [C] + k_{trAD} [A^\bullet] [D] + k_{trAC} [A^\bullet] [C] + k_{trDC} [D^\bullet] [C]$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire aux différents radicaux on obtient les relations :

$$2 f k_d [I] = 2 k_{tDD} [D^\bullet] + 2 k_{tDA} [D^\bullet] [A^\bullet] + 2 k_{tAA} [A^\bullet] \quad (63)$$

$$\left(k_{AD} + k_{trAD} \right) [A^\bullet] [D] = \left(k_{DC} + k_{trDC} \right) [D^\bullet] [C] \quad (64)$$

$$[C] = K [A] [D] \quad (65)$$

à partir des équations (63), (64), (65) on a :

$$[A^\bullet] = \left(f k_d [I] \right)^{1/2} \left[k_{tAA} + k_{tDD} \left\{ \frac{k_{AD} + k_{trAD}}{k_{DC} + k_{trDC}} \cdot \frac{1}{K [A]} \right\} \right]^{-1/2}$$

$$+ kt_{DA} \left\{ \frac{k_{AD}}{k_{DC} + k_{trDC}} + \frac{k_{trAD}}{K [A]} \right\}^{-1/2} \quad (66)$$

$$[D] = \left(f k_d [I] \right)^{1/2} \left[kt_{DD} + kt_{DA} \left\{ \frac{k_{DC} + k_{trDC}}{k_{AD} + k_{trAD}} \cdot K [A] \right\} \right]^{-1/2}$$

$$+ kt_{AA} \left\{ \frac{k_{DC} + k_{trDC}}{k_{AC} + k_{trAC}} K [A] \right\}^{-1/2} \quad (67)$$

En considérant $k_{DC} + k_{trDC} \gg k_{AD}, k_{AC}, k_{trAD}, k_{trAC}$ les concentrations en radicaux $\sim A^{\cdot}$ et $\sim D^{\cdot}$ dépendent peu de la concentration en accepteur du mélange réactionnel. L'équation (62) peut se mettre sous la forme :

$$R_p = \left\{ (2 k_{AC} + k_{trAC}) [A^{\cdot}] + (k_{DC} + k_{trDC}) [D^{\cdot}] \right\} [C] + \left\{ (k_{AD} + k_{trAD}) [A^{\cdot}] \right\} [D] \quad (68)$$

en posant :

$$(2 k_{AC} + k_{trAC}) [A^{\cdot}] + (k_{DC} + k_{trDC}) [D^{\cdot}] = A$$

$$(k_{AD} + k_{trAD}) [A^{\cdot}] = B$$

$$[A] + [D] = M$$

$$[A] = F_A M$$

$$[D] = (1 - F_A) M$$

$$K = \frac{[C]}{[A] [D]}$$

on obtient :

$$R_p = A K M^2 (F_A - F_A^2) + B M (1 - F_A) \quad (69)$$

d'où

$$(F_A)_{\max} = 0,5 - \frac{B}{2 A K} \cdot \frac{1}{M} \quad (70)$$

Ce n'est qu'en admettant l'hypothèse supplémentaire de la prédominance de la réaction de terminaison (58) que les calculs de TSUCHIDA et COLL permettent d'expliquer la variation

du maximum de la vitesse de copolymérisation en fonction de l'inverse de la concentration totale en comonomères.

E) Conclusion

La connaissance des valeurs des constantes de vitesse (β_1 et β_2) nous permettra de tirer les conclusions sur le mécanisme de la copolymérisation alternée. Si $\beta_1 = \beta_2 = 0$ alors les monomères s'additionnent sur la chaîne en croissance seulement à l'état libre ($k_{AC} = k_{DC} = 0$). Ce cas extrême correspond à l'hypothèse selon laquelle le complexe ne participerait pas aux phases de propagation. Dans l'autre cas, quand β_1 et β_2 sont très grands ($\beta_1 \rightarrow \infty$ et $\beta_2 \rightarrow \infty$; $k_{AD} \rightarrow 0$), les monomères s'additionnent sur la chaîne en croissance seulement sous forme de complexe. Lorsque $\beta_1 \neq 0$ et $\beta_2 \neq 0$ et que les deux constantes sont des nombres finis, les phases de propagations s'effectuent aussi bien par l'intermédiaire des monomères libres que du complexe associatif. Lorsque la copolymérisation s'effectue uniquement par l'intermédiaire du complexe, on obtient un maximum de vitesse pour $F_A = 0,5$. Lorsque la copolymérisation s'effectue uniquement par les monomères libres, on aboutit à une relation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et F_A , enfin lorsque la copolymérisation s'effectue par l'intermédiaire des monomères libres et du complexe associatif on obtient une relation linéaire entre la position du maximum et l'inverse de la concentration totale en comonomères.

II - Etude cinétique en milieu benzénique

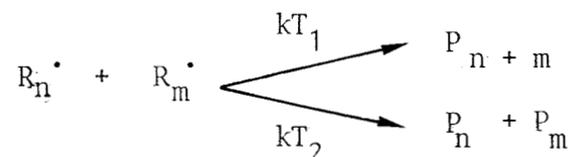
A) Influence de la concentration en amorceur

La figure 1 représente la variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur dans les conditions expérimentales suivantes :

$$T = 2 \text{ Moles/l} ; F_A = 0,2 ,$$

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

Les résultats expérimentaux obtenus par B. TIZIANEL (23) montrent une variation linéaire entre la vitesse de copolymérisation et la racine carrée de la concentration en amorceur. Ces résultats semblent indiquer que les réactions de terminaison sont de type biradicalaire. C'est à dire



B) Influence de la concentration en comonomères

a) Concentration totale initiale en comonomères constante

Nous allons déterminer l'influence sur la cinétique de copolymérisation de la fraction molaire d'AC pour différentes concentrations totales en comonomères dans les conditions expérimentales suivantes :

$$[\text{AIBN}] = 10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$$

solvant : benzène

température 60°C

$$M = 2 ; 2,5 ; 4 \text{ moles l}^{-1}$$

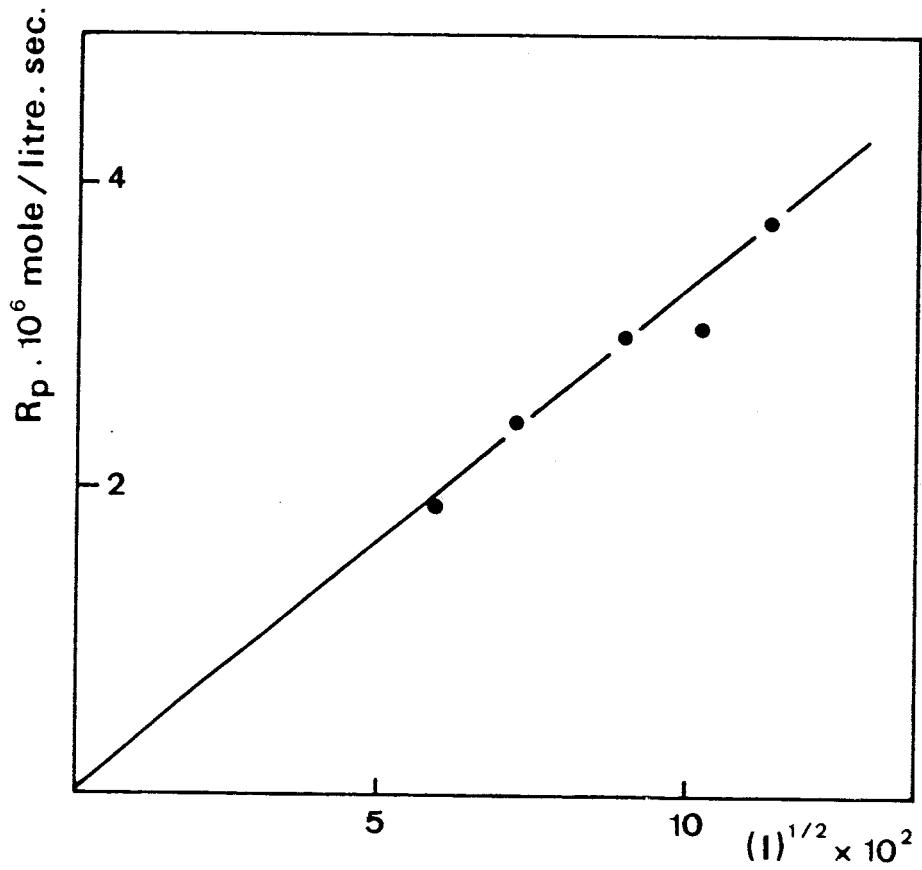


Figure 1

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

Les résultats expérimentaux sont représentés par la figure 2 et le tableau (I). Les courbes obtenues présentent un maximum. La position de ce maximum dépendant de la concentration totale en comonomères M comme l'indique le tableau II.

b) Concentration totale en comonomères libres dans le milieu réactionnel constante

Cette méthode nécessite la connaissance de la valeur de la constante de complexation entre les comonomères dans les conditions expérimentales de manière à établir les concentrations initiales expérimentales des différentes espèces. Nous avons déterminé précédemment la valeur de K à 333 K : $K = 0,32 \text{ l. mole}^{-1}$. En partant de cette valeur nous pouvons établir les conditions expérimentales relatives aux concentrations des monomères, celles-ci sont reportées dans le tableau III. Les conditions expérimentales sont également définies par :

$$[\text{AIBN}] = 10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$$

solvant : benzène

température : 60°C

Les résultats cinétiques sont reportés dans le tableau IV et la figure 3. La variation de R_p en fonction de F_A est une courbe présentant un maximum, ce maximum est fonction de la concentration totale en comonomères libres dans le milieu réactionnel.

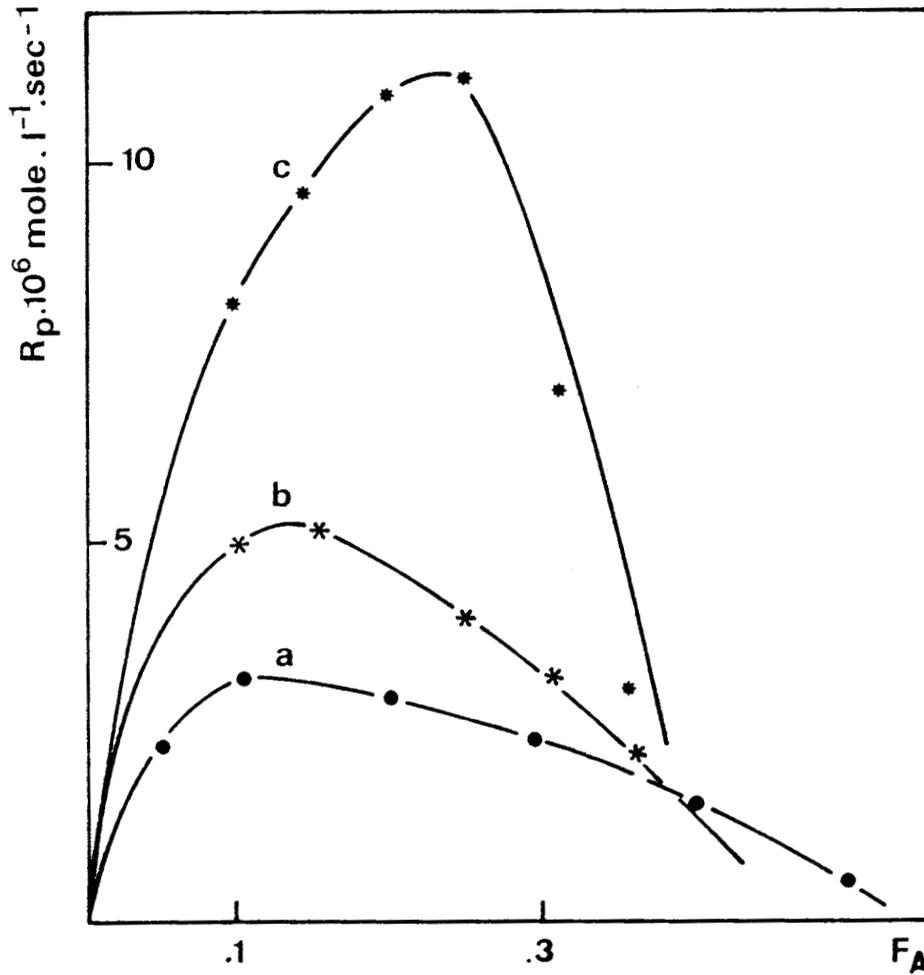


Figure 2

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

AIBN = 10^{-2} moles/l $t = 60^\circ\text{C}$ solvant : benzène

* M = 4 moles/l • M = 2 moles/l * M = 2,5 moles/l.

$M = A_0 + D_0$

$F_{A_0} = \frac{A_0}{A_0 + D_0}$	$R_p \times 10^6$ mole. litre ⁻¹ . sec ⁻¹		
	M = 2mole.l ⁻¹	M = 2.5mole.l ⁻¹	M = 4mole.l ⁻¹
0.05	2.22		
0.10	3.80	4.92	8.85
0.15		5.28	10.00
0.20	3.26		11.6.
0.25		4.37	12.03
0.30	2.52	3.56.	7.04
0.35		2.45	3.6.
0.40	1.71		
0.5	0.98		



Tableau I

Copolymérisation du système AV-AC à 60°C dans le benzène à M = C^{te}. Conditions expérimentales et vitesses de copolymérisation.

M moles/l	$(F_A)_{\max}$
2	0,10
2,5	0,16
4	0,26

Tableau II

Position du maximum de vitesse en fonction de la concentration en comonomères.

M moles/l	$(F_A)_{\max}$
1,65	0,06
2	0,085
3	0,12

Tableau IV

Position du maximum de vitesse en fonction de la concentration en comonomères.



A mole/l	D mole/l	C	M	F _A	A ₀ mole/l	D ₀ mole/l	R _p mole.l-1.sec-1
0, 033	1, 617	0, 017	1, 65	0, 02	0, 05	1, 63	1. 4.10 ⁻⁶
0, 049	1, 6	0, 025	1, 65	0, 03	0, 074	1, 625	2.02.10 ⁻⁶
0, 082	1, 567	0, 041	1, 65	0, 05	0, 123	1, 608	2. 9.10 ⁻⁶
0, 115	1, 534	0, 056	1, 65	0, 07	0, 171	1, 59	4. 4.10 ⁻⁶
0, 264	1, 386	0, 117	1, 65	0, 16	0, 381	1, 50	3. 5.10 ⁻⁶
0, 429	1, 221	0, 167	1, 65	0, 26	0, 596	1, 39	2.25.10 ⁻⁶
0, 06	1, 94	0,0372	2	0, 03	0, 097	1, 977	3. 4.10 ⁻⁶
0, 1	1, 9	0,0608	2	0,05	0, 16	1, 96	4. 9.10 ⁻⁶
0, 16	1, 84	0,094	2	0, 08	0, 254	1, 934	5.67.10 ⁻⁶
0, 20	1, 80	0, 115	2	0, 10	0, 315	1, 915	5. 2.10 ⁻⁶
0, 30	1, 70	0, 163	2	0, 15	0, 463	1, 863	4.73.10 ⁻⁶
0, 40	1, 60	0, 204	2	0, 20	0, 604	1, 804	4. 2.10 ⁻⁶
0, 50	1, 50	0, 24	2	0, 25	0, 740	1, 740	3.83.10 ⁻⁶
0, 12	2, 88	0, 110	3	0, 04	0, 23	2, 99	10. 8.10 ⁻⁶
0, 27	2, 73	0, 235	3	0, 09	0, 505	2, 96	11.12.10 ⁻⁶
0, 36	2, 64	0, 304	3	0, 12	0, 664	2, 94	11. 6.10 ⁻⁶
0, 42	2, 58	0, 346	3	0, 14	0, 766	2, 926	9. 7.10 ⁻⁶
0, 54	2, 46	0, 425	3	0, 18	0, 965	2, 885	7.24.10 ⁻⁶
0, 69	2, 31	0, 510	3	0, 23	1, 20	2, 820	6.44.10 ⁻⁶
0, 87	2, 13	0, 592	3	0,29	1, 462	2, 722	4.23.10 ⁻⁶

Tableau III

Copolymérisation du système AV-AC dans le benzène à 60°C . A + D = Cte. Conditions expérimentales et vitesses de copolymérisation.

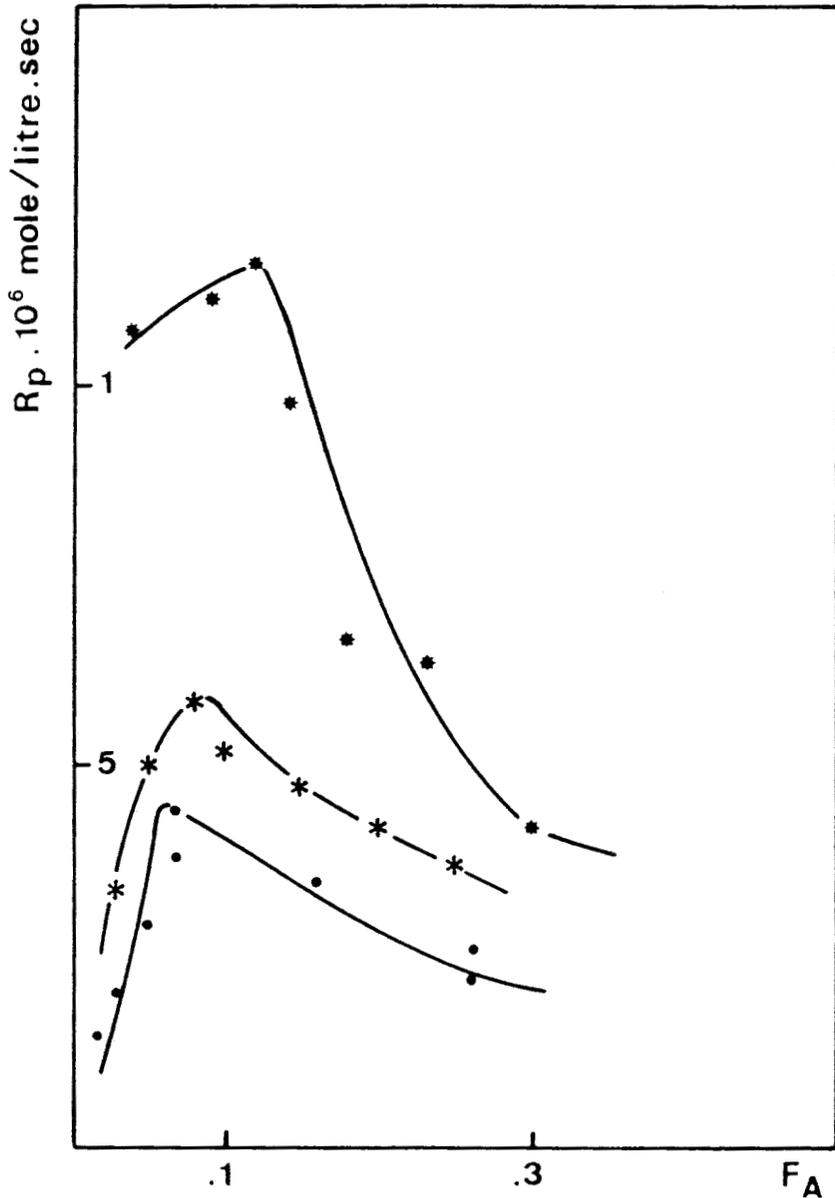


Figure 3

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

AIBN = 10^{-2} moles/l $t = 60^\circ\text{C}$ solvant : benzène

• $M = 1,65$ moles/l. * $M = 2$ moles/l. ✱ $M = 3$ moles/l.

$$M = [A] + [D]$$



c) Résultats obtenus

Nous allons appliquer les méthodes d'analyses cinétiques développées dans le paragraphe I et proposées par le laboratoire. Dans le cas des conditions expérimentales définies dans le a) nous allons effectuer l'approximation $[C] = K A_0 D_0$, $\alpha \neq 0$ et nous considérons R_i constant. La figure 4 représente la variation de $(F_A)_{\max}$ en fonction de M^{-1} . L'application de la relation (27) permet de déterminer les deux constantes β_1 et β_2 nous obtenons $\beta_1 = 3,4$ et $\beta_2 = 0,6$.

