

50376
1994
45

50376
1994
45

N° ordre : 1276.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Karine DEBOUDT



COPOLYMERES BASIQUES QUATERNISES

SYNTHESE

CINETIQUE DE QUATERNISATION

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

Soutenue le 17 février 1994 devant la commission d'examen.

Membres du jury :

H. SLIWA

J.C. BROSSE

J. FRANCOIS

P. DECOCK

M. DELPORTE

C. LOUCHEUX

Président

rapporteur

rapporteur

examineur

examineur

examineur

Je dédie cette thèse à mes parents, qui m'ont soutenue durant les années d'études nécessaires à cet aboutissement, en hommage affectueux et reconnaissant ; et à Arnaud, pour sa patience et sa compréhension, qu'il reçoive le témoignage de mon affection.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, où, Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir et diriger mes travaux de thèse. Je tiens à le remercier, non seulement pour ses conseils scientifiques, mais également pour son tempérament chaleureux qui a été pour moi une source quotidienne d'encouragements et de motivations. J'espère qu'il trouvera ici des résultats à la mesure du dévouement et de la confiance qu'il m'a accordés.

Je remercie Monsieur H. SLIWA, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir examiné ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je remercie Monsieur J.C. BROSSE, Professeur à l'Université du Maine, qui a bien voulu accepter de juger ce travail en tant que rapporteur, ainsi que Madame J. FRANCOIS, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui a également eu l'amabilité d'être rapporteur de mes travaux.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur P. DECOCK, Professeur à l'Université du Littoral, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Madame M. DELPORTE, Maître de Conférence à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, a suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches, et ses conseils m'ont été précieux, qu'elle en soit ici remerciée.

Je tiens également à remercier tous mes camarades de laboratoire, notamment Pierre, Grégo. et Jean-Do. pour tous les fous rires et les bons moments passés ensemble.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : Synthèse, étude et quaternisation de copolymères N-Vinylpyrrolidone-Méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

1. Synthèse et caractérisation des copolymères VP-MADAME.	13
A. Modes expérimentaux.	13
1. Première méthode.	13
2. seconde méthode.	14
B. Caractérisation des copolymères.	14
1. Détermination de la composition des copolymères.	14
→ par dosage conductimétrique :	14
→ par analyse élémentaire :	16
→ par dosage potentiométrique :	16
2. Etude Infrarouge.	17
3. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire.	18
→ Caractérisation des copolymères :	18
→ Etude de la tacticité du polyMADAME :	21
→ Etude de la conformation des unités MADAME.	24
2. Etude de la microstructure des copolymères.	26
Introduction.	26
A. Détermination des rapports de copolymérisation.	26
1. Méthode de Fineman-Ross.	27
2. Méthode de Lewis-Mayo.	28
3. Méthode de Kelen-Tüdös.	28
4. Théorie d'Alfrey-Price.	30
B. Déduction de la répartition des séquences.	33
1. Calculs statistiques.	33
→ Théorie.	33
→ Application à nos résultats.	34
3. Quaternisation des copolymères VP-MADAME.	36

Introduction.....	36
A. Protocole expérimental.....	36
B. Choix du solvant.....	37
C. Caractérisation du polymère quaternisé.....	39
1. Etude par R.M.N. du ^{13}C :.....	39
2. Etude par Infrarouge :.....	40
D. Approche du mode d'attaque lors de la réaction de quaternisation.....	40
1. Dosage pHmétrique.....	41
2. Courbes pHmétriques modifiées des copolymères.....	41
3. Résultats obtenus pour le terpolymère.....	43
Conclusion.....	45

Chapitre 2 : Etudes cinétiques des réactions de quaternisation des polymères : résultats expérimentaux.

Introduction.....	50
1. Rappels théoriques.....	51
2. Quaternisation de la polyvinylpyridine : résultats bibliographiques. ...	53
A. Influence de la position de l'atome d'azote.....	53
1. Quaternisation des molécules modèles.....	54
2. Quaternisation des homopolymères.....	55
B. Influence de la taille de l'agent alkylant.....	56
C. Influence de la conformation du polymère dans le milieu réactionnel.....	58
D. Influence du rapport a/b.....	60
E. Influence du solvant.....	61
3. Quaternisation du polyMADAME : résultats bibliographiques.....	62
A. Etudes dans un milieu eau-ethanol.....	62
1. Influence de la teneur en eau dans le milieu réactionnel.....	62
2. Influence de la tacticité du polymère.....	63
3. Comparaison avec la cinétique de quaternisation d'une molécule modèle.....	63
4. Influence de la longueur de la chaîne alkyle.....	64
5. Influence du rapport a/b.....	64
B. Etudes cinétiques en milieu organique.....	66

4. Quaternisation des copolymères VP - MADAME : résultats expérimentaux.	69
A. Influence de la concentration en réactif.....	69
B. Influence de la variation du rapport a/b.....	71
C. Variation de la fraction en MADAME dans le copolymère.....	72
D. Cinétique de quaternisation de l'isobutyrate de N,N diméthylaminoéthyle.....	73
E. Etude de la conformation du polymère en cours de quaternisation.....	74
Conclusion.	75
Annexe : Synthèse et quaternisation du diméthylaminoéthylisobutylate. .	76
A. Synthèse de l'isobutyrate de diméthylaminoéthyle.....	76
B. Caractérisation.....	77
1. Etude par R.M.N. du ¹ H.....	77
2. Etude par microanalyse élémentaire.....	77

Chapitre 3 : Etudes cinétiques des réactions de quaternisation des polymères : interprétation des résultats.

Introduction	80
1. Nature des effets gouvernant la cinétique de quaternisation.	81
A. Effets stériques.....	81
1. Gêne stérique provoquée par les motifs voisins.....	81
2. Influence de la taille de l'agent alkylant sur l'effet stérique.....	83
3. Influence de la tacticité du polymère sur l'effet stérique.....	83
4. Influence de la position de l'azote sur l'effet stérique.....	84
B. Effets de nature électrostatique.....	85
1. Electrostriction.....	85
2. Orientation de l'agent alkylant.....	85
3. Influence de la polarité du solvant.....	87
4. Dépendance de la tacticité du polymère.....	88
C. Solvatation des systèmes polymère-agent alkylant.....	89
D. Interprétation de nos résultats.....	90
1. Effet stérique.....	90
2. Effet électrostatique.....	90

3. Effet de solvation.....	91
2. Modélisation de la cinétique de quaternisation.....	94
A. Première tendance : k_0, k_1, k_2	94
1. Théorie.....	95
2. Application à nos résultats.....	97
B. Deuxième tendance : k évolutive.....	99
1. Théorie.....	99
2. Application à nos résultats.....	100
C. Troisième tendance : k_0, β	103
1. Théorie.....	103
2. Application à nos résultats.....	104
Conclusion.....	105

Chapitre 4 : Etude rhéologique de nos systèmes quaternisés.