Dans les conditions expérimentales définies dans le b) nous effectuons les approximations : $\alpha \neq 0$ et R_i constant. La figure 4 représente la variation de $(F_A)_{\max}$ en fonction de M^{-1} . L'application de la relation (27) permet de déterminer les deux constantes β_1 et β_2 nous obtenons $\beta_1 = 9,9$ et $\beta_2 = 3,6$.

Les deux couples de valeurs obtenus sont différents, nous pouvons nous rendre compte que l'approximation $[C] = K A_0 D_0$ entraîne une erreur importante sur les valeurs des constantes.

Dans nos conditions expérimentales nous obtenons donc $\beta_1 = 9,9$ et $\beta_2 = 3,6$ soit : $k_{AC} = 10 k_{AD}$ et $k_{DC} = 4 k_{DA}$ le complexe associatif est plus réactif que les monomères libres dans les réactions de propagation.

III-Etude cinétique en milieu Tétrahydrofurannique.

Les copolymérisations ont été effectuées à 60°C et à 70°C pour une concentration totale en comonomères de 2 moles l^{-1} .

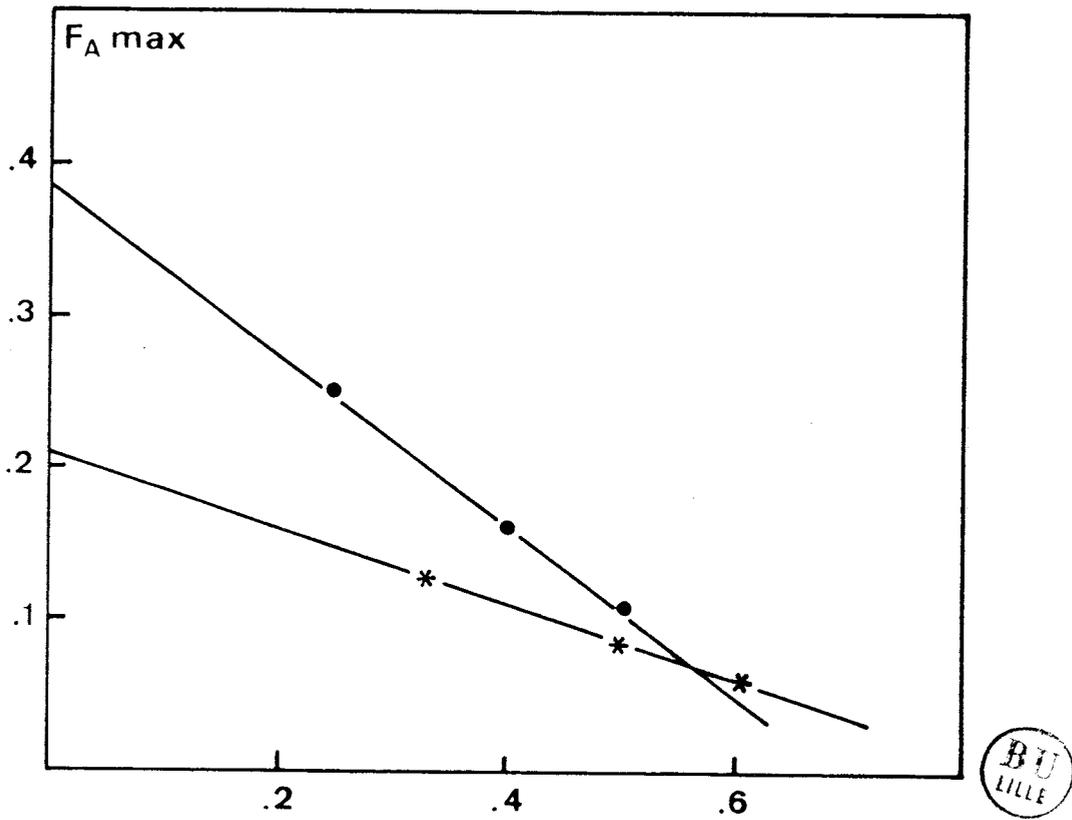


Figure 4

Détermination des constantes β_i : Variation de $(F_A) \text{ max}$ en fonction de M^{-1}

* avec $[A] + [D] = M$

● $[A]_0 + [D]_0 = M_0$

La concentration de l'amorceur [AIBN] est de 10^{-2} mole. l⁻¹ comme dans le benzène. Nous avons déterminé l'allure des courbes $R_p = g(F_A)$, les résultats sont représentés sur la figure 5. La courbe A correspond à la copolymérisation à 60°C. Elles nous montrent une variation linéaire de la vitesse de copolymerisation en fonction de la fraction molaire en 2,5 furannedione 3 methyl. Ce résultat est représentatif d'un schéma réactionnel dans lequel n'interviennent que les monomères libres et pour lequel l'évolution de la vitesse de copolymérisation est une fonction linéaire décroissante de F_A (relation (24) avec $\alpha \neq 0$). Comme nous l'avons déterminé précédemment le THF complexe l'AC, la constante de complexation du système est de : 0,48 l. mole⁻¹ à 301 K valeur sensiblement identique à celle du système anhydride citraconique - acétate de vinyle ($K = 0,52$ l. mole⁻¹ à 300 K). La concentration en THF est supérieure à celle de l'acétate de vinyle et l'on a compétition entre le THF et l'AV pour la complexation de l'AC. Les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel (à 300 K) sont reportées dans le tableau V. La concentration du complexe entre comonomères est beaucoup plus faible en milieu THF qu'en milieu benzénique. La participation de ce complexe devient donc cinétiquement négligeable dans les réactions de propagation.

IV - Détermination des probabilités d'addition

A partir des résultats cinétiques obtenus en milieu benzénique à 60°C, nous pouvons déterminer les probabilités d'addition d'un complexe ou des monomères libres sur une

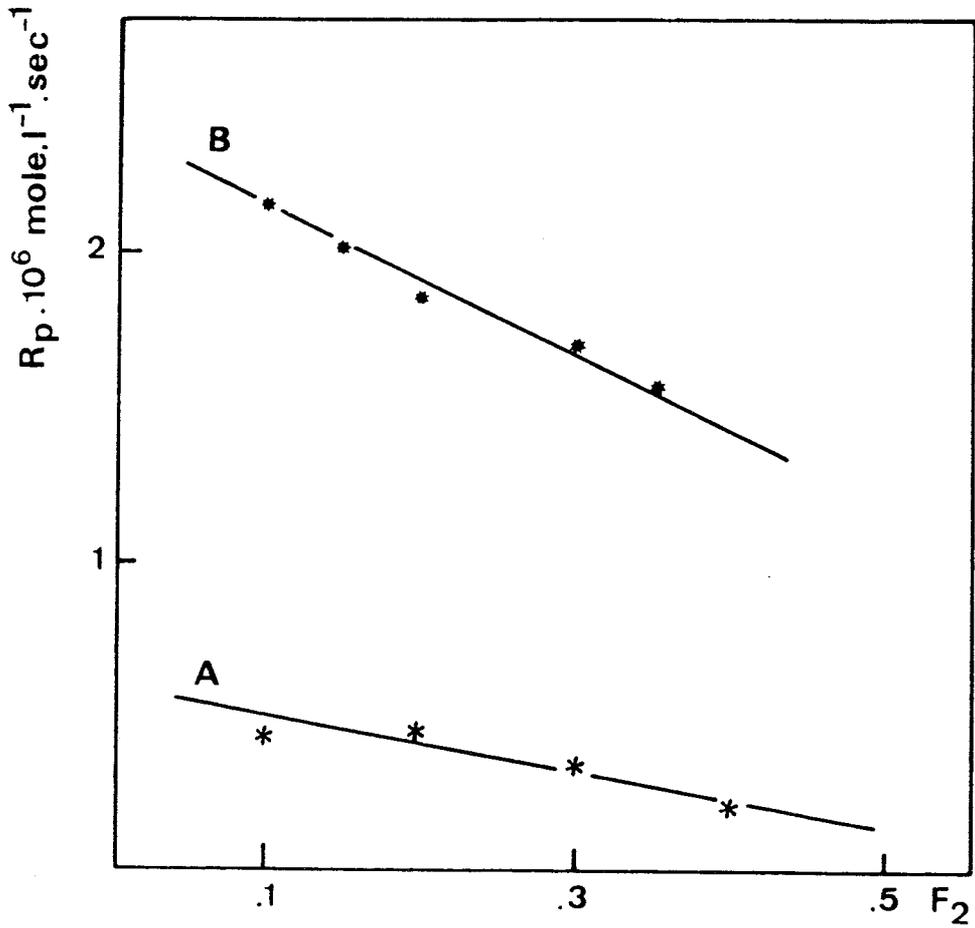


Figure 5



Influence de la fraction molaire en AC et de la température
sur la cinétique de copolymérisation
solvant THF AIBN = 10^{-2} mole/l
 $T = 2$ moles/l A = 60°C B = 70°C

AV	AC	THF	AC-AV en milieu THF	AC-THF	AC-AV en milieu benzénique
1,8	0,2	10,28	0,0314	0,0902	0,094
1,6	0,4	10,50	0,0469	0,0163	0,17
1,4	0,6	10,73	0,0609	0,217	0,227
1,2	0,8	10,95	0,0684	0,250	0,26

Tableau V

Concentrations des différentes espèces à 300 K dans les milieux réactionnels.



chaîne en croissance. Nous définirons

$P(c)$: probabilité d'addition du complexe

$P(1)$: probabilité d'addition des monomères libres

ce qui entraîne

$$P(c) + P(1) = 1 \quad (72)$$

A partir de la formule de la probabilité totale à chaque étape de propagation nous obtenons la probabilité d'addition du complexe :

$$P(c) = 1 - P(1) \quad (73)$$

$$P(c) = P(A) \cdot P(C/A) + P(D) \cdot P(C/D) \quad (74)$$

$P(A)$ et $P(D)$: probabilité de propagation d'une chaîne terminée par $\sim A\cdot$ ou $\sim D\cdot$. $P(C/A)$ et $P(C/D)$: probabilité d'addition d'un complexe sur une chaîne en croissance terminée par un radical $\sim A\cdot$ ou $\sim D\cdot$. Il est facile d'exprimer les probabilités $P(C/A)$ et $P(C/D)$ à partir des constantes β_1 et β_2 et en fonction des concentrations en comonomères $[A]$ et $[D]$

$$P(C/A) = 1 - P(1/A) = \frac{\beta_1 [C]}{\beta_1 ([C] + [D])} \quad (75)$$

$$P(C/D) = 1 - P(1/D) = \frac{\beta_2 [C]}{\beta_2 ([C] + [A])} \quad (76)$$

en posant $[C] = K [A] [D]$

on obtient les relations suivantes :

$$P(C/A) = \frac{\beta_1 K [A]}{\beta_1 K [A] + 1} \quad (77)$$

$$P(C/D) = \frac{\beta_2 K [D]}{\beta_2 K [D] + 1} \quad (78)$$

La variation des équations (77) et (78) dans les conditions expérimentales, à savoir : $K = 0,32$; $\beta_1 = 9,9$ et $\beta_2 = 3,6$ est représentée sur les figures n° (6) et (7). Lorsque la concentration totale en comonomères augmente, la probabilité d'addition d'un complexe sur une chaîne terminée par un motif $\sim A\cdot$ ou $\sim D\cdot$ augmente aussi.

V - Conclusion

L'étude cinétique de la copolymérisation radicalaire alternée du couple AC-AV en milieu benzénique et en milieu THF a permis de montrer qu'en milieu benzénique les réactions de propagation mettent en jeu les monomères libres d'une part, un complexe entre les comonomères d'autre part. Les valeurs des constantes β_1 et β_2 sont respectivement de 9,9 et 3,6. Le complexe est donc plus réactif que les monomères libres. L'approximation $[C] = K A_0 D_0$ n'est pas applicable dans ce cas, elle conduit à une erreur importante sur les valeurs des constantes β . Cette analyse cinétique ne permet pas de déterminer le mode d'addition du complexe à savoir : addition totale ou partielle. Les résultats obtenus en milieu THF confirment le schéma réactionnel général. En effet de par l'existence d'un complexe associatif entre le THF et l'AC la concentration en espèce AC-AV (à concentration en comonomères identiques) est beaucoup plus faible en milieu THF qu'en milieu benzénique. La participation de ce complexe sur la cinétique devient négligeable

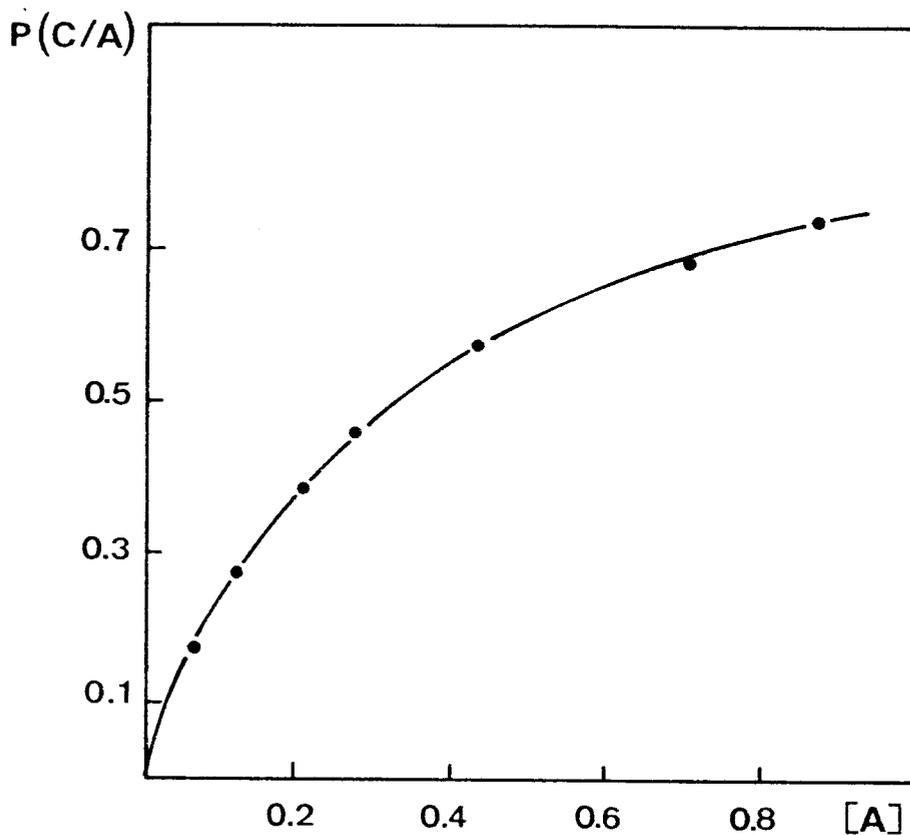


Figure 6

Variation de la probabilité $P(C/A)$ d'addition du complexe AD sur une chaîne en croissance terminée par A en fonction de la concentration de A dans le milieu réactionnel.

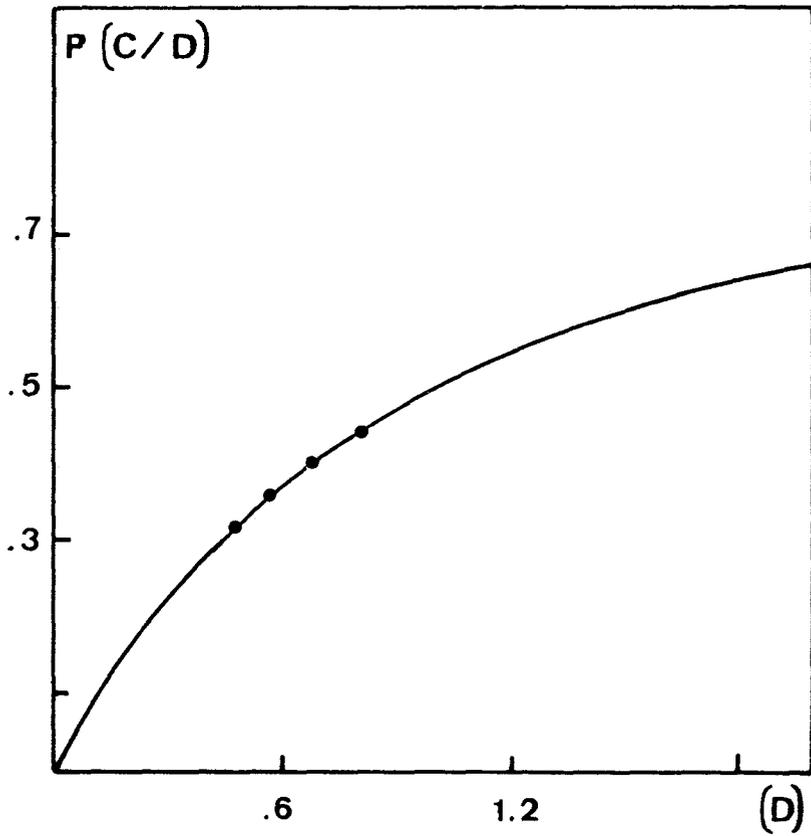


Figure 7

Variation de la probabilité $P(C/D)$ d'addition du complexe AD sur une chaîne en croissance terminée par D en fonction de la concentration de D dans le milieu réactionnel.



et en milieu THF le schéma réactionnel se limite aux réactions ne mettant en jeu que les monomères libres.

Bibliographie

- 1) C.C PRICE and T. ALFREY
(1946) J. Polym. Sci., 1, 83
- 2) V.B. GOBULEN, V.P. ZUBOV, G.S. GOBERGIEV and I.L. STOYACHENKO
(1973) J. Polym. Sci. Polym. chem., 144, 267,
- 3) C. WALLING, E.R. BRIGGS, K.B. WOLFSTIRN and F.R. MAYO
(1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 1537
- 4) C. WALLING, D. SEYMOUR and K. WOLFSTIRN,
(1948) J. Am. Chem. Soc. 70, 1544
- 5) M.L. HALLENSLEBEN, I. LUMME
(1971) Makrom. Chem., 144, 267-281
- 6) P.S. SHANTAROVICH, L.N. SOSNOVSKAYA
(1970) IZVEST. Akad. Nauk. SSSR. S. Khimi 2 358-362.
- 7) E. TSUCHIDA and T. TOMONO
(1971) Makromol. Chem., 141, 265
- 8) Y. SHIROTA, M. YOSHIMURA, A. MATSUMOTO
(1974) and H. MIKAWA Macromolécule 7, 4
- 9) C. CAZE and C. LOUCHEUX
(1975) J. Macromol. Sci, A9, 29
- 10) M. YOSHIMURA, T. NOGAMI, M. YOKOYAMA, H. MIKAWA and
Y. SHIROTA
(1976) Macromolécules, 9, 211
- 11) G.S GEORGIEV and V.P. ZUBOV
(1978) Europ. Polym. J, 14, 93
- 12) R. ARNAUD, C. CAZE and J. FOSSEY
(1980) J. Macromol. Sci. , A14, 1266

- 13) B. TURCSANYL, F , TUDOS and J. LADIK
(1970) Europ. Polym. J. 9 , 1321
- 14) J.N ATHERTOW and A.M. WORTH, Traus, Faraday
(1962) soc. 58, 2049
- 15) P.E.M ALLEN and C.R. PATRICK, Macromol. Chémie 47, 154
(1961)
- 16) S.W. BENSON and A.M. NORTH,
(1962) J. Amer. Chem. Soc. 84, 935
- 17) K.F. O'DRISCOLL, W. WERTZ and A. HUSAR,
(1967) J. Polym. Sci. AI (5) , 2139
- 18) S. RUSSO and S. MUKARI, (1968) J. Macromol. Sci. A, 2, 1321

- 19) S.S M. CHAING and A. RUDIN,
(1975) J. Macromol. Sci. A9, 237
- 20) B. TIZIANEL, C. CAZE et C. LOUCHEUX
(1985) J. Macromol. Sci. Chem. A22 (11) 1477-1494
- 21) K. TADA, H. HIGUCHI, H. SAMO, M. YOSHIMURA
H. MIKAWA, and Y. SHIROTA
(1979) J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed 13, 1737
- 22) C. CAZE
(1977) Thèse d'Etat, Lille
- 23) B. TIZIANEL
(1978) Thèse 3e cycle, Lille
- 24) SHIROTA Y.
(1982) Makromol. Chem. Vol 3 n°12 913-916
- 25) VUKOVIC (R), KURESEVIC, Fles (D)
J.P. Sc Polym. Chem. 1977, n°12 2981-2985

D - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES COPOLYMERES

I - Généralités

Les techniques généralement utilisées pour déterminer la configuration des copolymères sont essentiellement des techniques physico-chimiques :

- l'absorption infra rouge (1)
- la résonance magnétique nucléaire du proton (2)
et du Carbone 13 (3)

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

- réaction chimique intramoléculaire (le plus souvent cyclisation entre groupements réactifs) (4).

- analyse des segments de chaîne produits par la décomposition thermique du copolymère (5).

Dans notre cas l'absorption infra rouge ne nous a pas conduit à des conclusions positives et nous avons étudié la microstructure des copolymères par résonance magnétique nucléaire et par analyse chimique.

II - Etude par R.M.N

1 - R.M.N du proton

La figure (1) représente le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton des copolymères P₄ et P₁₀, ces copolymères ont été synthétisés dans les conditions suivantes :

P₄ : F_A = 0,09 T = 3 moles/l t = 60°C

P₁₀ : F_A = 0,29 T = 3 moles/l t = 60°C

solvant : benzène

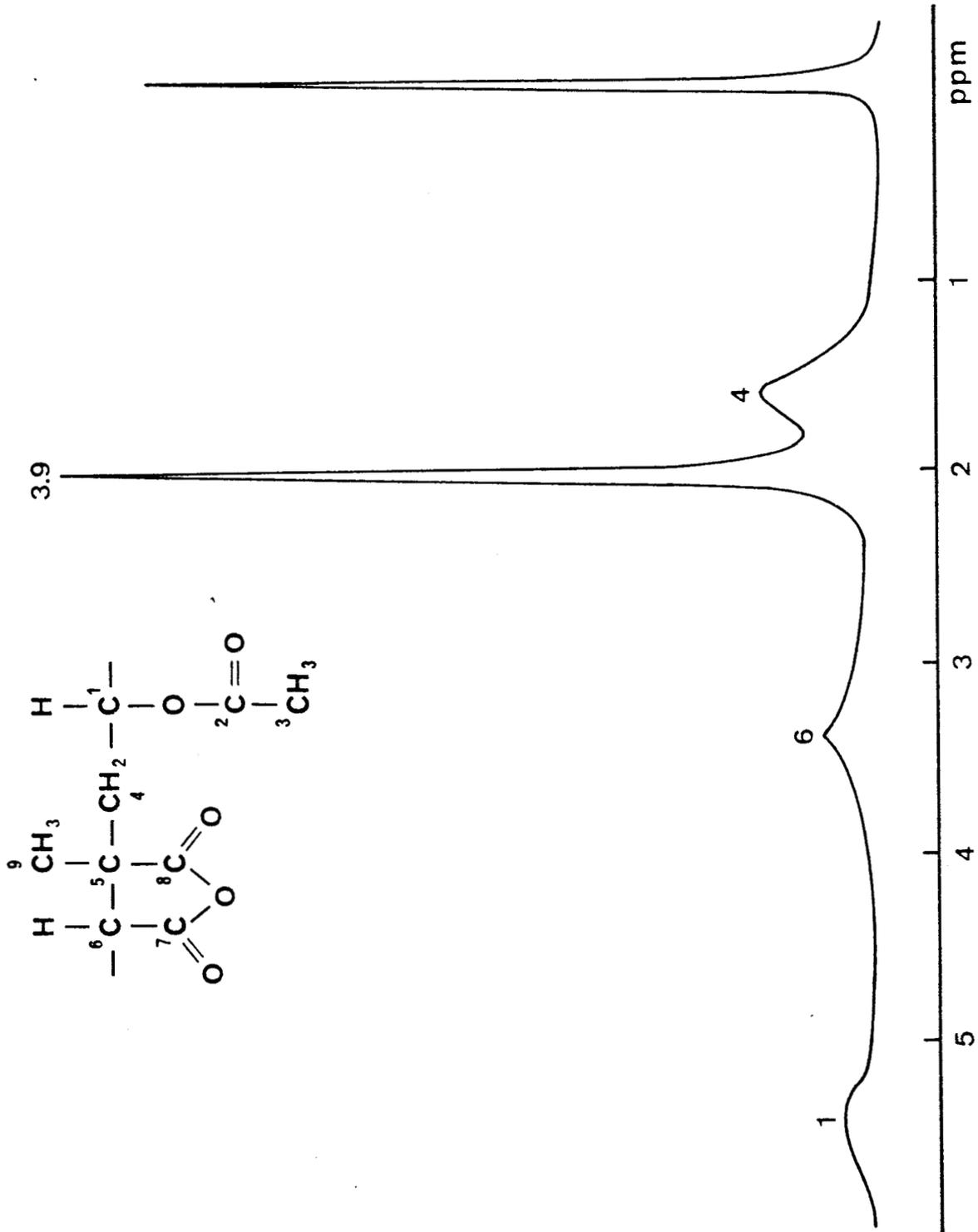
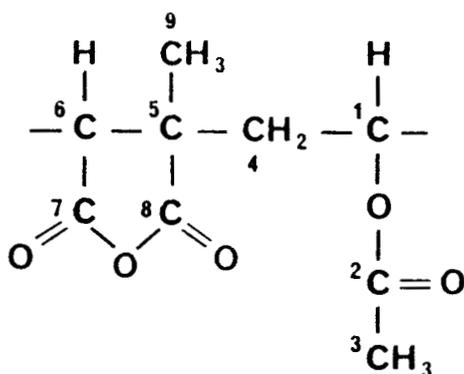
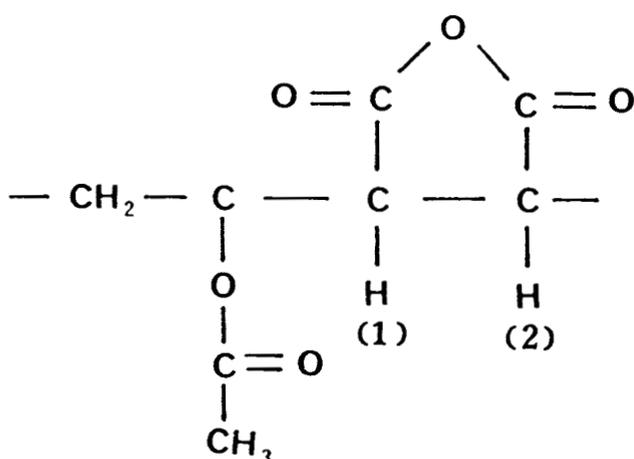


Figure 1
Spectre RMN ^1H des copolymères P_4 et P_{10}

Ces deux copolymères présentent les mêmes résonances à 1,72 ; 2,14 ; 3,63 ; et 5,4 ppm. Ces résonances sont attribuées respectivement aux protons portés par les carbones 4, 3 et 9, 1, 6 suivant la nomenclature ci-dessous :



Il a été montré (6) dans le cas des copolymères alternés anhydride maleique-acétate de vinyle que les protons 1 et 2 suivant la nomenclature :

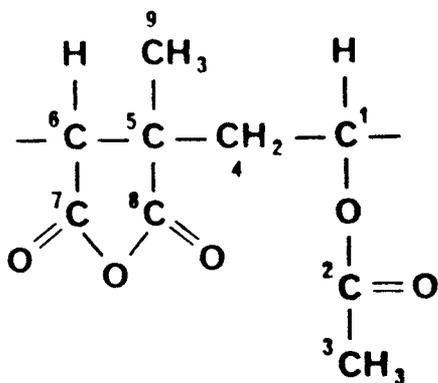


présentent deux résonances distinctes respectivement à 3,69 et 3,37 ppm. Suivant la nature de l'enchaînement AV-AC tête à tête ou tête à queue ou mélange de ces deux enchaînements, nous devrions observer une ou plusieurs résonances pour le proton 4 de nos copolymères.

Expérimentalement, aucun épaulement n'est visible à 3,37 ppm, quels que soient les copolymères préparés. Les enchaînements AV-AC sont essentiellement de nature tête à queue.

2 - R.M.N du ^{13}C

La figure (2) représente le spectre de RMN ^{13}C des copolymères P_4 et P_{10} . Ces deux copolymères présentent les mêmes résonances à 21 ; 22,6 ; 37,7 ; 47 ; 58,8 ; 68,6 - 75,4 ; 170,7 ; 173 et 178 ppm. Ces résonances sont attribuées respectivement aux noyaux 3 ; 9 ; 4 ; 5 ; 6 ; 1 ; 8 ; 2 ; 7 suivant la nomenclature ci-contre :



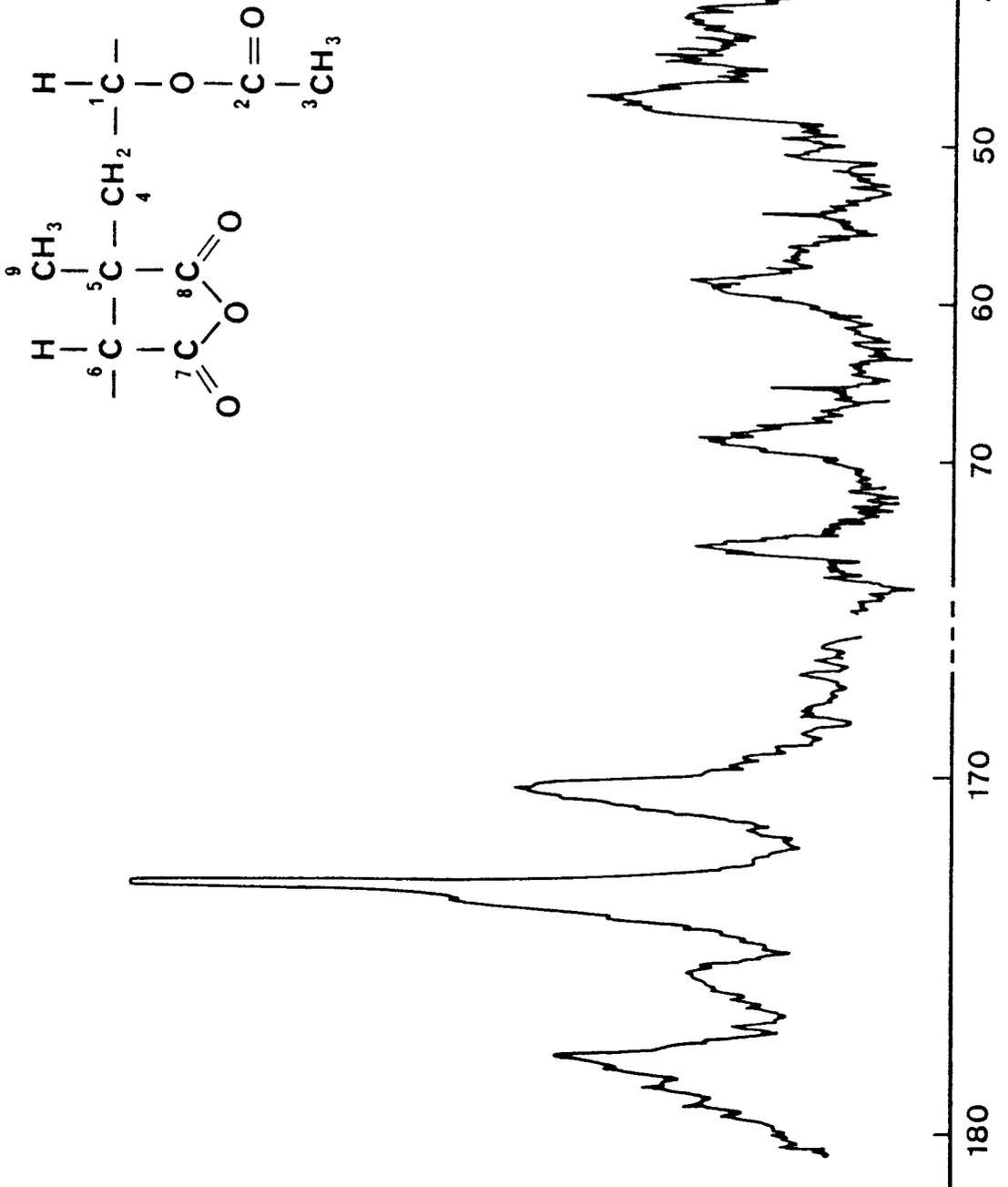


Figure 2
Spectre RMN du ^{13}C des polymères P4 et P10



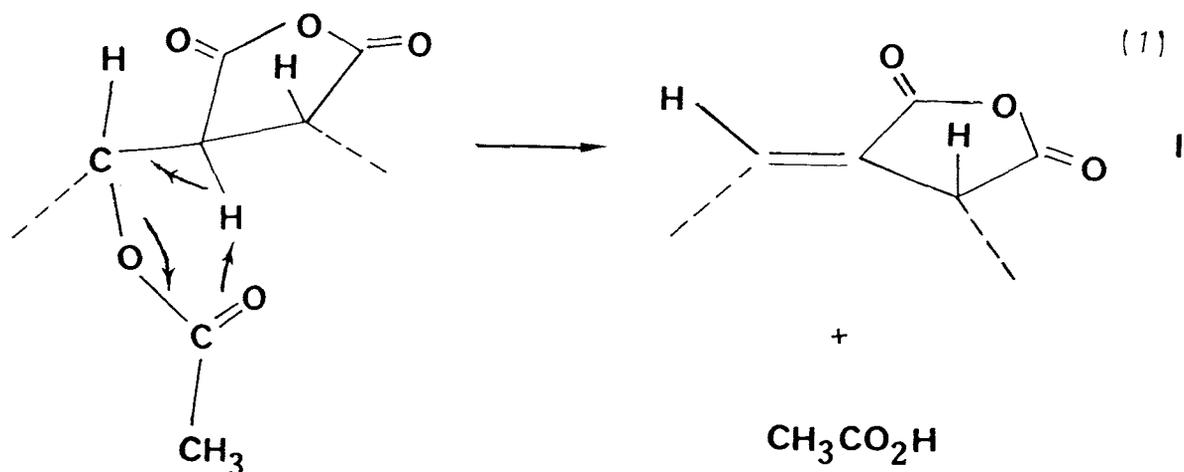
Dans le cas du polyacétate de vinyle les noyaux C_1 et C_4 sont influencés par la stéréorégularité de la chaîne polymérique (7) et dans quelques copolymères d'acétate de vinyle les noyaux C_2 et C_4 sont sensibles à la distribution de l'unité de répétition et à la tacticité (8).

Les différents copolymères présentent les mêmes résonances ce qui indique que l'ensemble de ces copolymères présente les mêmes configurations.

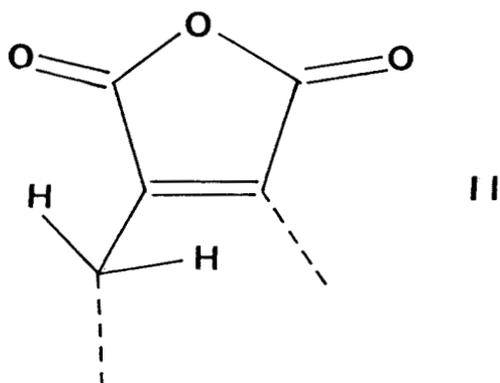
III - Etude par voie Chimique.