Introduction.....	109
1. Généralités.....	110
A. Viscosimétrie.....	110
1. Mesure de viscosité intrinsèque.....	110
2. Paramètres influençant la viscosité.....	112
B. Présentation de différents types d'associations chez les polymères associatifs.....	114
C. Nomenclature utilisée pour nos copolymères modifiés.....	115
2. Etude du comportement rhéologique de nos terpolymères en fonction du pH.....	116
A. Etude du polyMADAME.....	116
B. Etude de la polyVP.....	117
C. Etude des copolymères VP-MADAME.....	118
1. Variation de la fraction en MADAME.....	118
2. Influence de la concentration en sel.....	119
D. Etude des terpolymères.....	120
3. Etude du comportement rhéologique de nos terpolymères en fonction de la concentration saline.....	122
A. Effet de polyélectrolyte.....	122
1. Comportement en absence de sel.....	122

2. Comportement en présence de sel.	123
B. Influence de la concentration en sel.	123
1. Cas d'un polyélectrolyte classique.....	123
2. Cas des polyampholytes.....	124
3. Cas de nos terpolymères.	126
C. Influence de la nature du sel.	128
1. Influence de l'anion.....	129
2. Influence du cation.	130
4. Influence de la longueur des chaînons des motifs quaternisés.	132
A. Résultats expérimentaux.	132
B. Interprétation des résultats.	133
5. Etude viscosimétrique en fonction du pourcentage de motifs quaternisés.....	135
A. Influence du pourcentage de quaternisation.	135
B. Influence de la longueur des chaînons alkyle.	137
Conclusion.....	139

CONCLUSION GENERALE

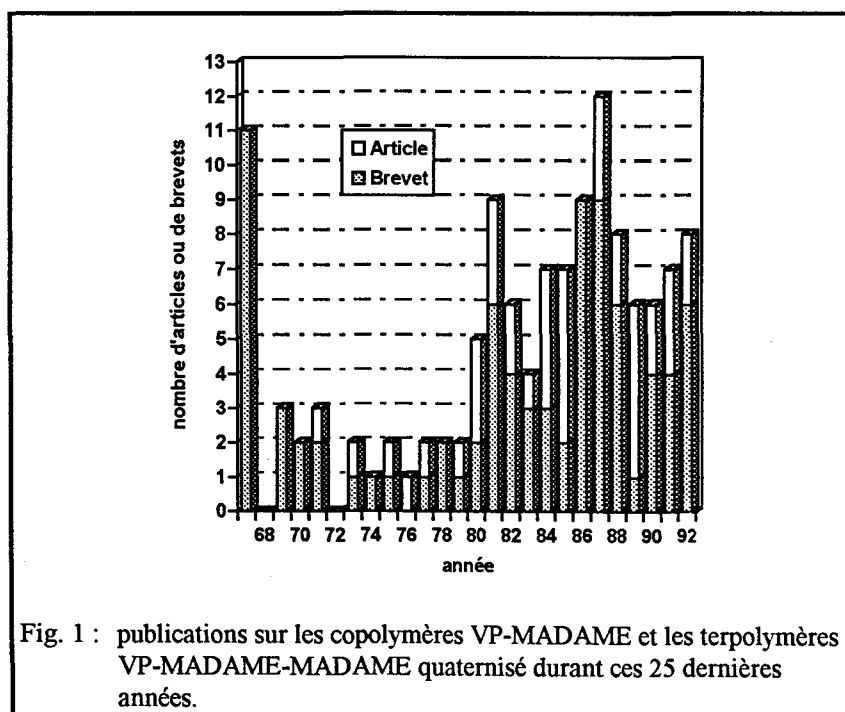
INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les copolymères vinylpyrrolidone (VP) - méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) sont vendus tels quels ou partiellement quaternisés sous le nom de Gafquat. Des études ont montré que ces polymères sont absorbés par la kératine sous forme de film uniforme et continu [1]. Ainsi, ils sont beaucoup utilisés dans les sprays coiffants et les solutions de mise en plis [2-3], les solutions de rinçage [4], les crèmes de rinçage antistatiques [5], et dans les shampooings [6]. Ils sont également utilisés dans les colorants pour cheveux [7] et les mousses démêlantes [8].

On retrouve également ces polymères comme agent rinçant dans les détergents pour vaisselle [9] ou comme agent lavant [10-11]. Ils sont recommandés comme décapant pour les couches de métal oxydé [12], comme agent de formulation dans des films anticorrosifs [13], comme récepteur de colorants dans le polyéthylène [14] et dans la récupération assistée du pétrole [15]. Des membranes de cellulose recouvertes de copolymère VP-MADAME forment des membranes de dialyse pour le sang [16]. Ce copolymère est également utilisé comme agent liant des pigments contenus dans le revêtement de phosphore des tubes des téléviseurs couleurs [17].

Si ces copolymères VP-MADAME et VP-MADAME-MADAME quaternisé sont beaucoup utilisés d'un point de vue industriel, en revanche, ils sont beaucoup moins connus d'un point de vue théorique, très peu d'études ont été publiées à leur sujet :



Nous nous sommes donc intéressés de près à ces systèmes. L'ensemble de nos travaux sera décrit dans quatre chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous :

Dans un *premier chapitre*, nous étudierons tout d'abord la synthèse des copolymères VP-MADAME. Une étude de la microstructure de ces copolymères sera abordée. Puis, nous entreprendrons la quaternisation de ces copolymères, ainsi qu'une approche du mode d'attaque de l'agent quaternisant. Nous avons choisi de quaterniser nos copolymères VP-MADAME par les bromures d'octyle, de dodécyle et d'hexadécyle.

Il nous est apparu intéressant d'étudier la cinétique de quaternisation de nos copolymères qui sont des bases fortes, afin de les comparer aux études cinétiques publiées dans la littérature et qui concernent essentiellement la polyvinylpyridine. Les recherches bibliographiques, ainsi que nos résultats expérimentaux seront exposés dans le *deuxième chapitre*.

Le *troisième* chapitre traitera l'interprétation de ces résultats, et nous y exposerons également les divers modèles mathématiques susceptibles de représenter la cinétique de quaternisation des polymères.

Nos copolymères hydrophiles modifiés par ajout de chaînons hydrophobes possèdent des propriétés rhéologiques particulières. Au cours du *quatrième chapitre*, nous observerons la conformation de nos terpolymères en milieu aqueux par le biais de mesures viscosimétriques, et nous étudierons leur capacité à former des microdomaines hydrophobes.

ooOO Bibliographie OOoo

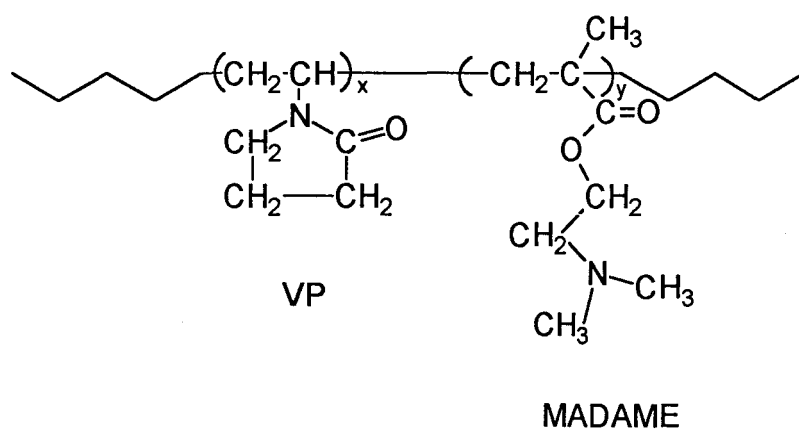
1. **BRONNSACK A.H.**
Riechst. Aromen Kosmetica, 1979, 29(10), 206-207.
2. **BARABAS E.S., FEIN M.M.**
Ger. Offen., 2, 103, 898, (12-08-1971)
3. **VALAN K.J.**
Ger. Offen., 2, 103, 899, (5-08-1971)
4. **GROLLIER J.F., DUBIET C.**
Ger. Offen., 3, 301, 121, (28-07-1983)
5. **GLOVER D.A.**
Eur. Pat. Appl., 74, 819, (23-03-1983)
6. **Kao Soap Co Ltd**
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 56, 7206, (16-06-1981)
7. **GROLLIER J.F., MONNAIS C., PERITZ L.**
U.S. Pat., 4, 362, 528, (07-12-1983)
8. **PADDEN T.J.**
Eur. Pat. Appl., 74, 819, (26-09-1981)
9. **MURPHY M.J., ANDERSON P.A.**
Brit. Pat., 2, 172, 607, (10-03-1981)
10. **VOLLMERT B.**
Polym. Chemistry, pringer-Verlag, New York, 1977, 453.
11. **ARONSPON M. and co-worker**
Eur. Pat. Appl., 13, 585, (23-07-1980)
12. **PANNAYAPAN R., VENEZKY D.L.**
U.S. Pat., 4, 325, 744, (20-04-1982)
13. **AGHA A.J., DIGENIS G.A.**
Proc. Int. Symp. on Povidone, Lexington, Ky., 1983, 53.
14. **PRESS J.J.**
U.S. Pat., 3, 316, 328, (25-04-1967)
15. **BORCHARDT J.K.**
U.S. Pat., 4, 536, 303, (02-08-1984)
16. **IMAMURA K., KYJOTA K.**
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 61, 48375,
17. **HAYASHI M., TSUNEDA K., TAKADA H.**
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 53, 03980, (14-01-1978)

CHAPITRE 1

Synthèse, étude et
quaternisation de
copolymères
N-Vinylpyrrolidone
- Méthacrylate de
diméthylaminoéthyle

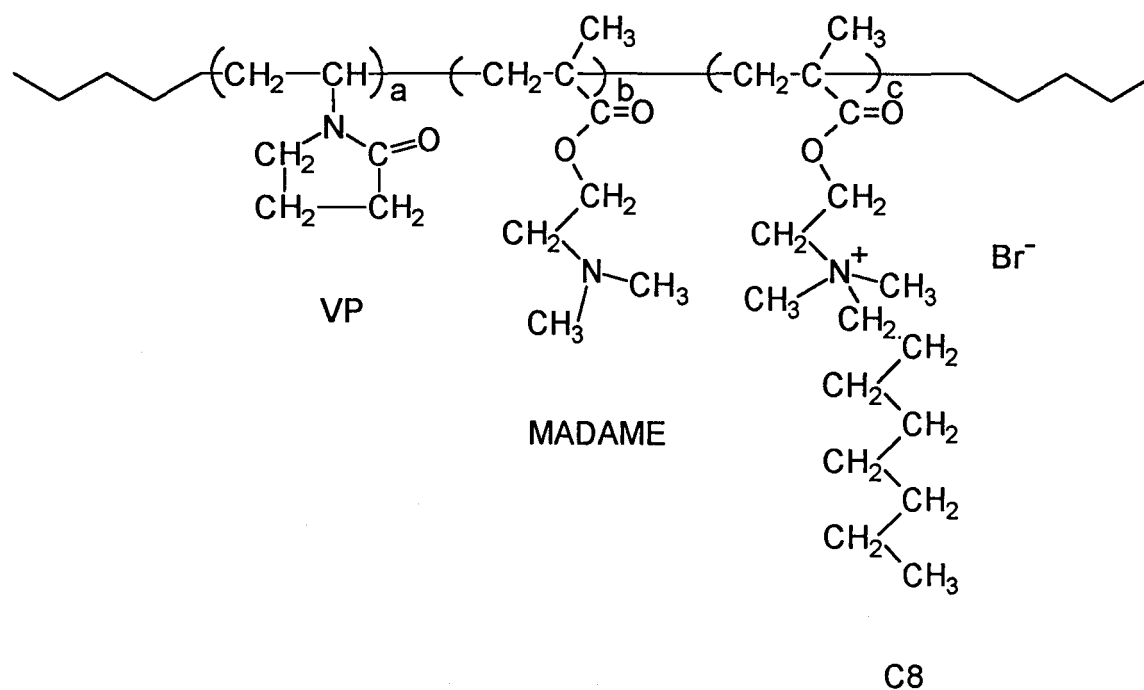
Introduction

Ce chapitre traite la synthèse et la caractérisation des copolymères N-Vinylpyrrolidone (VP) - Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) :



Ces copolymères sont synthétisés par voie radicalaire, puis caractérisés par Infrarouge et RMN. Après avoir déterminé les rapports de réactivité des monomères, la microstructure des polymères est étudiée.

Ensuite, les copolymères sont quaternisés par des bromures d'alkyle pour donner des terpolymères de compositions variables :

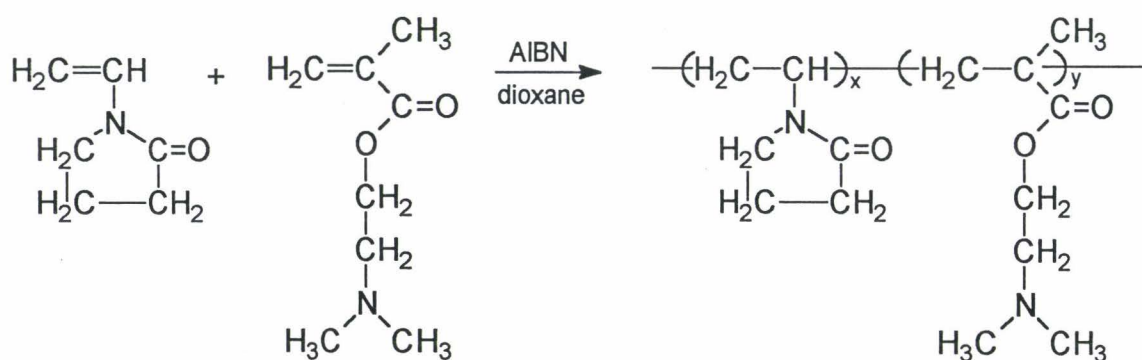


1. Synthèse et caractérisation des copolymères VP-MADAME.

La copolymérisation de la VP et du MADAME se fait par voie radicalaire. Dans l'industrie, la polymérisation du MADAME a lieu en milieu aqueux [1-3]. Cependant, nos copolymères étant destinés à une post-quaternisation, il est préférable de se placer en milieu organique afin de ne pas protoner les amines tertiaires [4-7]. Le dioxane est donc choisi comme solvant car il est miscible aux monomères et il solubilise les copolymères préparés. L'azoisobutyronitrile (AIBN) est utilisé comme amorceur, et l'hexane comme précipitant.