1 - Introduction

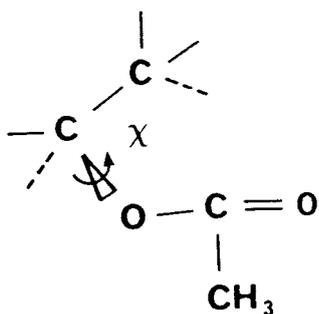
L'homopolyacétate de vinyle se décompose thermiquement à partir de 230°C en éliminant une molécule d'acide acétique par motif (9). Cette réaction peut également se produire dans le cas de copolymères contenant des motifs acétate de vinyle. S. MATSUI et H. AIDA (10) ont étudié plus particulièrement la décomposition thermique du copolymère alterné anhydride maléique - acétate de vinyle : Ces auteurs ont montré par une étude thermogravimétrique sous azote que le copolymère perd quantitativement une molécule d'acide acétique suivant la réaction :



L'espèce I subit un réarrangement conduisant à l'espèce II



Ces auteurs ont étudié l'influence de la température sur la constante de vitesse d'élimination en supposant que la réaction était d'ordre 1 par rapport au polymère. Il a été montré au laboratoire d'une part que la constante de la vitesse d'élimination dépendait du mode de synthèse du copolymère et en particulier pour un même solvant et à une même température de la concentration relative en accepteur dans le mélange de comonomères, d'autre part qu'en thermogravimétrie vraie la décomposition s'effectuait en plusieurs étapes et que la proportion relative de chaque étape est fonction également, toutes choses identiques par ailleurs, de la concentration relative en accepteur dans le mélange de comonomères (6). Ces différences ont été attribuées à l'existence dans une configuration thréo de différents conformères stables. L'état de transition de la réaction d'élimination est plan, celui-ci est obtenu par une rotation autour de l'angle χ défini ci-dessous.



Pour chaque conformère, nous avons différentes énergies d'activation. Cette hypothèse n'est pas en désaccord avec les résultats obtenus en thermogravimétrie isotherme. En effet si k_i est la constante de la vitesse de dégradation du conformère i , F_i la fraction molaire de ce conformère et P la concentration molaire en unité acétate, nous pouvons écrire :

$$\frac{d [\text{CH}_3 \text{ COOH}]}{dt} = \sum_{i=1}^n \alpha_i P k_i = P \sum_{i=1}^n \alpha_i K_i = PK \quad (2)$$

L'intégration de la relation (2) conduit à la relation (3)

$$\text{Log} \left(1 - \frac{184}{60} \frac{\Delta m}{m_0} \right) = -kt \quad (3)$$

où m_0 : poids du polymère au temps $t = 0$

Δm : perte de poids au temps $t = t$

La relation (3) est identique à celle obtenue par application d'un schéma cinétique d'ordre 1 à la réaction (1).

Nous allons appliquer cette approche au cas des copolymères AC-AV, en essayant d'établir une corrélation entre la conformation des différents polymères et le schéma réactionnel

proposé lors de l'élaboration du copolymère.

2 - Analyse thermogravimétrique

a - Techniques expérimentales

La thermogravimétrie est l'étude de la variation de poids d'un corps soumis à une variation linéaire de la température en fonction du temps, on parlera alors de thermogravimétrie vraie (11).

Si la température est maintenue constante, la variation de poids éventuelle fera l'objet d'une étude que l'on appellera thermogravimétrie isotherme.

Dans le cas de la thermogravimétrie vraie ou dynamique (ATG) le poids de l'échantillon est mesuré en continu, la variation de la température est fonction d'une vitesse de chauffage programmée. L'appareillage nécessaire à l'analyse thermogravimétrique est la thermobalance. Grâce à ce matériel, il est possible d'enregistrer la courbe thermogravimétrique (TG), soit la perte de poids en fonction de la température et la dérivée de cette courbe (courbe thermogravimétrique dérivée (TGD)). L'ensemble de cet enregistrement, le thermogramme, permet de déterminer en particulier l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation des mécanismes de dégradation des polymères. Nous avons utilisé pour nos travaux une microthermobalance SETARAM MTB 10^{-8} . Cette microbalance a été informatisée au laboratoire, la description de cette technique est reportée dans l'annexe 1.

b - Thermogravimétrie isotherme

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la réaction correspond bien à la perte d'une molécule d'acide acétique par motif et que la réaction est quantitative.

Le spectre infrarouge de la figure (3) montre la disparition de la bande acétate d'un film de copolymère alterné après chauffage à 180°C pendant trois heures. La perte de poids est de 30,3 % ce qui correspond bien au résultat attendu. Nous avons étudié la décomposition isotherme, sous azote de deux copolymères alternés A et B synthétisés dans les conditions suivantes :

$$A : F_A = 0,20 \quad T = 2 \text{ moles/l} \quad t = 60^\circ\text{C}$$

$$B : F_A = 0,29 \quad T = 3 \text{ moles/l} \quad t = 60^\circ\text{C}$$

solvant : benzène

Les courbes a et b de la figure (4) représentent à titre d'exemple la perte de poids en fonction du temps aux températures respectives de 180°C et 205°C dans le cas du copolymère A. L'analyse cinétique du système a été effectuée en supposant la réaction d'ordre 1 par rapport au polymère. C'est-à-dire en appliquant la relation (3).

$$\text{Log} \left(1 - \frac{198}{60} \frac{\Delta m}{m_0} \right) = - kt \quad (4)$$

L'évolution de la relation (4) est reportée sur la figure (5). On obtient une relation linéaire ce qui confirme l'ordre présumé de la réaction. Les constantes de vitesse obtenues sont reportées dans le tableau (I).

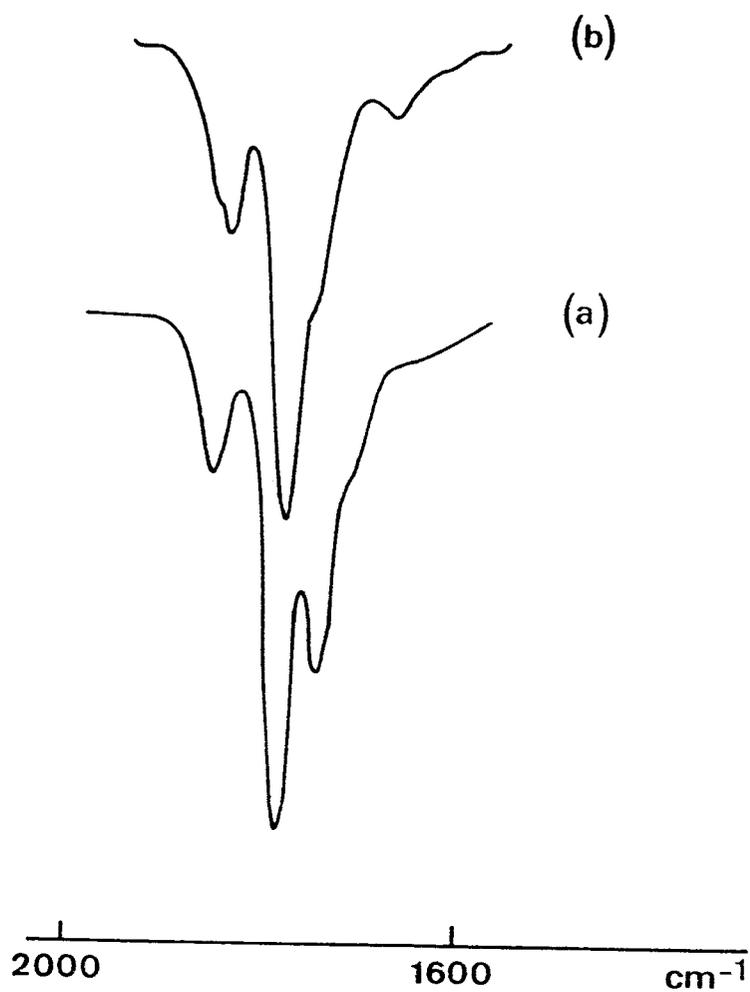


Figure 3

- (a) Evolution du spectre infra rouge d'un copolymère alterné (a)
(b) Après chauffage à 180°C pendant 3 heures



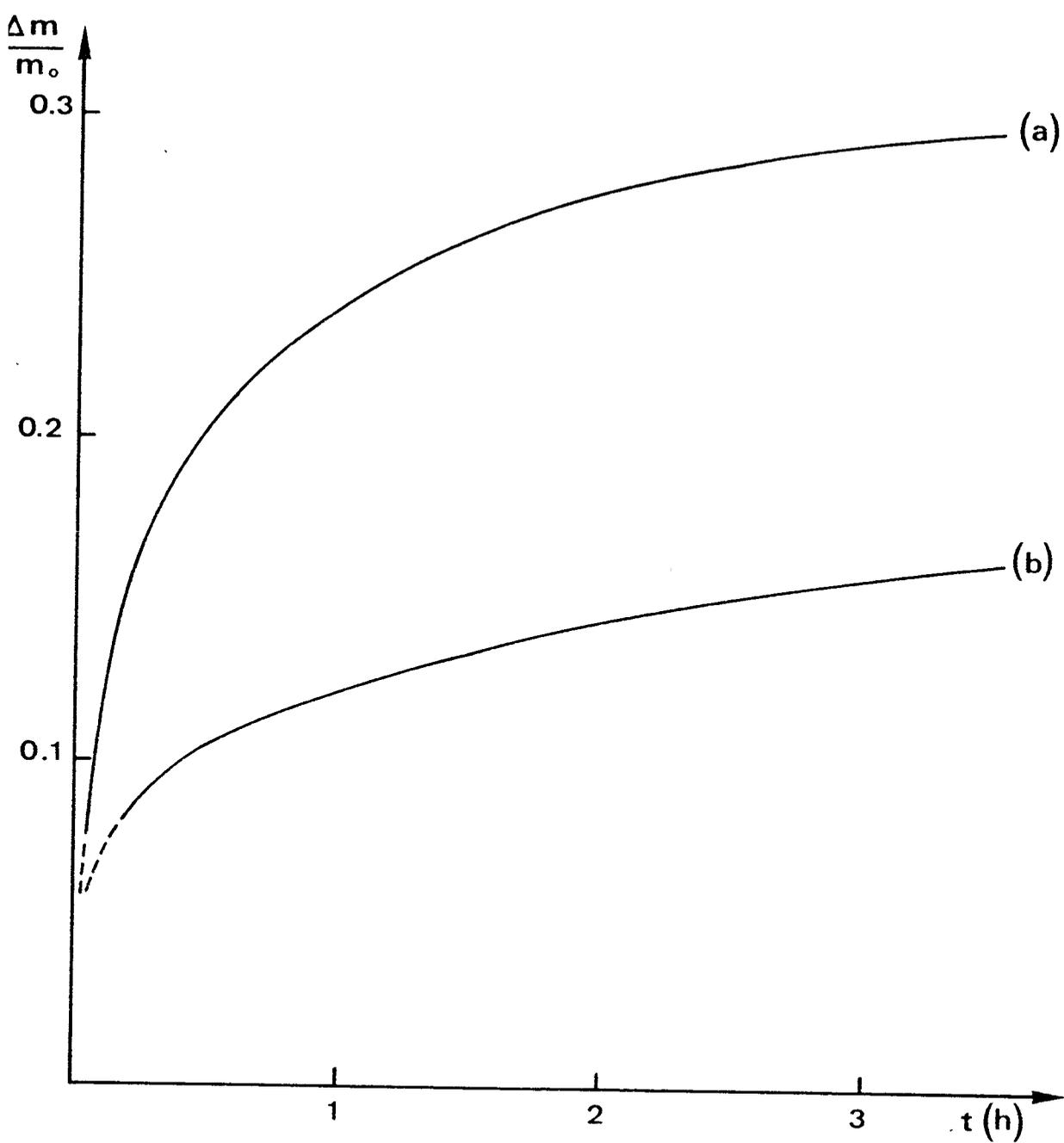


Figure 4

Décomposition isotherme du Polymère P₅

(a) $T = 180^\circ\text{C}$

(b) $T = 205^\circ\text{C}$



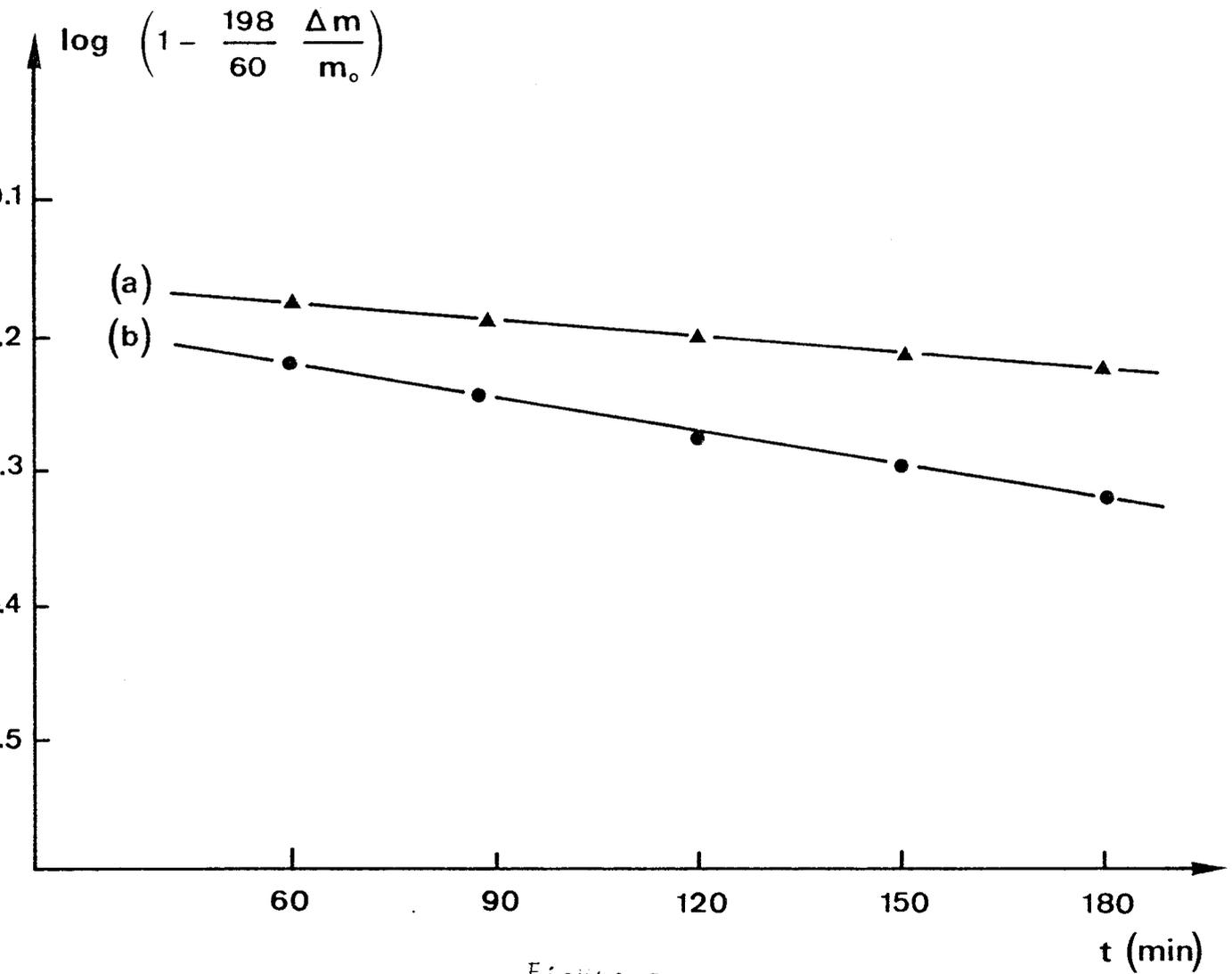


Figure 5
Détermination de la cinétique d'ordre 1

Température °C	180	190	
K	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$	A
K	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	B

Tableau I

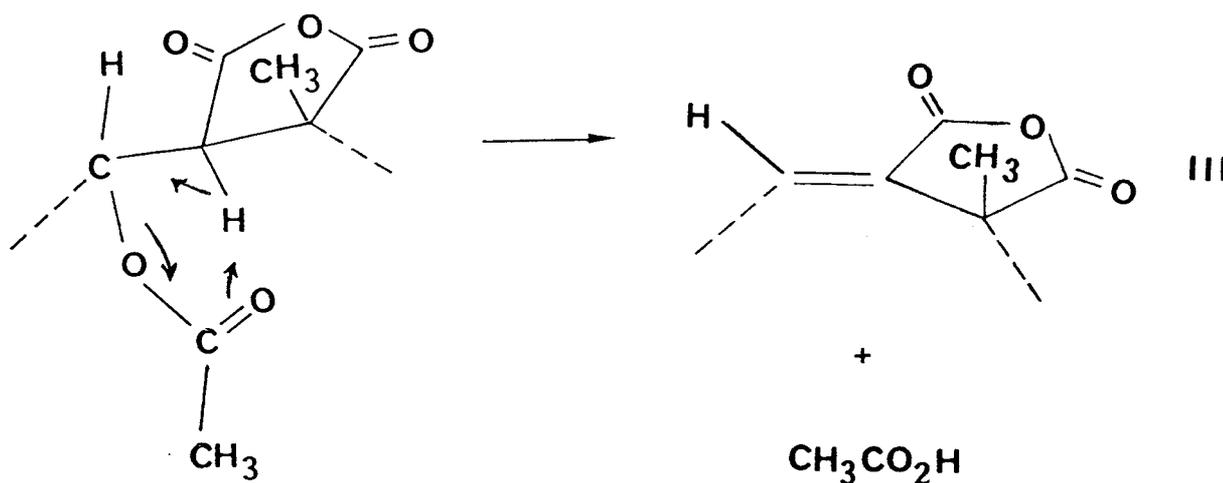
Constantes de vitesse de décomposition (en s^{-1})
des copolymères A et B

A température identique, la constante de vitesse relative au copolymère A est inférieure à celle relative au copolymère B.

C - Etude de la réaction d'élimination par spectrométrie infra rouge

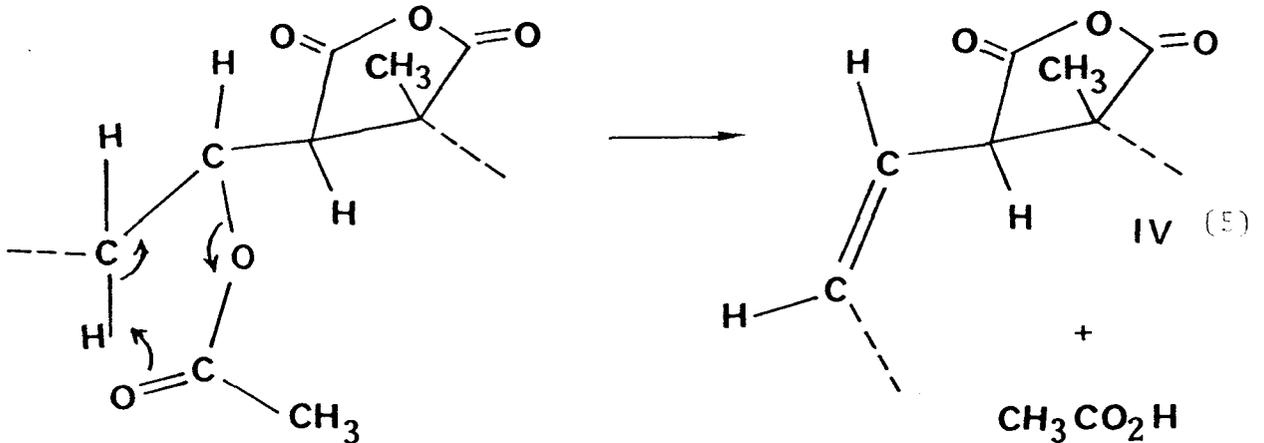
L'élimination d'une molécule d'acide acétique peut s'effectuer

- soit par l'intermédiaire d'un hydrogène du motif anhydride



Cette réaction conduit à l'espèce III

- soit par l'intermédiaire d'un hydrogène du groupement $-CH_2-$ suivant le schéma (5) conduisant à l'espèce IV



- soit par les deux, on obtiendrait dans ce cas un mélange des structures III et IV. Dans le cas des copolymères AC-AV, l'espèce III ne pourra pas subir de réarrangement du fait de l'existence du groupement méthyl lié au cycle anhydride.