Deux méthodes de synthèse sont utilisées : par une *première méthode*, classique, nous stoppons la réaction de polymérisation à des taux de conversion en monomère bas ($\approx 25\%$). Ces copolymères sont alors utilisés pour déterminer les rapports de réactivité des monomères. Lors d'une *seconde méthode*, par souci d'économie, afin d'obtenir des taux de conversion élevés sans trop altérer la composition du mélange de monomères (due à la réactivité préférentielle d'un des monomères au cours de la polymérisation), une technique spéciale est appliquée : les neuf dixièmes du mélange des monomères et de l'amorceur sont lentement ajoutés pendant environ 6 heures au reste du milieu réactionnel. On aboutit ainsi à des taux de conversion de l'ordre de 60%.

A. Modes expérimentaux.



1. Première méthode.

Le MADAME (fourni par la société Atochem), la VP et le dioxane (fournis par la société Fluka) sont distillés sous vide, l'AIBN (fourni par la société Aldrich) est

recristallisé dans l'éthanol. Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on place sous atmosphère d'azote à 70°C 250ml de dioxanne dans lesquels on dilue le MADAME, la VP et 0.25g d'AIBN, avec une concentration en monomères de 0.6mol.l⁻¹. La solution est agitée pendant deux heures, puis le copolymère est précipité dans l'hexane, séché sous vide à 40°C et purifié deux fois par précipitation. Le rendement de la polymérisation est obtenu par gravimétrie :

$$rdt(en\%) = \frac{m_{\text{copolymère}}}{m_{\text{monomères}}} \times 100$$

Le polyMADAME a également été synthétisé par cette méthode.

2. seconde méthode.

Un mélange contenant les monomères et l'AIBN (0.26% en mol. des monomères) est préparé. Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on place sous atmosphère d'azote à 70°C le dioxanne et 10% du mélange monomères-AIBN. La quantité de dioxanne est telle que la concentration finale en monomères est de 4 mol.l⁻¹. On ajoute alors régulièrement pendant environ six heures le reste du mélange monomères-AIBN au milieu réactionnel. En fin d'addition, le milieu est maintenu à 70°C pendant une heure, puis le copolymère est précipité dans l'hexane, séché sous vide à 40°C et purifié deux fois par précipitation. Le rendement de la polymérisation est obtenu par gravimétrie.

B. Caractérisation des copolymères.

1. Détermination de la composition des copolymères.

La détermination de la composition des copolymères se fait parallèlement par trois techniques différentes : par dosage conductimétrique, par analyse élémentaire et par dosage potentiométrique.

→ par dosage conductimétrique :

On détermine la composition des copolymères par dosage des fonctions "amine" du MADAME : ces fonctions amine sont neutralisées par l'acide perchlorique en

milieu acétique glacial [8]. La conductance de la solution est suivie au cours de l'addition de l'acide perchlorique titrée ($\cong 0.1N$).

Préparation de l'acide perchlorique :

On dilue 9 cm^3 d' HClO_4 à 70% et 18 cm^3 d'anhydride acétique dans un litre d'acide acétique pur. On laisse reposer une nuit pour s'assurer que la réaction de l'anhydride acétique avec l'eau résiduelle est totale. Le titre exact de la solution acétique d'acide perchlorique est déterminé par une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique en conductimétrie.

Dosage du polymère :

On dissout environ 100mg de copolymère dans 100ml du mélange acide acétique-acétonitrile (20-80). Cette solution est dosée en conductimétrie par la solution d'acide perchlorique. A l'aide des équations suivantes, on déduit la fraction en MADAME dans les copolymères :

$$n_{MADAME} = M_{HClO_4} \times V_{HClO_4}$$

$$n_{VP} = \frac{m_{copo} - (157 \times n_{MADAME})}{111}$$

$$F_{MADAME} = \frac{n_{MADAME}}{n_{MADAME} + n_{VP}}$$

On obtient les résultats suivants :

f_{MADAME}	F_{MADAME}
0.032	0.05
0.086	0.17
0.25	0.64
0.50	0.89
0.75	0.96

où F_{MADAME} et f_{MADAME} sont les fractions molaires du MADAME respectivement dans le copolymère et dans le mélange initial de monomères.

→ par analyse élémentaire :

Le taux d'azote dans les copolymères est déterminé par microanalyse élémentaire au service d'analyse du CNRS à Vernaison. Les résultats sont les suivants :

f_{MADAME}	C%	N%	F_{MADAME}
0.25	69.52	9.86	0.67
0.5	72.04	9.35	0.84
0.75	74.43	8.97	0.98

→ par dosage potentiométrique :

Les fonctions amines tertiaires du MADAME sont dosées par de l'acide chlorhydrique en milieu aqueux . Le dosage est suivi par pHmétrie. On obtient les valeurs suivantes :

m_{copo} en g	V_{HCl} en ml	f_{MADAME}	F_{MADAME}
0.6436	4.50	0.032	0.08
0.4824	6.15	0.086	0.15
0.2512	11.15	0.25	0.62
0.1614	9.30	0.50	0.87
0.1574	9.65	0.75	0.95

↳ Les résultats de l'analyse élémentaire et de la potentiométrie sont en accord avec ceux de la conductimétrie :

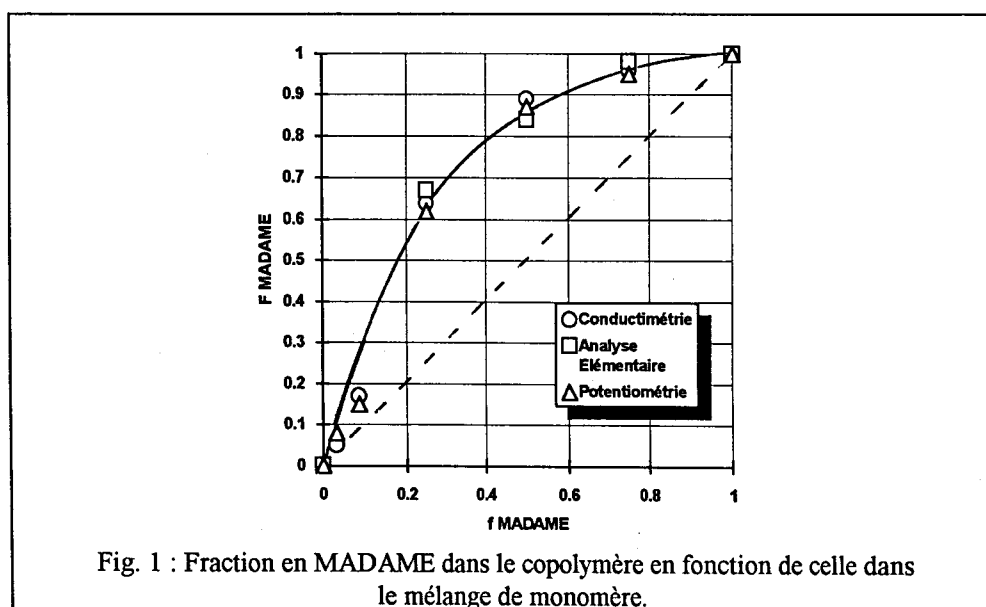


Fig. 1 : Fraction en MADAME dans le copolymère en fonction de celle dans le mélange de monomère.

2. Etude Infrarouge.

Les spectres I.R. des polymères sont étudiés dans la région $600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Ils sont réalisés sur pastille de KBr à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 882. On retrouve sur le spectre du copolymère (fig. 4) les bandes caractéristiques des homopolymères (fig. 2 et 3). Ces spectres montrent les bandes d'absorption des liaisons présentes [9]:

→ pour la polyVP, $\nu_{\text{C=O}}$ à 1640 cm^{-1} et $\nu_{\text{C-N}}$ à 1410 cm^{-1}

→ pour le polyMADAME, $\nu_{\text{C=O}}$ à 1745 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]}$ à $2780\text{-}2790\text{ cm}^{-1}$,
et $\nu_{\text{C-N}}$ à $1120\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$.

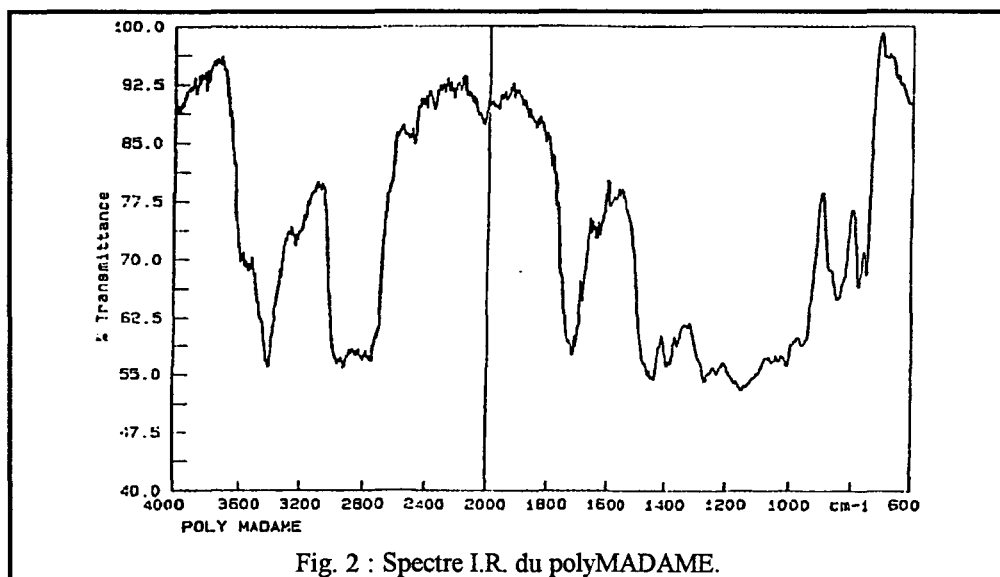


Fig. 2 : Spectre I.R. du polyMADAME.

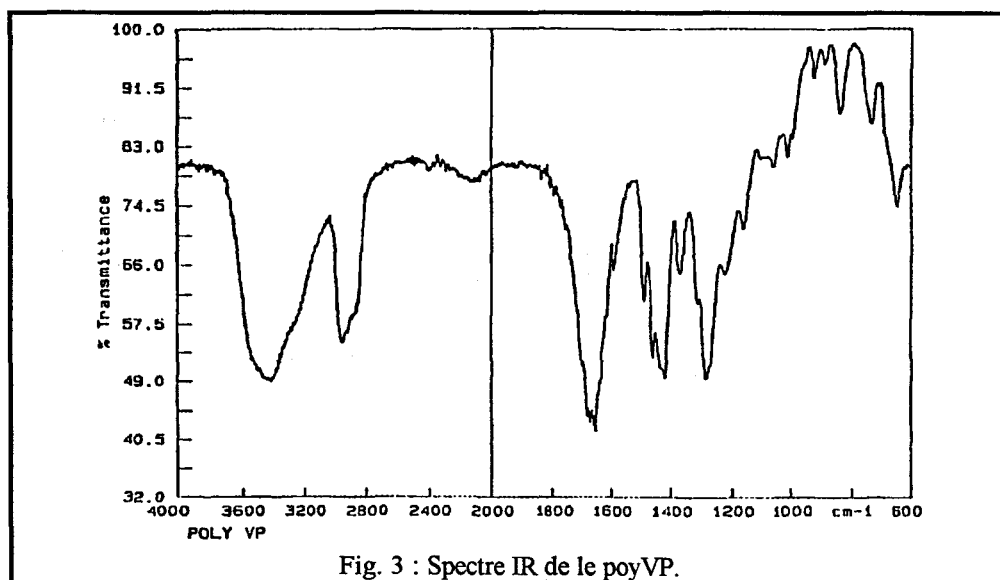


Fig. 3 : Spectre IR de le poyVP.

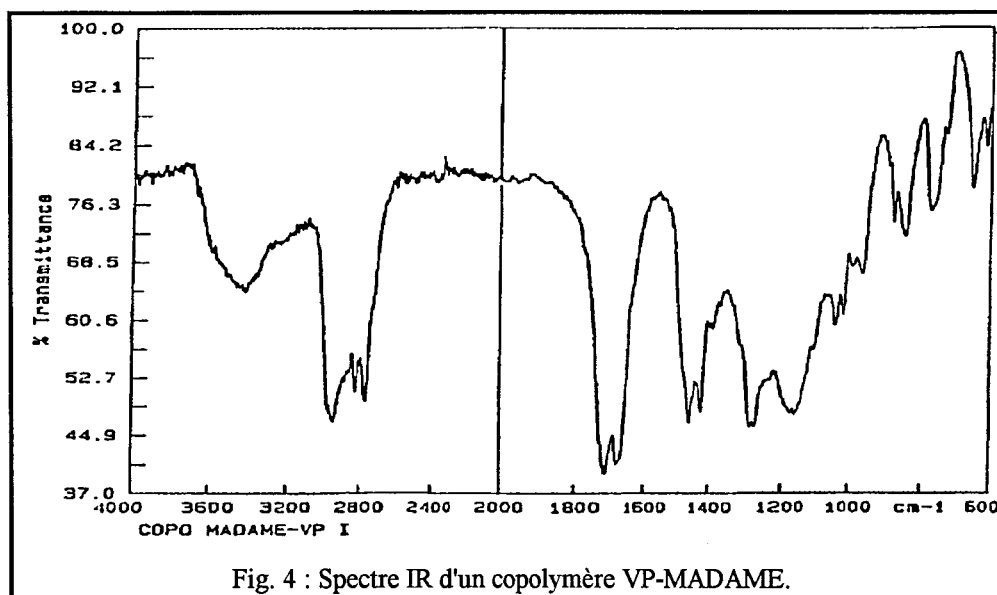


Fig. 4 : Spectre IR d'un copolymère VP-MADAME.

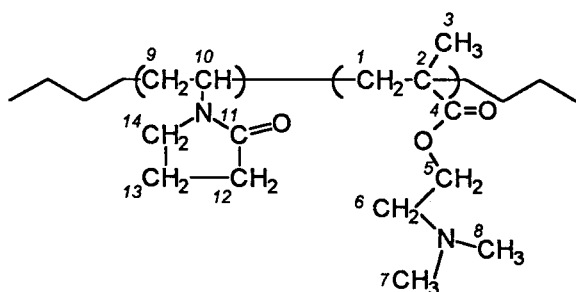
3. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire.

L'étude par R.M.N. a été effectuée à l'aide d'un spectromètre 300 MHz Bruker AM-300. Elle nous a permis de caractériser les copolymères, et d'étudier la tacticité des séquences de polyMADAME. Enfin une étude plus poussée, appuyée sur les spectres Raman et Infrarouge, permet de déterminer la conformation des unités MADAME en milieu aqueux.