Pour différencier les structures III et IV nous mettrons en jeu le fait que l'absorption infrarouge des fonctions anhydride d'acide est fortement dépendante de leur environnement comme le montre les valeurs du tableau n° (II) (12) où sont reportés les nombres d'ondes d'absorption des vibrations de valence correspondant aux mouvements antisymétriques et symétriques dans le plan des groupes carbonyles de différents anhydrides d'acide.

Quand l'anhydride comporte une double liaison située en position 2 par rapport à un groupement carbonyle, la conjugaison entraîne un abaissement des nombres d'ondes

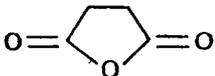
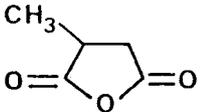
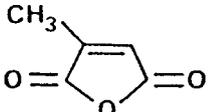
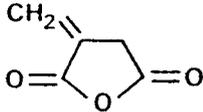
composé	ν_S cm^{-1}	ν_{AS} cm^{-1}
	1872	1797
	1852	1783
	1860	1785
	1830	1760
	1840	1765

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

d'absorption de 20 à 40 cm^{-1} , abaissement qui n'est pas observé dans le cas où l'insaturation n'est pas conjuguée. Nous avons donc mesuré :

- d'une part les fréquences d'absorption ν_S et ν_{AS} des groupements $>C=O$ de l'ensemble des copolymères de départ.

- d'autre part les fréquences d'absorption des mêmes fonctions après la réaction d'élimination (chauffage sous vide d'un film de copolymère à 180°C pendant 3 heures). On observe pour l'ensemble des copolymères de départ les valeurs suivantes :

$$1853 \leq \nu_S \leq 1856 \text{ Cm}^{-1} \quad \text{et} \quad 1782 \leq \nu_{AS} \leq 1786 \text{ Cm}^{-1}$$

Après traitement thermique, l'ensemble des polymères présente pour ces mêmes vibrations les nombres d'ondes suivants :

$$1836 \leq \nu_S \leq 1840 \text{ Cm}^{-1} \quad \text{et} \quad 1773 \leq \nu_{AS} \leq 1779 \text{ Cm}^{-1}$$

On observe effectivement un abaissement des nombres d'ondes d'absorption d'environ 20 cm^{-1} pour la vibration ν_S et 10 cm^{-1} pour la vibration ν_{AS} . Dans ces conditions nous pouvons dire que nous sommes en présence du composé III, car la double liaison est conjuguée avec le groupe carbonyle de la fonction anhydride.

La pyrolyse de cet acétate s'effectue donc par l'intermédiaire du proton porté par le motif anhydride ; Les différentes conformations observées caractériseront la position relative du groupement ester et celle du groupement anhydride.

d - Thermogravimétrie vraie

La figure (6) représente les thermogrammes de deux copolymères P_2 et P_{10} (les conditions de concentrations en monomères expérimentales de l'ensemble des polymères étudiés sont reportées dans le tableau III) sous azote pour une programmation de température de 10°C mn^{-1} . Les différentes étapes de la décomposition sont reportées sur la figure (7) ; elles sont au nombre de cinq. Nous avons déterminé l'énergie d'activation E_A des trois premières étapes par la méthode de Coats et Redfern (13) en prenant un ordre égal à 1 (comme nous l'avons vu lors de l'étude thermogravimétrique en isotherme). Les résultats sont reportés dans le tableau IV. Dans le cas des quatre polymères étudiés les énergies d'activation des trois premières étapes se situent dans les intervalles : 113-137; 190-208 ; 221-234 KJ. mole⁻¹.

Si l'on observe les courbes dérivées des thermogrammes des Polymères P_1 à P_{11} (figure (8)) on peut voir que la proportion relative de chaque décomposition dépend du polymère considéré.

IV - Conclusions

L'étude de la microstructure des copolymères a permis de montrer que dans les copolymères alternés AV-AC que :

- les enchaînements sont essentiellement tête à queue
- la configuration de l'ensemble des copolymères est identique.
- les différents copolymères présentent au niveau des diades AV-AC des conformations différentes

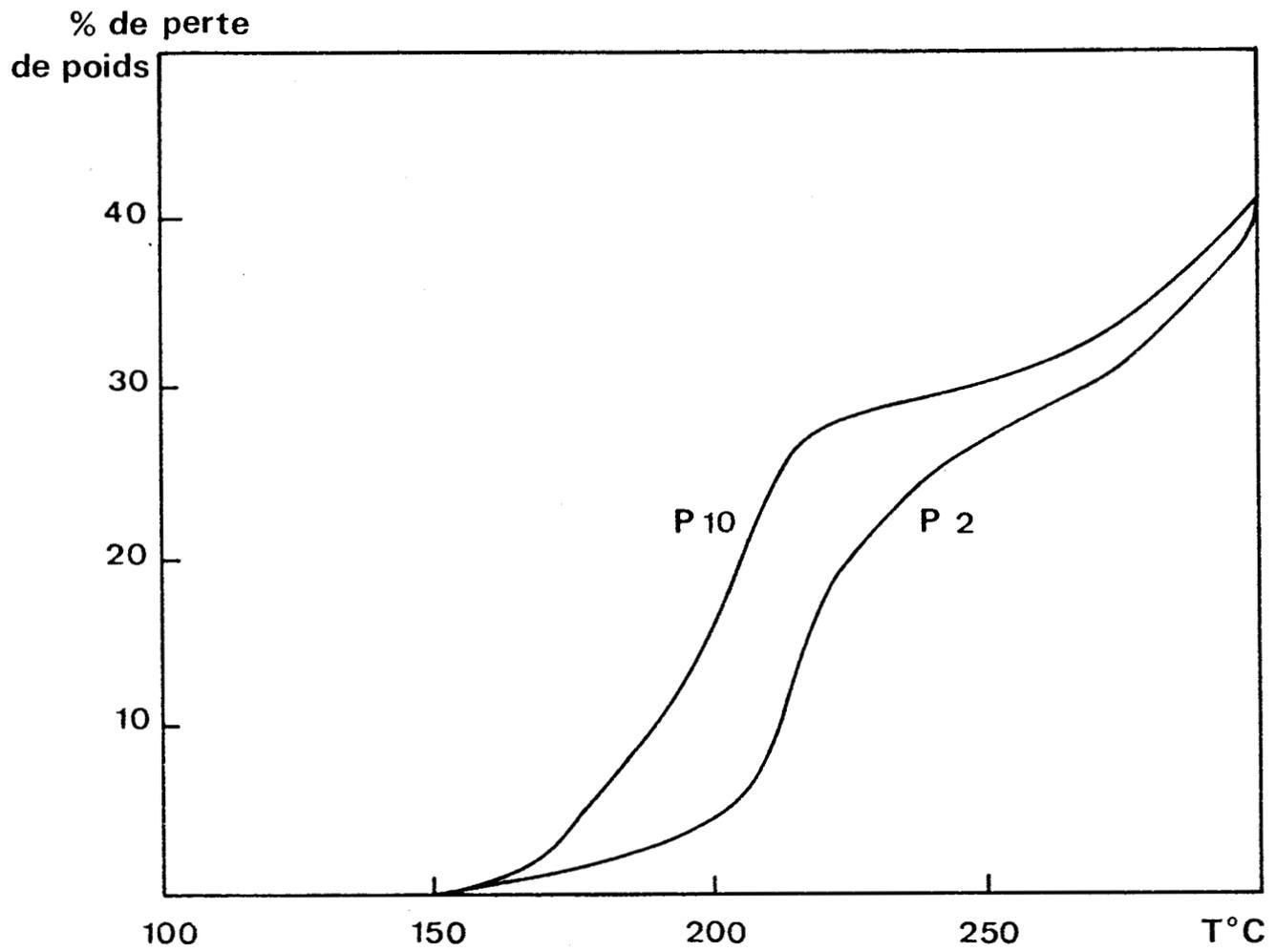


Figure 6

Courbes d'analyse thermogravimétrique des polymères
P₂ et P₁₀



Polymère	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$[A]$ mole.l ⁻¹	.115	.12	.165	.27	.40	.42	.50	.54	.69	.87	1.6
M mole.l ⁻¹	1.65	3	1.65	3	2	3	2	3	3	3	4

Tableau III : Conditions expérimentales d'obtention des copolymères alternés

Polymère	E_A KJ.Mol ⁻¹		
	étape 1	étape 2	étape 3
P2	113	190	-
P6	123	208	221
P8	126	174	225
P10	137	180	234



Tableau IV : Energies d'activation des trois premières étapes de la réaction de dégradation

BENZ (60) - F(2) - T(4)

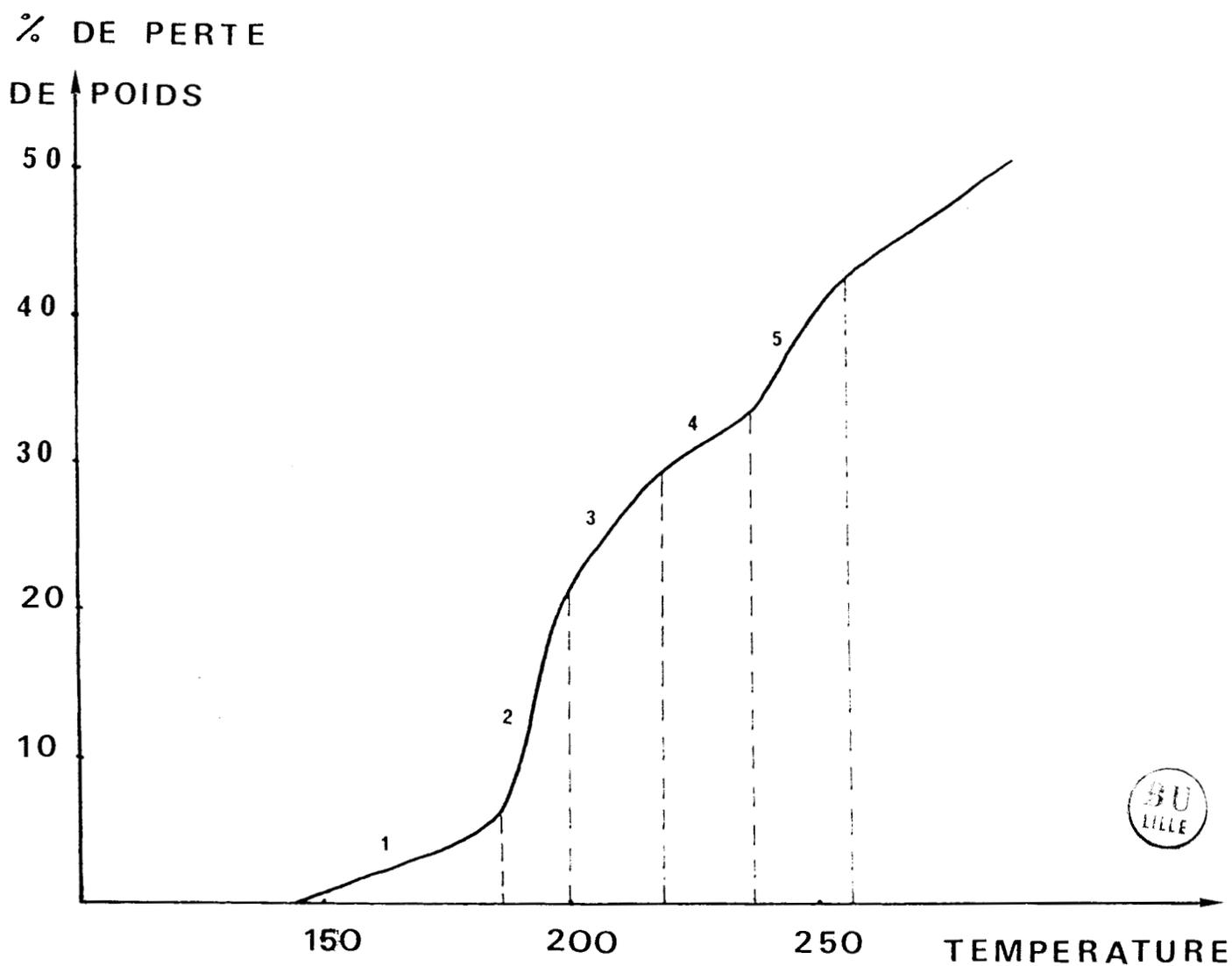


Figure 7

Etapes de décomposition d'un copolymère AV/AC

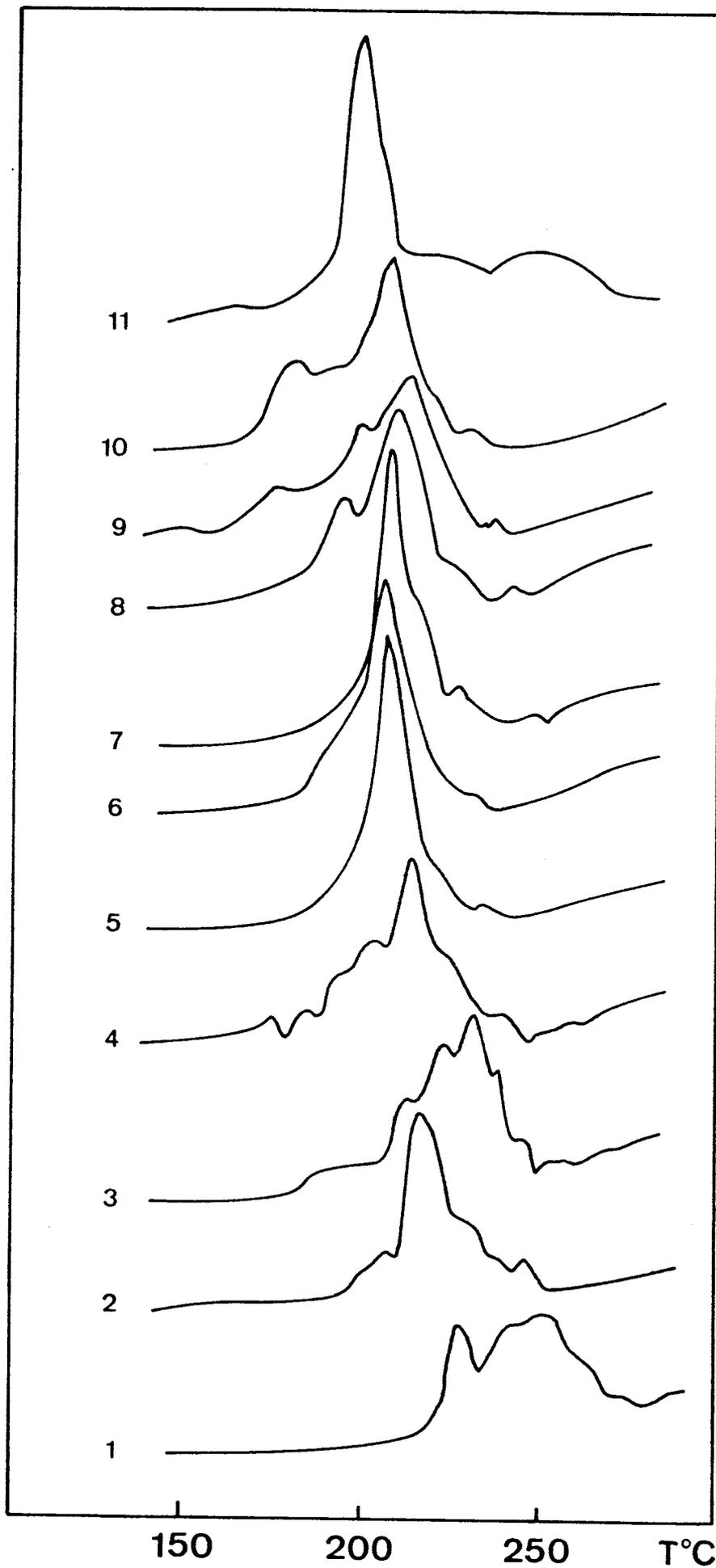


Figure (8)

Courbes de thermogravimétrie dérivée des Polymères P₁ à P₁₁

- les conformations mises en évidence ont leur proportion relative qui dépend du mode de synthèse des copolymères.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. SCHMOLKE, H. HERMA, V. GROBE
(1965) Faserforsch. U. Textiltechn, 16 , 589-597
- (2) Polymer conformation and configuration.
(1969) F.A. BOVEY, Academic Press New york.
- (3) V.D. MOCHEL
(1972) J. Macromol. Sci C8 (2), 289-347.
- (4) C. PICHOT
(1976) Thèse, Lyon
- (5) J. GUILLOT
(1968) Ann. Chim., 3 , 441-456.
- (6) C. CAZE
(1977) Thèse d'Etat , Lille.
- (7) Y. INOUE, R. CHUDO, A. NISHIOKA, S. NOZAKURA,
H. LIMURO
(1975) Polym. J. 4, 244
- (8) T. KAINU, D.W. OVENALL, G. REDDY
(1974) J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 901
- (9) R.J. CONLEY
(1970) Thermal Stability of polymers
New york, 1 , 264
- (10) S. MASTUI, H.AIDA.
(1969) Chem. high. Polym. Jap. , 26 10-16
- (11) P. VALLET "Thermogravimétrie"
Monographie de Chimie Minérale.
(1972) Gauthiers Villars 47.