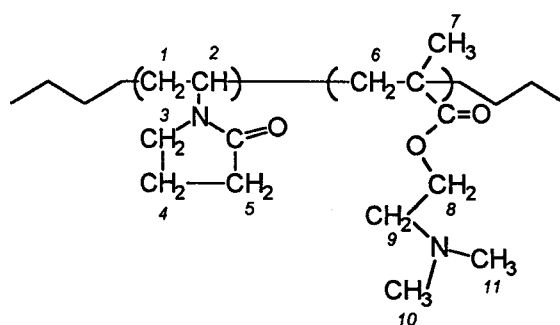
→Caractérisation des copolymères :

Les spectres en ^{13}C et ^1H des polymères, dans CDCl_3 et D_2O , sont montrés en fig. 5 et 6 :

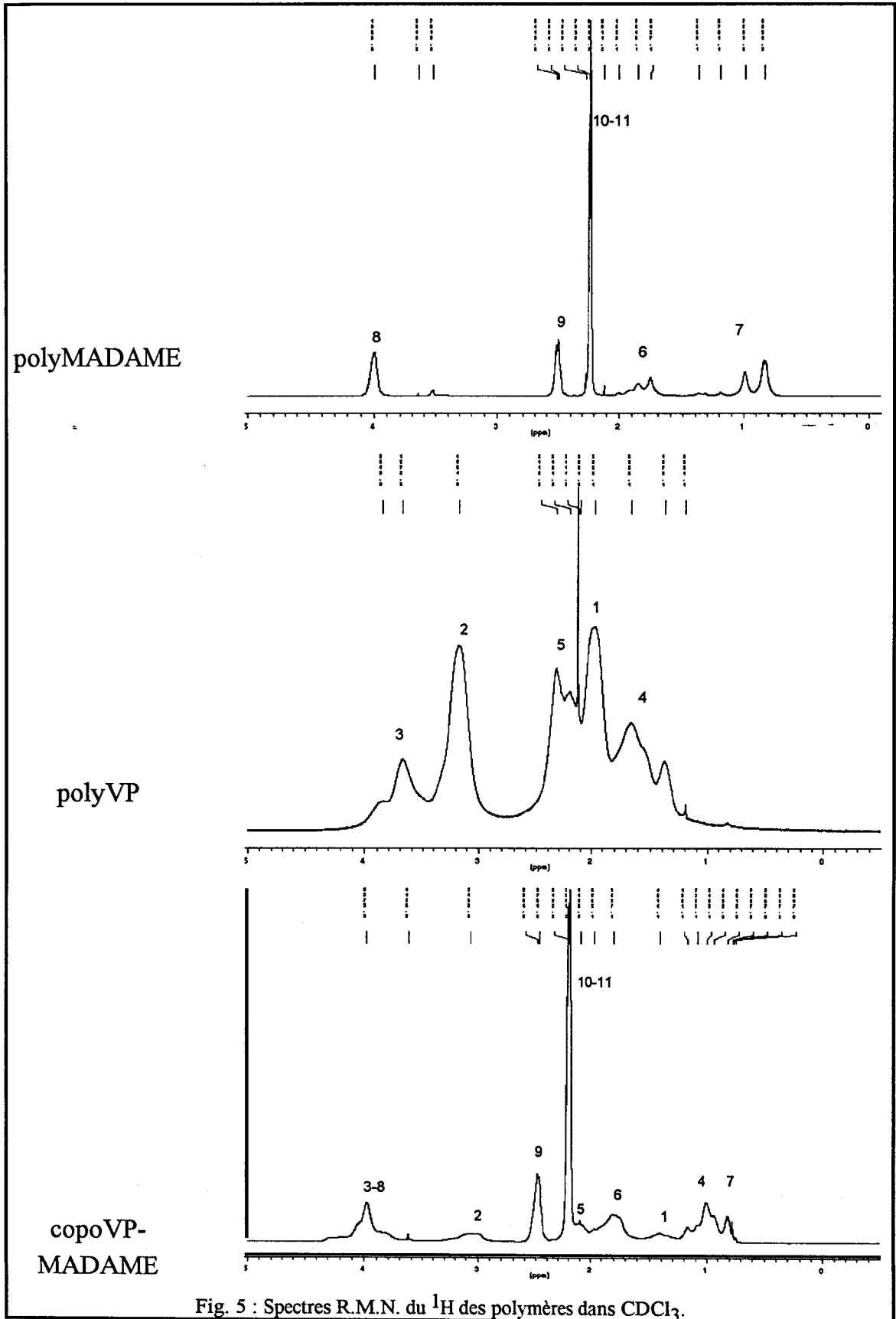
Indexation en ^{13}C :



Indexation en ^1H :



Les spectres protoniques ont une faible résolution, c'est pourquoi nous ne les utilisons pas pour déterminer les fractions en monomères dans les copolymères.

Fig. 5 : Spectres R.M.N. du ^1H des polymères dans CDCl_3 .