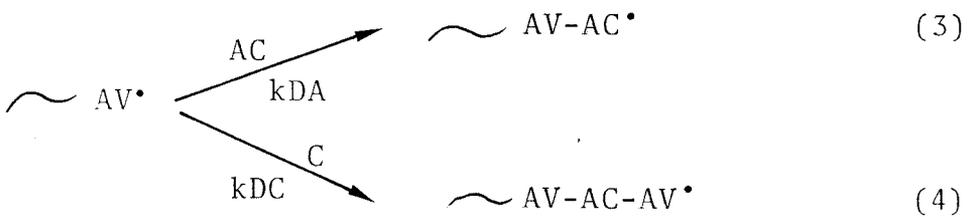
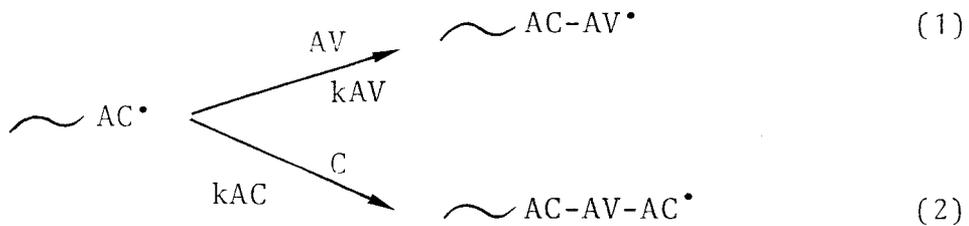
- (12) Monographies de Chimie organique IX
(1974) Masson Paris, 129-133
- (13) A.W. COATS, J.P. REDFERN
(1964) Nature 201, 68
- (14) R. ARNAUD, C.CAZE, J. FOSSEY
(1980) J. Macromol. Sci. Chem. A14 (8) 1269-12
- (15) D. GHESQUIERE, R. ARNAUD, C. CAZE
(1979) J. Phys. Chem. 83, 15 2029

C O N C L U S I O N



Conclusions

L'étude des associations intermoléculaires nous a permis de montrer l'existence des complexes AC - AV et AC - THF. L'étude cinétique nous a permis de montrer que les réactions de propagation sont en milieu benzénique au nombre de quatre :



Les rapports de réactivité $\beta_1 = \frac{k_{AC}}{k_{AD}} = 9,9$

$\beta_2 = \frac{k_{DC}}{k_{DA}} = 3,6$ montrent que le complexe

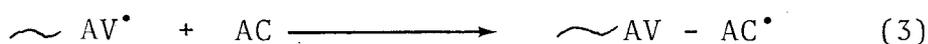


formé par les comonomères est plus réactif que les monomères libres.

En milieu THF et dû au fait que l'on a compétition entre le THF et l'AV pour complexer l'AC, les réactions de propagation se réduisent au nombre de deux, celles faisant intervenir uniquement les monomères libres.

L'étude de la microstructure par RMN nous a permis de confirmer l'hypothèse que les enchaînements sont essentiellement de type tête à queue et que l'ensemble des polymères présente indépendamment des conditions expérimentales la même configuration.

L'étude de la microstructure par voie chimique et plus particulièrement l'étude de la décomposition thermique (pyrolyse de l'acétate) permet de montrer que les copolymères présentent au niveau des diades AV - AC des conformations stables différentes. Les diades AV - AC sont issues des réactions



L'apparition des étapes de décomposition 1,2 et 3 est en relation avec la probabilité d'addition du complexe dans la réaction (2). En particulier nous obtenons une relation linéaire entre le pourcentage de décomposition des trois premières étapes et la probabilité P (C/A) comme nous le montre la figure (9). Quand une chaîne en croissance additionne un complexe, deux diades sont créées, une diade AC - AV et une diade AV - AC (dans le cas de la réaction (2)), la diade AV - AC est obtenue par l'addition du monomère AC du complexe sur la chaîne en croissance. La géométrie de l'état de transition est probablement dépendante de la conformation du complexe

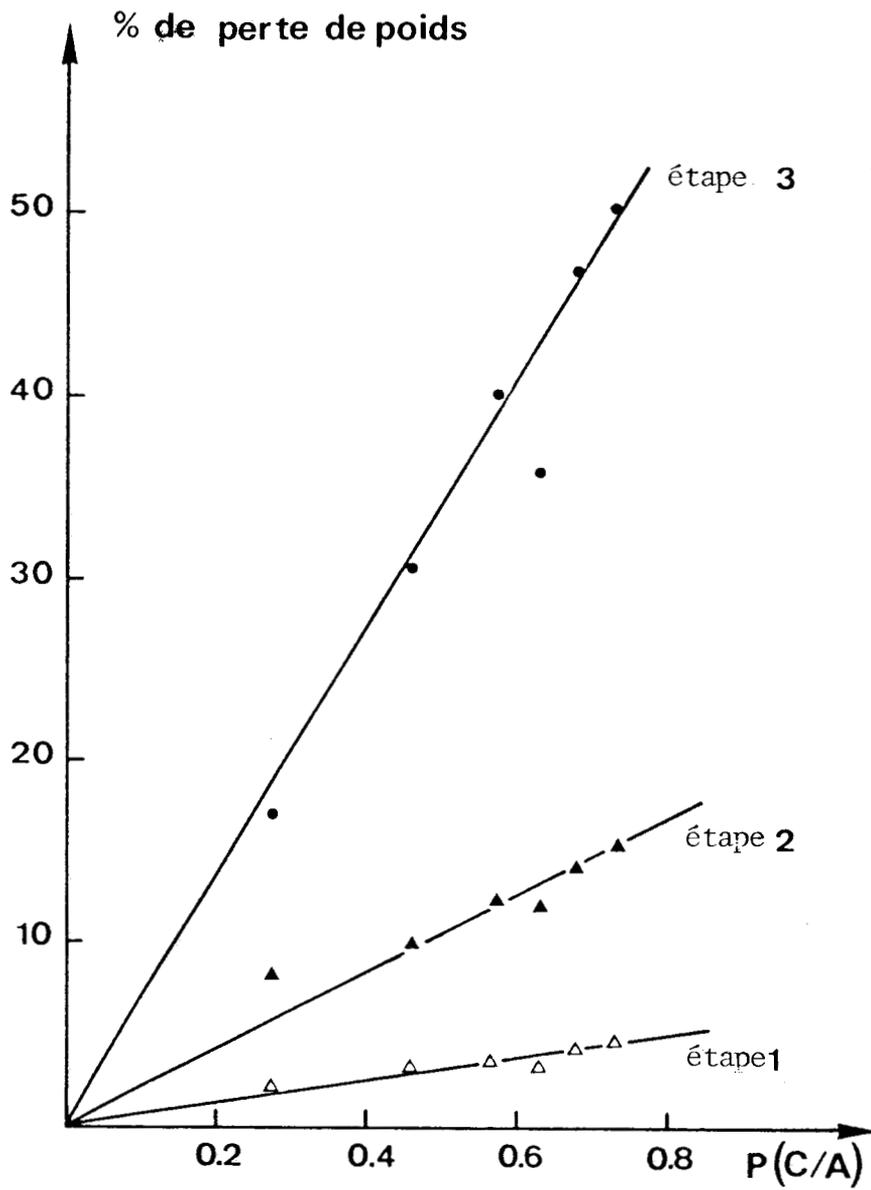


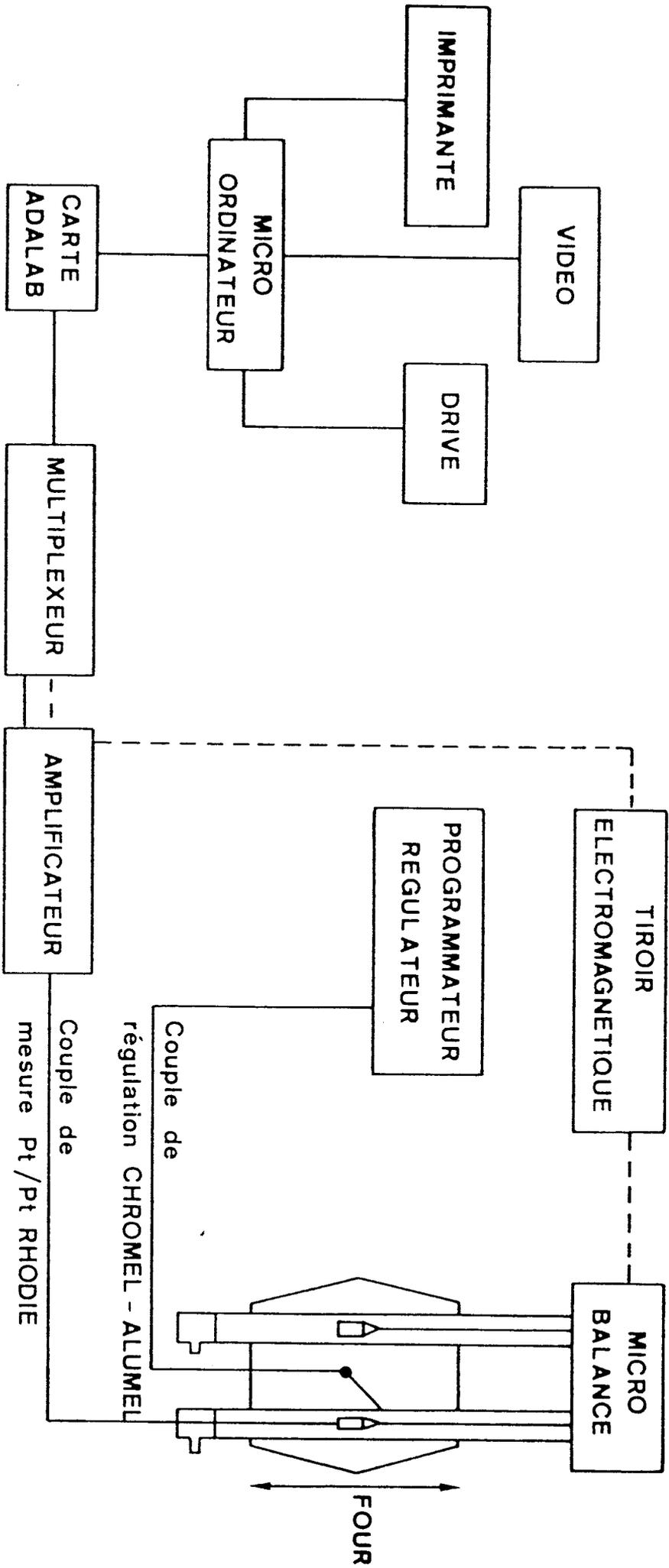
Figure 9

Variation du pourcentage de décomposition des étapes 1, 2 et 3 en fonction de P (C/A)



et induit une stéréochimie des diades AV - AC différente de celle obtenue par la réaction (3). Ces observations permettent d'une part de confirmer l'existence de la participation du complexe dans les réactions de propagation d'autre part de montrer que dans le cas du système AV - AC le complexe s'additionne totalement sur la chaîne en croissance. Il serait maintenant intéressant de confirmer théoriquement d'une part la réactivité plus importante de l'espèce associative sur la chaîne en croissance de manière identique à l'étude conduite sur le système AV-AM [14,15] d'autre part que l'addition du monomère ou du complexe associatif conduit à des conformations différentes.

A N N E X E



PREMIERE PARTIE : DESCRIPTION DU MATÉRIEL

A - MICROTHERMOBALANCE SETARAM

- I - Four
- II - Régulateur de température RT 3000 C
- III - Programmeur de température PT 3000 N
- IV - Microbalance MTB 10^{-8}
- V - Thermocouples

B - L'APPLE II

- I - La carte d'acquisition de données
- II - Caractéristiques de la carte
 - * un convertisseur analogique/digital
 - * un convertisseur digital/analogique
 - * sous système horloge temps réel/timer

C - L'AMPLIFICATEUR

D - LE MULTIPLEXEUR

E - LE SYSTEME SELF-TEST

F - L'IMPRIMANTE

DEUXIEME PARTIE : PROGRAMMATION POUR LE SUIVI DE L'ANALYSE
THERMOGRAVIMÉTRIQUE

A - LES TESTS.

I - Test de la carte ADALAB

II - Mise à zéro de la balance

1) ampli du signal poids

2) ampli température

3) organigramme IV

III - Mise à zéro de la microbalance

B - ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.

I - Vérification de l'espace libre sur la disquette

II - Introduction des variables

III - Acquisition des données et traitement

IV - Stockage des données

V - Suivi de la manipulation sur écran vidéo

C - AUTRES POSSIBILITES.

I - Visichart

II - Curve fitter

III - Scientific plotter

DESCRIPTION DU MATÉRIEL

A - MICROTHERMOBALANCE SETARAM :

I - Four

Four symétrique 1000 C composé de deux éléments chauffants soigneusement appariés, constitués de résistances amagnétiques.

II - Régulateur de température R T 3000 C

Principe

Le régulateur convenant à la conduite de processus variables comprend trois actions correctrices

1) Une action proportionnelle à l'écart consigne mesure

2) Une action intégrale de l'écart.

3) Une action dérivée de l'écart

Caratéristiques

- Gammes de mesures (suivant le capteur)

10,20,30,50 mv.

- Sensibilité : seuil de mesure.

0,5 μ v

III - Programmateur de température P T 3000 N

Il permet de passer linéairement d'une valeur de consigne quelconque à une autre valeur de consigne bien définie.

Deux modes de programmes peuvent être engendrés :

- rampe suivie d'un palier
- succession infinie de rampes sans palier variant entre deux points de consigne.

Il y a possibilité, de choisir 99 vitesses soit en degré/minute soit en degré/heure avec une précision de 10^{-5} (liée à la stabilité du quartz de l'horloge). Le système permet une modification à tout moment de la valeur de la consigne.

IV - Microbalance MTB 10^{-8}

C'est une balance électronique asservie conçue pour résoudre les problèmes de faibles variations de masses, de forces extrêmement faibles, ou de pesée d'échantillons de plus en plus réduits. Son mécanisme de pesage, est entièrement symétrique et son asservissement très précis limite les déplacements de l'échantillon à une valeur très faible de l'ordre de 10μ . La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant d'asservissement de la balance à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses perdues ou des écarts de masse à une mesure du courant.

V - Thermocouples

- Thermocouple de régulation (Nickel chrome -Nickel allié).

Il est placé tangentiellement à la face interne d'un des deux éléments chauffants, disposition qui forme une

garde thermique.

- Thermocouple de mesure (Platine - Platine Rhodium 10%)

Il est placé dans les enceintes réactionnelles de façon à se trouver le plus près possible des échantillons.

B - L'APPLE II

Le microordinateur utilisé est un APPLE II. Il utilise un écran vidéo comme terminal de visualisation et reçoit ses ordres d'un clavier ASCII.

L'Apple II est doté d'un microprocesseur 6502 de MOS-Technology, et contient un programme moniteur d'une capacité de 2k octets permettant d'assembler des programmes microprocesseurs.

Le programmeur disposait dans le modèle utilisé, de 48 K octets de RAM dynamiques. Une carte d'extension de mémoire à porté ses capacités à 128 K octets. Huit supports permettent l'installation de cartes d'interfaces différentes : acquisition de données, interface imprimante, extension de mémoire, interface lecteur de disquettes, etc...

La programmation de l'APPLE permet de travailler à loisir, soit en langage machine, soit en assembleur, soit en langage plus évolué comme le BASIC.

I - La carte d'acquisition de mesures ADALAB

ADALAB est une carte qui transforme le microordinateur APPLE II en système d'acquisition de données (et éventuellement en système d'asservissement d'expériences de laboratoire) elle peut être connectée à la plupart des instruments scientifiques. Elle lit directement les tensions à mesurer et ne nécessite donc plus l'emploi de voltmètres ou d'enregistreurs. Ces tensions sont transmises au microordinateur qui pourra les représenter sous forme de graphiques entièrement paramétrables (axes, unités, échelles, etc...) sur l'écran, ou sur imprimante. Les logiciels tels que Scientific Plotter, Visichart, Curve Fitter qui peuvent lui être associés augmentent encore ses possibilités. Les informations ainsi recueillies pourront être, sauvegardées sur disquette, puis rappelées, comparées, compilées avec d'autres expériences. ADALAB supprime aussi les erreurs de lecture, de copie, de transcription, de calcul, etc... L'APPLE équipé d'ADALAB ne perd rien de ses fonctionnalités usuelles qui lui permettent d'utiliser tous les autres programmes (gestions, graphiques, statistiques, etc...) Dans notre cas les signaux issus du capteur de température, et de la sortie de la microbalance seront envoyés sur la carte ADALAB.

II - Caractéristique de la carte

Elle comprend :

* un convertisseur analogique/digital,

- lecture des tensions avec une précision de 0,025% (12 bits) ;
- gammes de tensions sélectables par straps : ± 4 V ; ± 2 V ; ± 1 V et $\pm 0,5$ V avec une haute impédance (>8 Meghoms) et une faible intensité d'entrée ($< 0,5$ uA) sur toutes les gammes ;
- filtrage et élimination des signaux parasites ;
- jusqu'a 20 lectures par seconde.

Le convertisseur analogique/digital (A/D) utilise la méthode d'intégration à double pente (ou a double rampe d'intégration). Le principe de la méthode est de mesurer le temps qu'il faut pour charger un condensateur à la tension inconnue et pour le décharger d'une tension de référence connue. Le rapport entre la tension inconnue et la tension connue est égal au rapport des deux temps mesurés.

A la sortie, le compteur affiche une information binaire proportionnelle a V inconnue. Cette méthode à l'avantage de réduire les problèmes de bruit puisqu'on moyenne les signaux. Elle donne une excellente précision, mais un temps de conversion relativement long d'environ 50 ms. Une technique plus rapide de conversion A/D peut être utilisée. Elle est appelée conversion par approximations successives. Le principe de la méthode est de générer une estimation initiale de

la valeur inconnue, de la convertir en analogique, puis de la comparer avec la valeur réelle. Selon le résultat de la comparaison cette estimation initiale est diminuée ou augmentée. L'inconvénient de cette méthode est de nécessiter beaucoup de place en mémoire lorsque les variations de la valeur inconnue sont importantes. Dans la carte ADALAB le circuit de conversion A/D est un convertisseur monolithique 7109 Intersil.

Un convertisseur digital/analogique (D/A)

- Emission de tensions avec une précision de 0,025 % (12 bits)

- Gammes de tensions sélectables par straps $\pm 4v \pm 2v \pm 1$ et $\pm 0,5$ avec une intensité de sortie élevée (sources $> 10mA$) -Jusqu'à 50000 conversions D/A par seconde. La conversion D/A est basée sur le problème de la conversion d'un nombre binaire en une tension analogique. Pour résoudre ce problème une tension est engendrée par chaque position binaire. La valeur de cette tension est proportionnelle au "poids" du nombre binaire (c'est à dire sa position). Le convertisseur (DAC 80) utilise le principe du convertisseur à réseau en échelle (réseau de résistances associées à des commutateurs analogiques et alimentés par une source de référence).