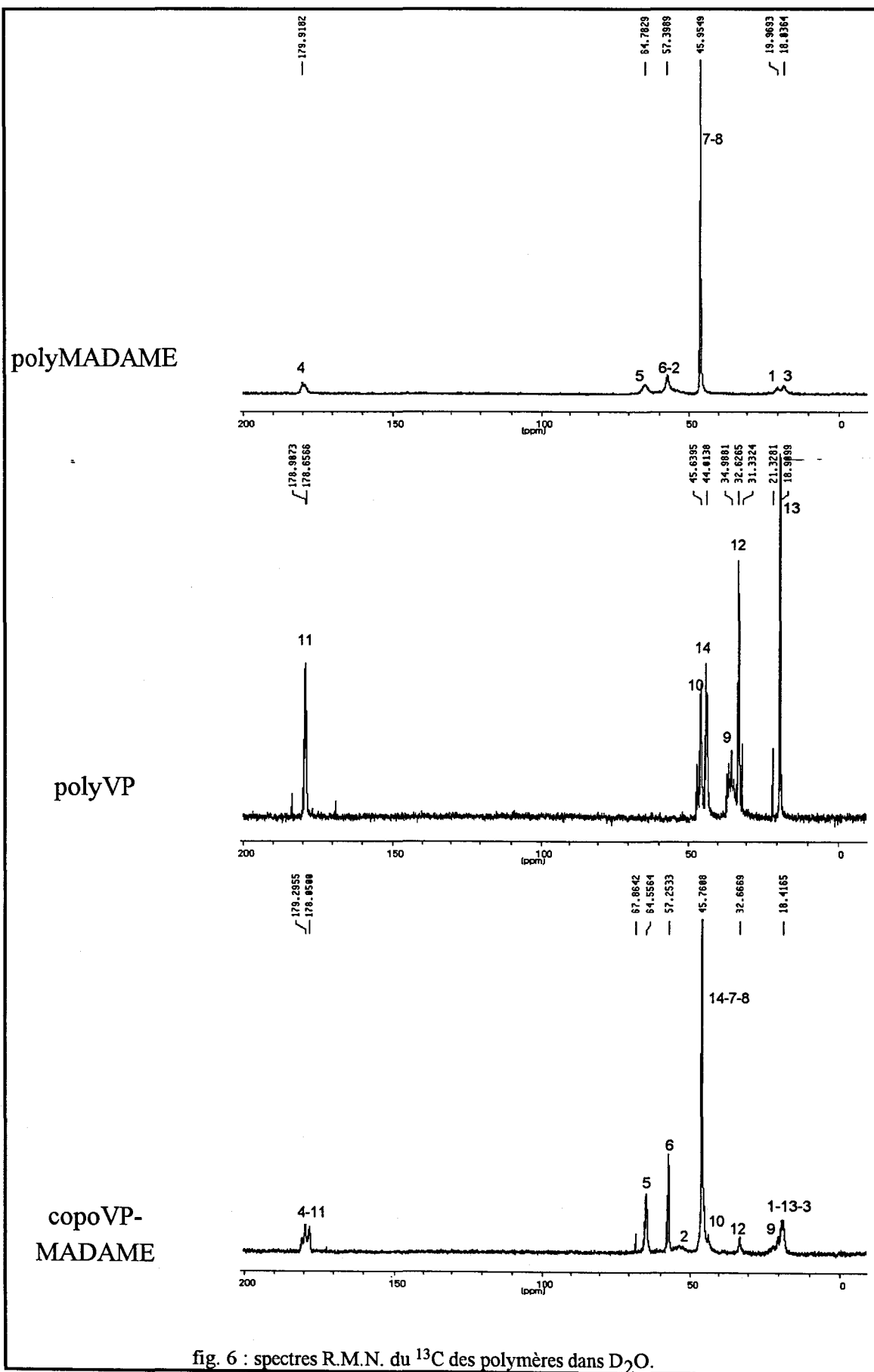
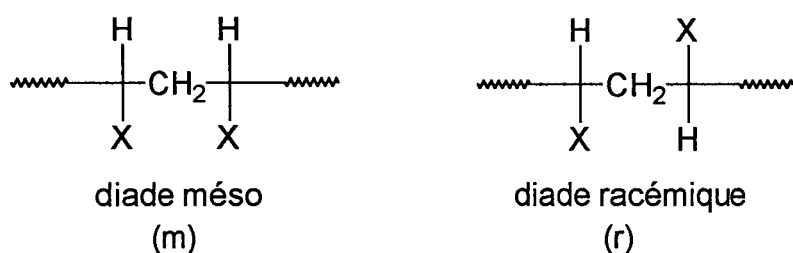


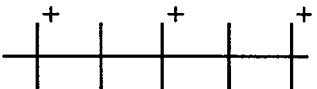

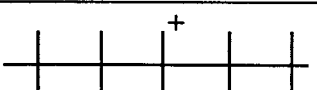
fig. 6 : spectres R.M.N. du ^{13}C des polymères dans D_2O .

→Etude de la tacticité du polyMADAME :

Nos copolymères pouvant comporter des séquences importantes d'unités MADAME qui seront par la suite quaternisées, il nous a semblé intéressant d'étudier leur tacticité. Le carbone substitué d'une unité monomère au sein d'une chaîne macromoléculaire est un centre chiral, il peut adopter deux configurations différentes selon la stéréochimie d'addition. L'assemblage de ces configurations détermine la microstructure de la chaîne. On considère que deux unités sont isotactiques si leur carbone assymétrique possède la même configuration, ou syndiotactique si leur configuration est opposée. Il est pratique de nommer les dyades méso (m) et racémique (r) par analogie avec les petites molécules :

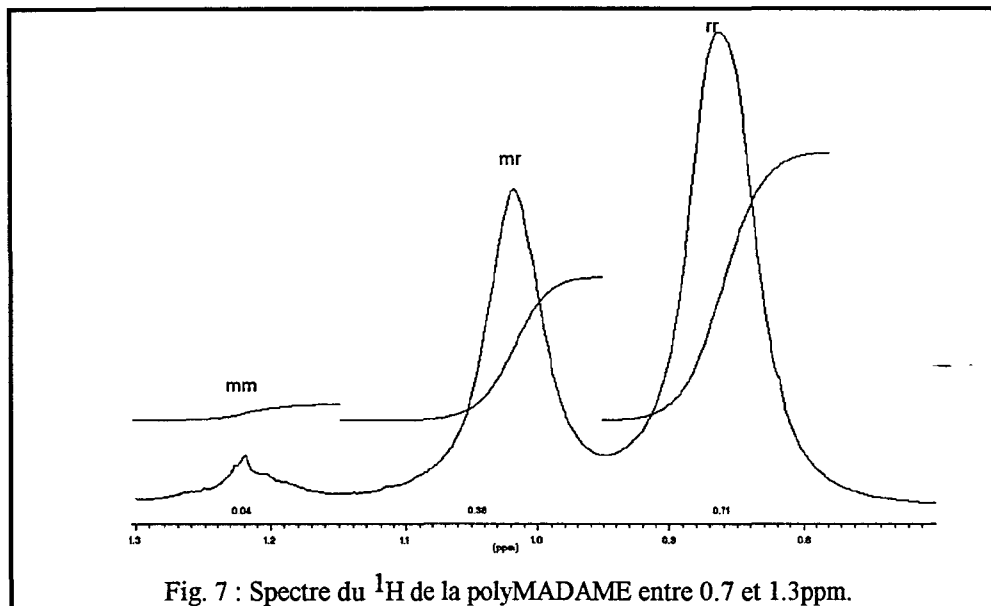


L'utilisation de la R.M.N. dans l'élucidation de la microstructure des polymères est assez répandue [10-16]. Les premières études ont montré qu'il était avantageux de considérer des séquences plus longues que deux unités. Trois types de triades sont alors distinguées :

Désignation	Projection	Probabilité de Bernoulli
isotactique, mm		P_m^2
heterotactique, mr		$2P_m(1-P_m)$
syndiotactique, rr		$(1-P_m)^2$

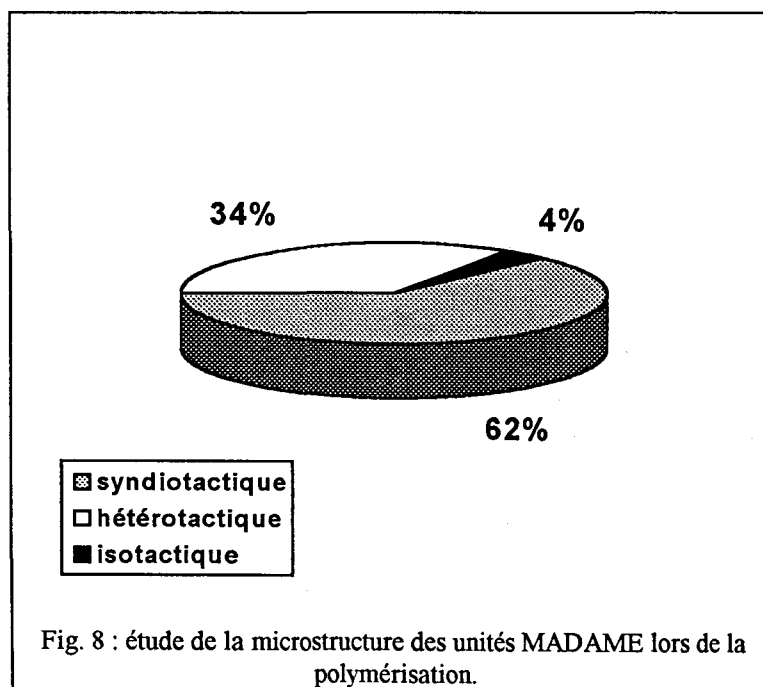
où P_m est la probabilité d'obtenir des diades méso, et $1-P_m$ celle d'obtenir des dyades racémiques (selon la statistique de Bernoulli).