Systemes digital et d'entrées/sorties parallèles

- 8 bits d'entrées et 8 bits de sorties (ou 16 bits

bidirectionnels) sélectables individuellement en entrée ou sortie

- signal compatible aux niveaux TTL
- des registres tampons gèrent les informations d'entrée/sortie en pile. Il utilise un circuit intégré type 6522 fabriqué pour faciliter l'interfaçage, du microprocesseur 6502. Il permet le transfert de données entre le μP et les équipements périphériques. Ces transferts peuvent s'effectuer sur deux ports qui sont programmables et compatibles TTL.

* Sous système temps réel/timer

Une horloge a compte à rebours de 32 bits qui peut être utilisée avec n'importe quel intervalle de 10 microsecondes à 100 minutes. Elle peut être programmée comme une horloge en heures, minutes, secondes.

- 2 compteurs/timers 16 bits qui peuvent être utilisés comme timer d'intervalles, compteur d'événements, générateurs d'impulsions ou de signal carré. C'est le système qui permet de choisir les intervalles de temps choisis entre chaque mesure des grandeurs d'entrée.

C - L'AMPLIFICATEUR

La carte ADALAB mesure des valeurs comprises entre -2047 et + 2047 (12 bits) qui correspondent pour l'échelle minimum sélectable par straps, sur la partie conversion A/D à l'échelle ± 500 mv. Son pouvoir de résolution

est donc de $500 / 2047 = 0,25$ mv, or pour un couple platine/platine rhodium à 10 %, ces 0,25 correspondent à 42°C. Comme nous voulons pouvoir mesurer des températures avec 0,1 % de précision, il a fallu améliorer les performances d'entrée de la carte ADALAB et construire un amplificateur de tension entre le capteur et la carte ADALAB. Les étages amplificateurs sont construits autour de l'amplificateur opérationnel LM 725 (National Semiconductor). C'est un amplificateur à hautes performances caractérisé par : un gain en boucle ouverte de $3 \cdot 10^6$, faible dérive de la tension d'entrée ($0,6 \mu\text{v}/^\circ\text{C}$), et surtout faible courant de bruit à l'entrée, et possibilité d'annuler la tension d'offset à l'entrée. Le montage utilisé comporte 4 gammes de gain sélectables : 500, 200, 100, 50. Une position zéro permet d'annuler la tension d'offset à l'entrée, et isole les éléments de mesure (thermocouple, microbalance) de la carte ADALAB.

Sur la position TEST une tension de référence est appliquée à l'entrée de chaque amplificateur et permet de vérifier le fonctionnement de l'amplificateur couplé à la carte ADALAB, l'excursion de la tension de sortie est limitée électroniquement à ± 3 v afin de protéger la carte ADALAB contre toute surcharge (sa tension d'entrée est limitée à ± 4 v environ), et de conserver une bonne linéarité à l'ensemble Ampli + ADALAB. Toutes les fonctions du montage amplificateur sont vérifiées par Soft.

D - LE MULTIPLEXEUR

Comme nous voulons mesurer deux grandeurs différentes, et la carte ADALAB ne possédant qu'une entrée, nous avons utilisé un multiplexeur entre la sortie de l'amplificateur et l'entrée d'ADALAB. Ce multiplexeur (ADAMUX) permet la connexion de 8 grandeurs d'entrées différentes. Il utilise des relais "reed" pour la commutation ce qui permet une isolation parfaite entre les deux voies de mesures et permet d'envoyer alternativement chaque grandeur d'entrée au convertisseur A/D de la carte ADALAB. La vitesse d'échantillonnage d'ADAMUX est limitée à 20 mesures/seconde. La programmation d'ADAMUX est réalisée par Soft.

E - LE SYSTEME SELF-TEST

La carte ADALAB peut être testée grâce au système self-test. Un commutateur commande un circuit qui isole ADALAB du multiplexeur, qui boucle ses entrées/sorties et qui permet par soft de tester toutes les fonctions de la carte ADALAB (grâce au programme Quickample).

Les fonctions testées sont : -horloge à temps réel (heures, minutes, secondes), convertisseur D/A et A/D, entrées et sorties parallèles. Sur l'autre position du commutateur, le montage connecte de nouveau l'amplificateur et le multiplexeur.

F - L'IMPRIMANTE : Modèle TKL 8510 C.ITOH & CO ; LTD

Elle est reliée au microordinateur par l'intermédiaire d'une interface Microbuffer II.

- Caractéristiques de l'imprimante

- . Vitesse d'impression : 100 caractères par seconde
- . 80 colonnes
- . Bidirectionnelle optimisée
- . 5 jeux de caractères
- . Plusieurs densités d'impression
- . Nombreuses fonctions programmables
- . Transcriptions de graphiques (possède symboles graphiques)

- Caractéristiques de Micorbuffer II

C'est une interface parallèle pour connecter toute imprimante compatible Centronics sur APPLE II. Elle possède un buffer de 16 k ou 32 k pour stocker les textes à éditer, et d'une capacité, de mise en page autonome. Microbuffer II peut être utilisé avec toute imprimante parallèle sans aménagement particulier pour la transcription de texte. En ce qui concerne la transcription de graphique, les imprimantes nécessitent un modèle spécifique de Microbuffer II, dans notre cas : "NECK 8023".

Microbuffer ainsi, équipé offre la possibilité de "Hard Copy " d'écran haute résolution programmable.

PROGRAMMATION POUR LE SUIVI DE L'ANALYSE THERMOGRAVI- METRIQUE

La programmation pour le suivi de l'analyse thermogravimétrique a été divisée en deux parties.

- Les tests (organigramme I)
 - * Test de ADALAB
 - * mise à zéro des amplis
 - * mise à zéro de la balance
- L'acquisition et le traitement des données
(organigramme I bis)

A - LES TESTS

I - Test de la carte ADALAB

Le programme Quicksample couplé avec un programme en langage QuickI/O nous permet de vérifier toutes les fonctions de cette carte.

- Horloge
- Entrée Digitale/analogique.
- Entrée Analogique/Digitale
- Parallèle

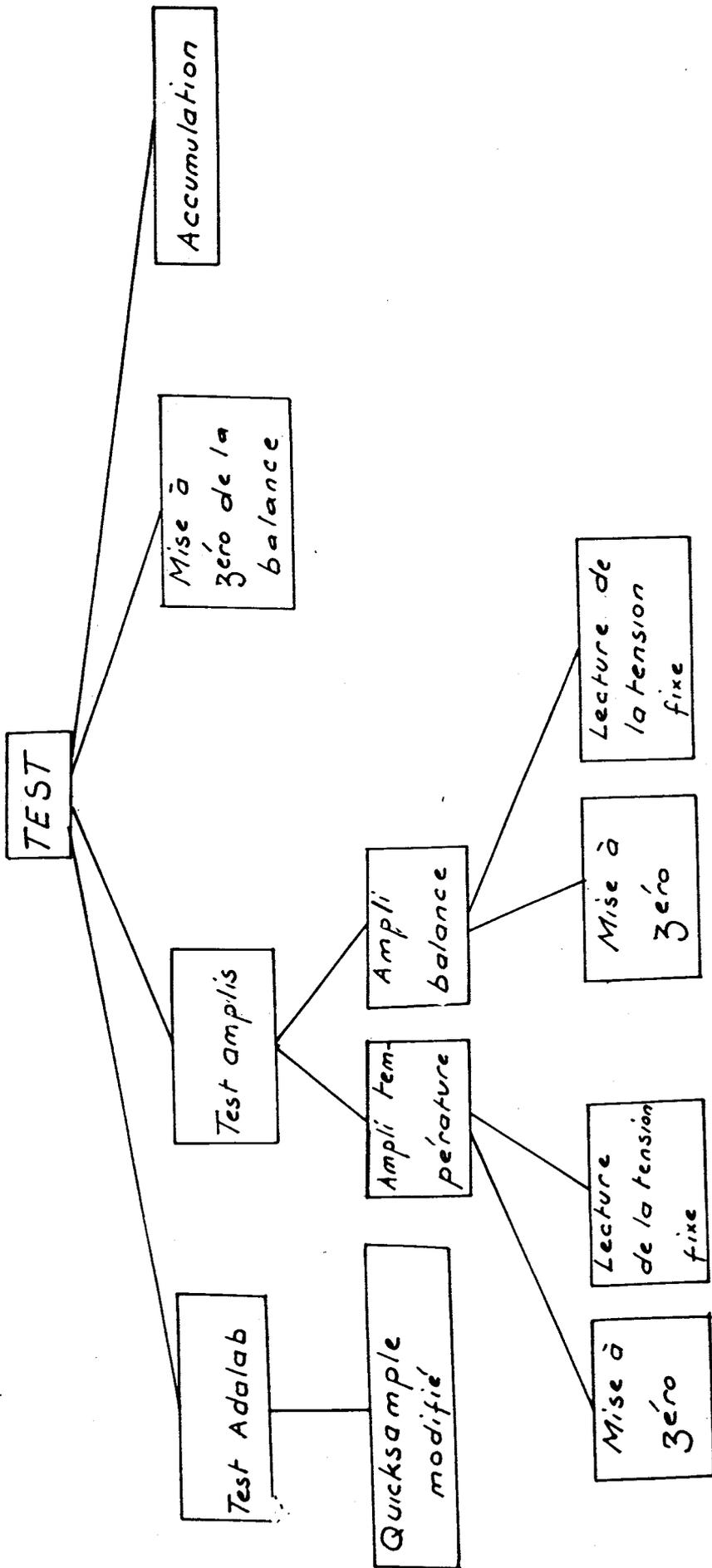
Ces différents tests sont résumés dans l'organigramme II.

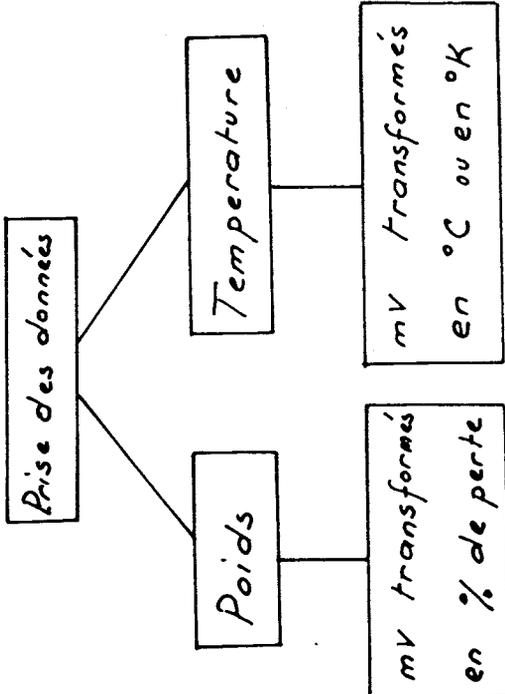
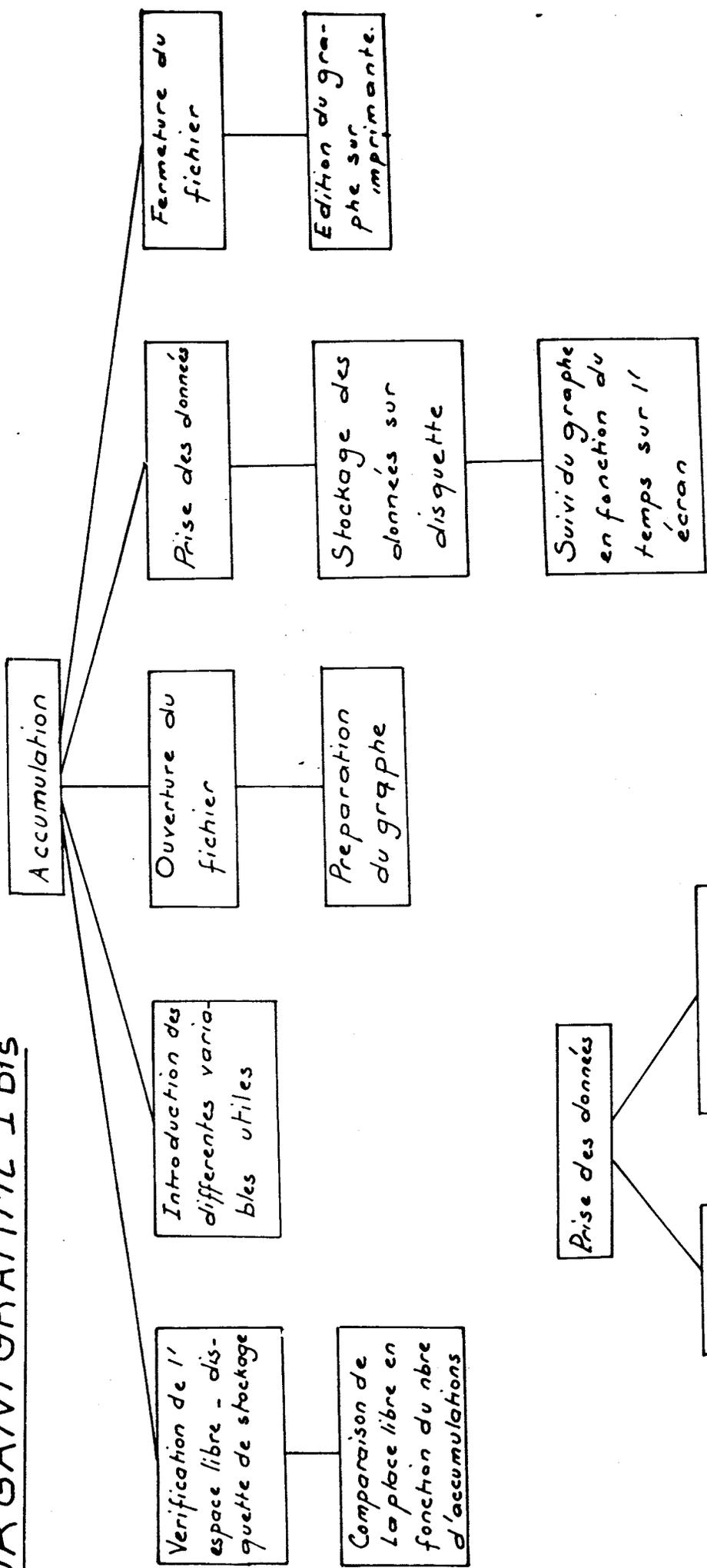
Les commandes de QuickI/O

Elles sont courtes faciles à taper et à retenir

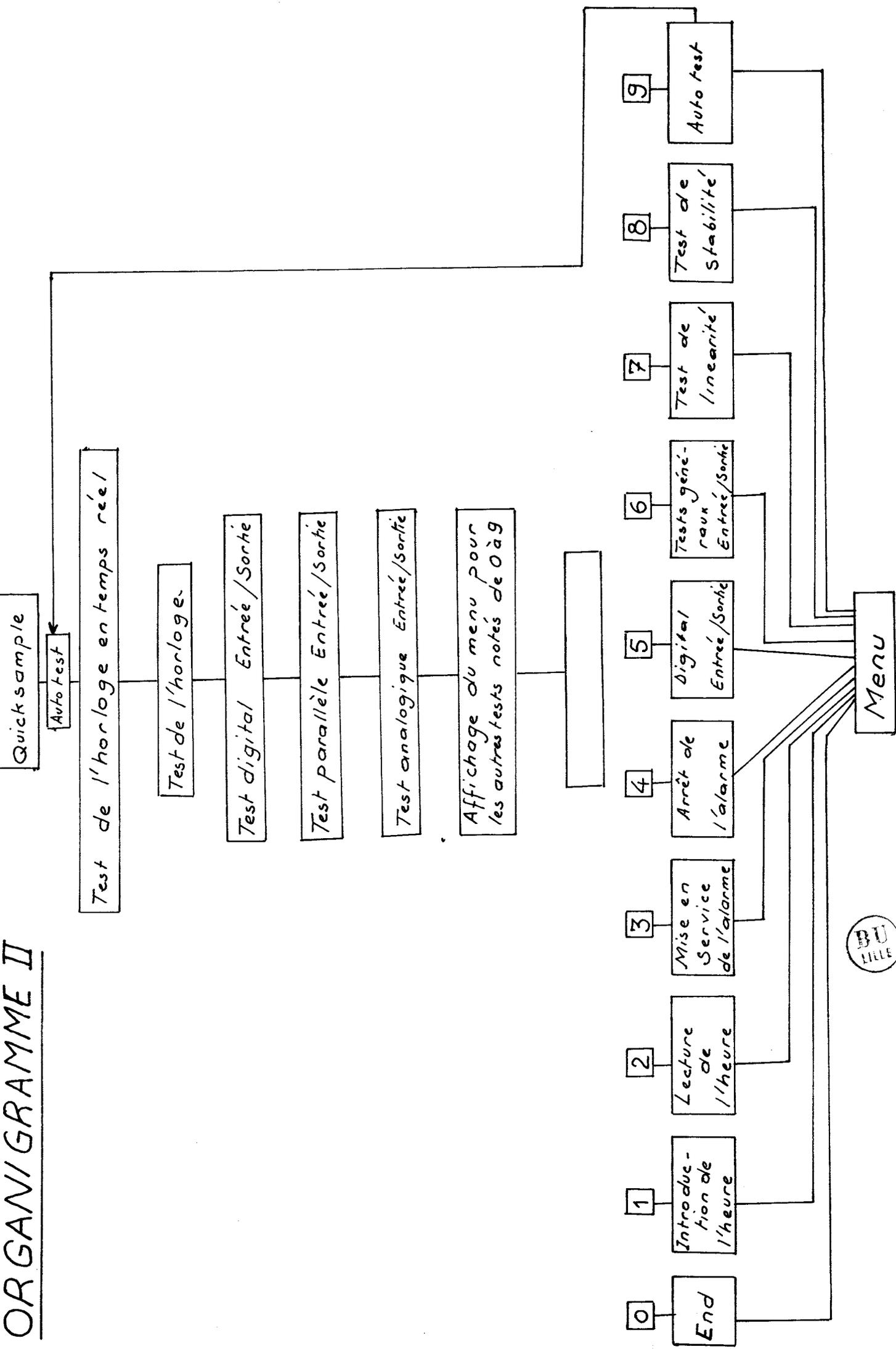
- La première lettre est le (&)

ORGANIGRAMME I





ORGANIGRAMME II



- La deuxième lettre de chaque commande sélectionne le type d'entrée.

T : sélectionne l'horloge (heure et le compteur temps réel)

D : digital

S : série

P : parallèle

A : analogique

La troisième lettre est

- soit I (input pour la valeur retournée par ADALAB dans l'ordinateur)

- soit O (output pour la valeur envoyée à ADALAB)

La quatrième commande sélectionne le numéro du canal. Ce nombre peut être , une variable, ou une expression qui représente le numéro du canal.

Exemples:

&PIO : signifie parallèle input sur le canal 0

&DO1 : signifie digital output sur la canal 1

Où sont placées les valeurs de input et output ?

La variable D% est utilisée pour les deux, input et output

- Le résultat de la commande input est placé dans D%

- Avant la commande output, il faut placer la valeur dans D%.

Néanmoins il est possible d'indiquer les commandes, dans ce cas la valeur retournée se trouvera indiquée

EX : la commande est : & AIO , 10

La valeur se trouvera dans D% (10)

II Mise à zéro des amplis

1) Ampli du signal poids

- Mise à zéro

On se place sur la position 0 de l'ampli (système bouclé sur lui-même et amplifié 500 fois en sortie) et l'on règle le zéro à l'aide d'un potentiomètre. La tension de sortie est lue par ADALAB et transcrite sur l'écran vidéo par affichage continu. Dès que la tension est stabilisée à zéro, l'affichage s'arrête et l'on peut faire les différents autres tests.

- Vérification d'une tension constante

Une position test sur l'amplificateur nous permet de vérifier la bonne réponse de celui-ci

2) Ampli température

Même système que pour le poids

3) Organigramme IV

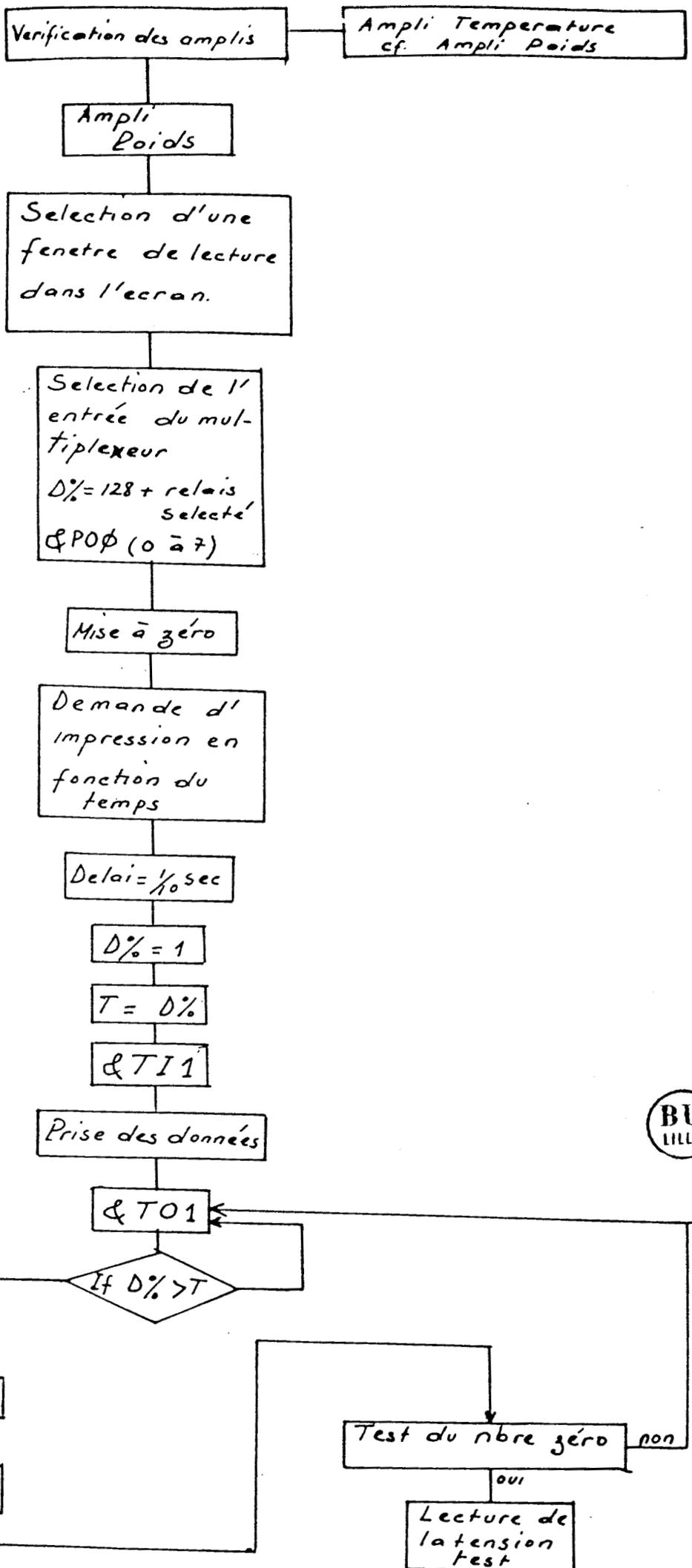
III-Mise à zéro de la Microbalance

Grâce au tarage électromagnétique de la microbalance la différence de poids, entre les deux nacelles contenant l'une l'échantillon à étudier, l'autre le contre poids, est compensée. Une lecture en continu est réalisée grâce à la carte ADALAB suivant le même principe que pour la mise à zéro des amplis. A l'aide du potentiomètre de mise à zéro du tarage électromagnétique on réalise l'équilibrage des deux nacelles.

B.- ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES

I - Vérification de l'espace libre sur la disquette

SANIGRAMME IV



Il est nécessaire de vérifier celui-ci afin de ne pas perdre des valeurs au cas où le nombre de secteurs nécessaires à la manipulation serait supérieur à celui de la disquette de stockage. Après quelques modifications au niveau du DOS qui, sert à initialiser la disquette de stockage des données, le nombre de secteurs libres s'affiche automatiquement sur l'écran lorsque l'on demande le "Catalog" de la dite disquette. Dans le programme il faudra inclure l'instruction PRINT CHR\$(4) "Catalog" pour visualiser le nombre de secteurs libres. On donne ensuite à une variable NS le chiffre correspondant. La place totale occupée par un fichier se calcule par la relation :

$$PT = N/256 + (N/256)/122$$

N : Nombre total de caractères du fichier séquentiel.

N/256 : Nombre de secteurs du fichier.

(N/256)/122 : Nombre de secteurs occupés par la liste des positions des secteurs du fichier.

Chaque valeur enregistrée dans notre cas occupera au maximum 11 octets (9 chiffres, point, l'espace séparant 2 données).

Exemple : 300 couples de valeurs

$$N = (300 \times 2 + 1) \times 11 = 601 \times 11 = 6611 \text{ octets}$$

1 étant le premier terme contenant le nombre de données du fichier

$$PT = 6611/256 + 6611/256/122$$

$$PT = 26 + 1$$

$$PT = 27 \text{ secteurs}$$

Il suffit ensuite de faire le test place libre, place occupée.

II. Introduction des variables

Avant acquisition il faut introduire toutes les variables nécessaires à l'acquisition (nombre de données, délai entre deux prises de données, tension sélectionnée pour ADALAB, nom du fichier), au traitement des données (gain des amplis, poids de l'échantillon, échelle de la microbalance, température ambiante ...), à l'expression graphique (maximum de température, maximum % de perte évaluée) et aussi donner quelques références du produit.

III. Acquisition des données et traitement.

A l'aide du programme en langage machine QuickI/O et d'une programmation en Soft, les différentes tensions de sortie du thermocouple Platine-Platine Rhodium 10% et de la microbalance, sont lues par la carte ADALAB et transférées dans la mémoire vive du microordinateur.

- Signal poids

La lecture est tout d'abord transformée en mV puis en % de perte de poids

$$\% \text{ de perte} = L \times \frac{4000}{2047} \times \frac{1}{E} \times \frac{1}{P} \times \frac{1}{GP}$$

L = lecture

$\frac{4000}{2047}$: 2047 points de lecture, 4000 car canal 4V

E = échelle microbalance

P = poids de l'échantillon

GP = gain en poids de l'amplificateur

- Signal température

La lecture est transformée en mV

ces mV correspondent à une certaine température. On a étudié la courbe température en fonction des différentes tensions pour le thermocouple Platine-Platine Rhodium. Grâce à un logiciel de traitement de mesures scientifiques (Curve Fitter) il nous a été possible de déterminer une fonction algébrique approchée (6e degré) de cette courbe. Il suffit ensuite d'appliquer cette fonction pour avoir la différence entre le four et la température ambiante. A ce résultat on ajoute la valeur de la température ambiante soit en °C ou en K

Voir organigramme III

IV- Stockage des données

Le stockage des données peut se faire de deux façons différentes :

- sur disquette;
- en mémoire vive grâce à la carte d'extension mémoire.

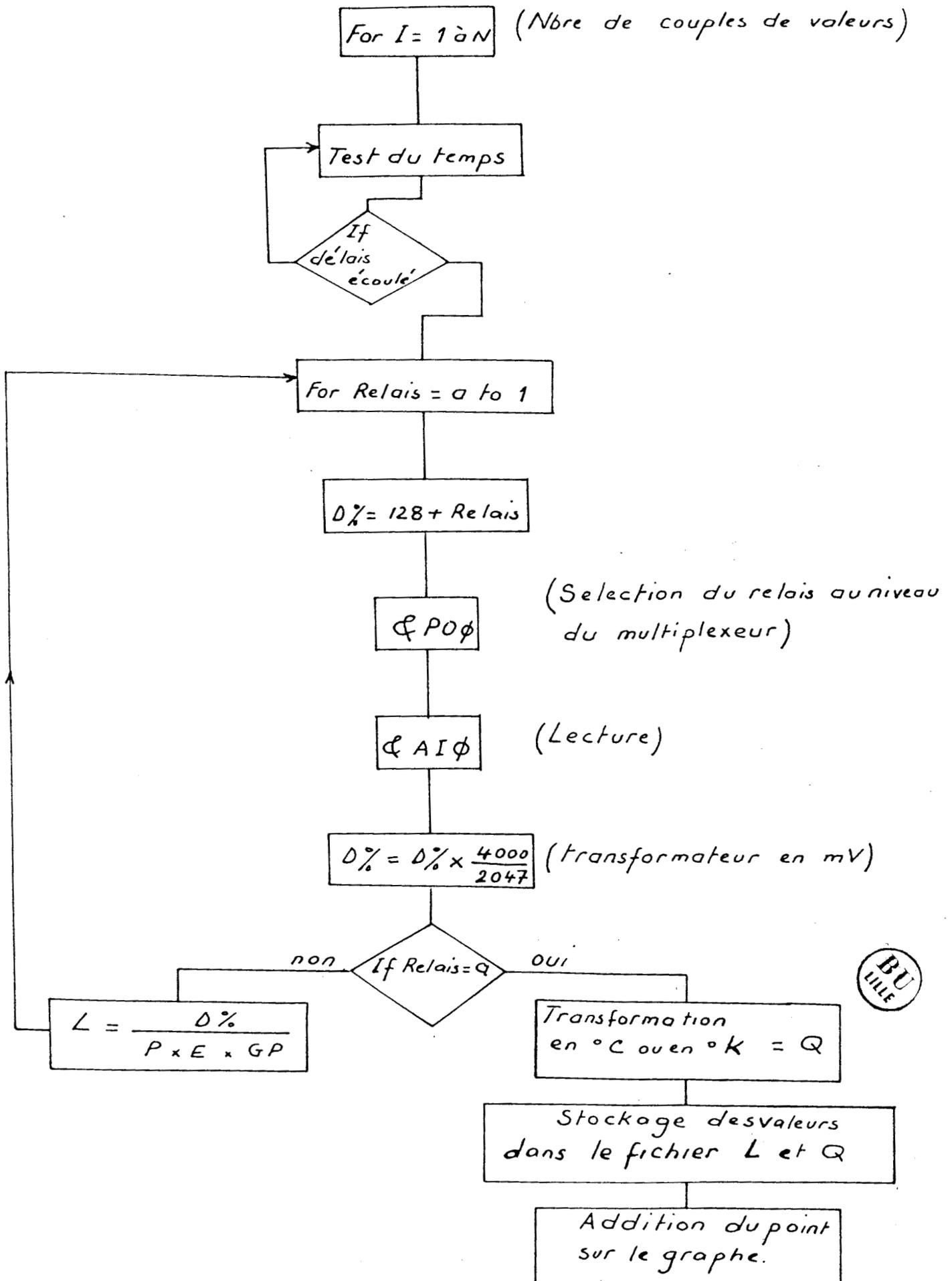
Dans ce dernier cas, le temps de stockage est beaucoup plus rapide, et permet des prises de données plus rapides.

V- Suivi de la manipulation sur écran vidéo

Le programme établi, nous permet aussi de suivre en continu le bon déroulement de la manipulation grâce à l'impression sur l'écran vidéo de la courbe de décomposition (% de perte de poids en fonction de la température).

En fin de manipulation cette courbe est retranscrite sur papier grâce à l'imprimante utilisée et ceci à l'aide

ORGANIGRAMME III



d'une commande simple de copie d'écran :

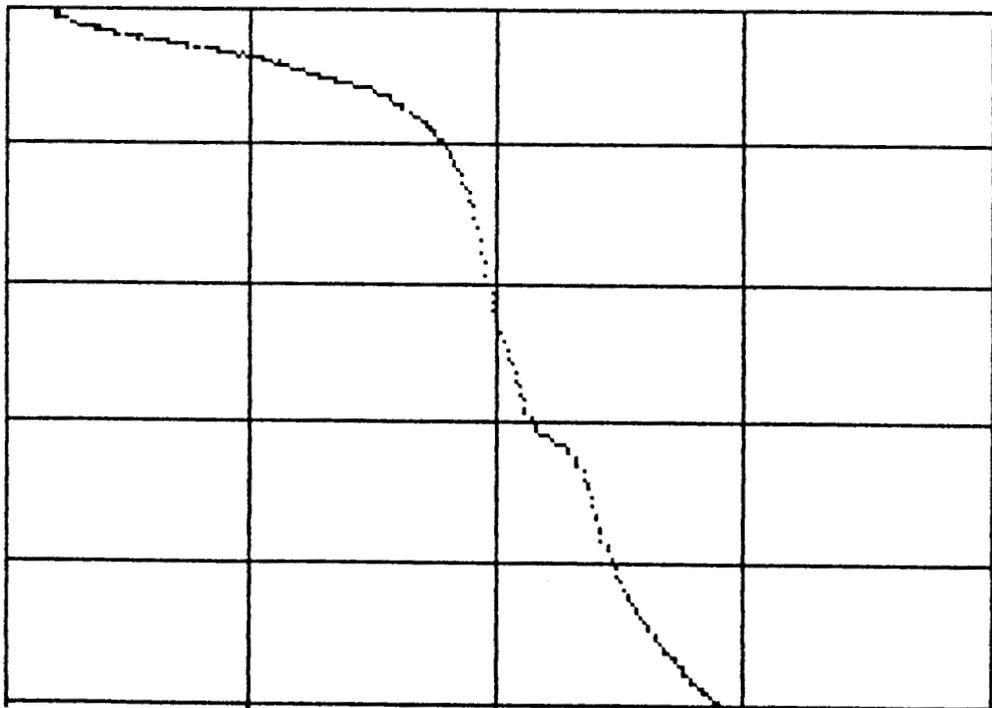
- Print CHR \$ (4) "PR # 1" sélectionne l'imprimante
- Print CHR \$ (9) "GD" Copie le graphe
- Print CHR \$ (4) "PR # 0" arrêt de l'imprimante

Le suivi de l'expérience se concrétise au niveau de l'imprimante de manière standard (figure 1).

LE NOMBRE D'ACCUMULATIONS POSSIBLES SUR CETTE DISQUETTE EST DE: 1698

```
RECAPITULATION
NOMBRE DE DONNEES      = 300
DELAI ENTRE 2 ACCUMU.  = 1500
ECHELLE DE MICROBALANCE = 5
ECHELLE DE ADALAB      = 4
POIDS DE L'ECHANTILLON = 17.9 MG
GAINS DES AMPLIS
  -AMPLI POIDS          = 51.7
  -AMPLI TEMPERATURE   = 498.3
TEMPERATURE AMBIANTE   = 20
MAXIMUMS DE TRAVAIL
  -TEMPERATURE         = 400
  -% DE PERTE DE POIDS = 50
NOM DU FICHER          : BIBALOU 9
OPERATEUR              : BIBALOU
DATE                   : 17/06/83
VITESSE DE PROG DE TEMP = 23 DEG/H
REFERENCES DU PRODUIT  :
  BENZ(80)-F(.4)-T(4)
```

Figure 1



TEMPERATURE MAX DU GRAPHE=400
PERTE EN POIDS MAX DU GRAPHE=50

C) AUTRES POSSIBILITES

A la suite de la manipulation, différents logiciels de traitements de mesures peuvent être utilisés. Ces logiciels sont tous compatibles entre-eux et avec le programme établi précédemment.

I - Visichart

Il permet de gérer très simplement des données expérimentales de laboratoire.

- Recherche de maximums et minimums (facilite la préparation des traces de courbes au niveau du choix des échelles) :

- Transformation de données par additions, soustractions, multiplications, et divisions des valeurs d'une série par constantes ou par celles d'autres séries:

- Commandes d'intégrations, et dérivations:

- Changement et sauvegarde des données sur disquettes.

En outre il permet aussi l'acquisition de données en temps réel (4 voies d'entrée).

II - Curve fitter

Il permet de calculer l'équation de la courbe la plus représentative des résultats expérimentaux ou non.

Les techniques disponibles utilisent les facteurs d'échelle et transformations diverses, calcul de moyennes, lissages, interpolation (polynomiale, Cubic Spline ou Stineman) et approximations par les moindres carrés (polynomiale, géométrique ou exponentielle).

Les données peuvent être fournies au clavier ou prises

dans un fichier ; elles peuvent être fournies par paires (X, Y) ou simples en X avec Y pas constant.

Ce logiciel a d'ailleurs été utilisé pour déterminer l'équation de la courbe mV en fonction de la température pour le thermocouple platine rhodium.

III- Scientific Plotter

Il nous permet de tracer des graphiques scientifiques.

Les données peuvent être fournies directement au clavier ou retrouvées dans un fichier sur disquette. Elles peuvent être sous la forme de paires ou d'une liste d'ordonnées à intervalles d'abscisses constants.

Ce logiciel nous offre la possibilité de représenter tout ou partie d'une courbe, ce qui nous permet d'augmenter l'échelle et de mieux représenter certaines fractions de courbes. Ceci se fait par simple commande au clavier (affichage de l'espace en X et Y en y apportant un facteur correctif et une constante par la relation:

$$\text{Point corrig} = \text{facteur}^* (\text{Point exp.} + \text{cste})$$

Dans notre cas ce logiciel nous est très utile car les résultats expérimentaux doivent généralement être corrigés du fait de leur grande hygroscopicité.

Après correction des valeurs de % de perte de poids, il suffit ensuite de traiter ces données dans la portion de courbe intéressante (entre 0 et 40% de perte de poids).

Le graphe obtenu sur l'écran est ensuite reporté sur l'imprimante par simple commande (figure II). A tout moment il est aussi possible de sauvegarder le graphique, les données et même les instructions sur une disquette.

Figure II