On détermine la tacticité du polyMADAME par observation en ^1H des triades du groupe CH_3 du méthacrylate vers 1 ppm :



Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

Désignation	aire du pic (u. a.)	% correspondant	P_m calculé
isotactique	0.04	3.5	0.187
hétérotactique	0.38	33.6	0.2136
syndiotactique	0.71	62.8	0.2075



On remarque que l'on s'approche des résultats prévus par la théorie de Bernoulli pour $P_m = 0.2 \pm 0.015$:

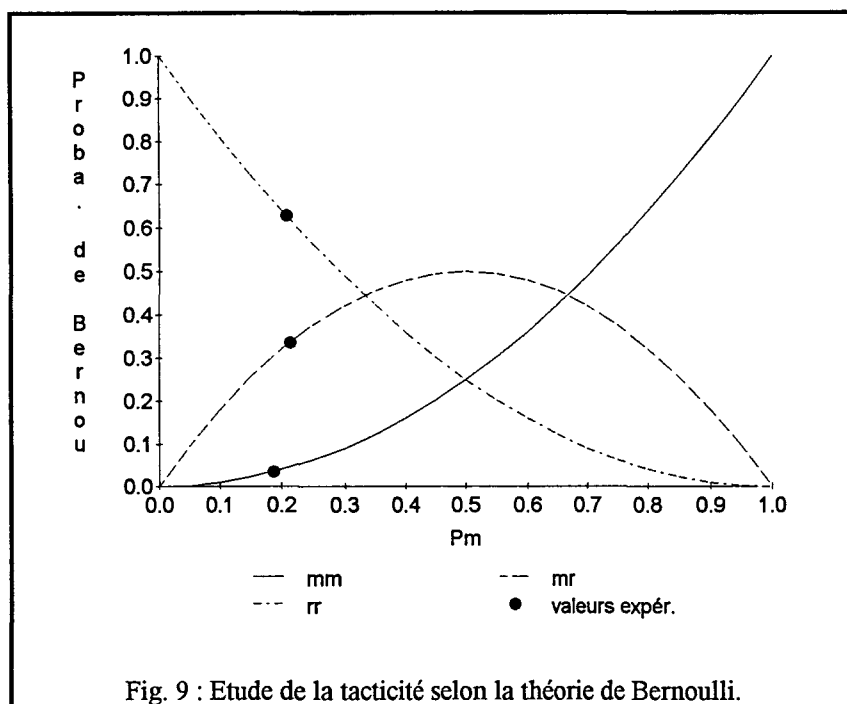


Fig. 9 : Etude de la tactilité selon la théorie de Bernoulli.

Ces résultats sont confirmés par l'étude en RMN du ^{13}C , des triades de la fonction carbonyle du méthacrylate vers 179 ppm :

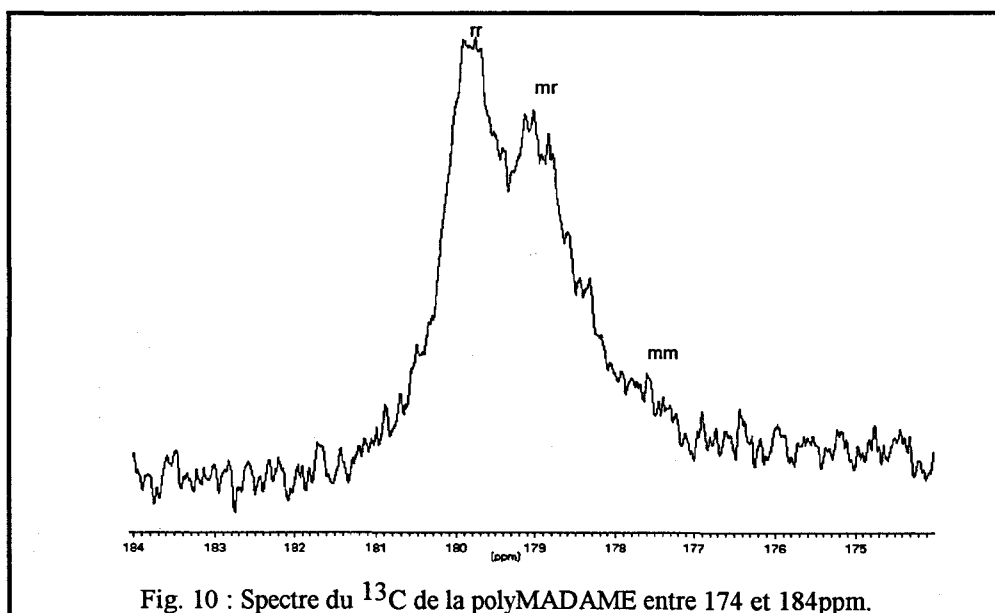


Fig. 10 : Spectre du ^{13}C de la polyMADAME entre 174 et 184ppm.

La déconvolution de ce massif nous permet d'accéder à l'aire de chaque pic et donc aux pourcentages de chaque type de triade :

Désignation	aire du pic (u. a.)	% correspondant	Pm calculé
isotactique	0.25	2.7	0.1643
hétérotactique	3.1	33.9	0.2163
syndiotactique	5.8	63.4	0.2037

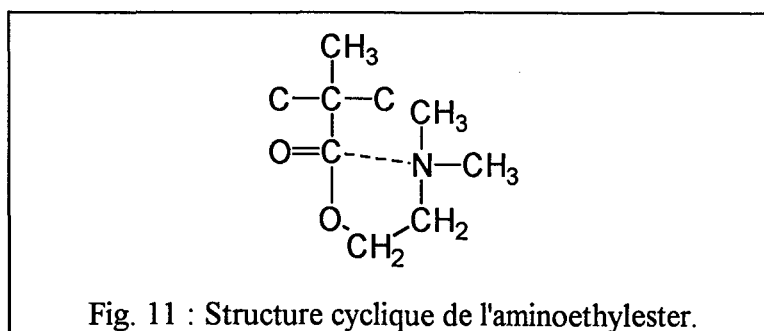
Ces résultats s'approchent de ceux obtenus par la R.M.N. du proton, bien qu'ils soient moins précis.

↳ On peut donc conclure que l'addition des unités MADAME au cours de la polymérisation se fait majoritairement de manière syndiotactique.

Par la suite, nous avons supposé que l'addition des monomères lors de la copolymérisation est analogue à l'addition lors de l'homopolymérisation du MADAME. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car, sur le spectre de R.M.N. du ^1H d'un copolymère VP-MADAME, il est difficile de distinguer les dyades dues à la tacticité des séquences de MADAME aux dyades dues à la tacticité des séquences de VP ou à celles dues à la répartition des unités VP et MADAME. Les valeurs de r_{VP} et r_{MADAME} obtenues plus loin permettent de conforter cette hypothèse.

→Étude de la conformation des unités MADAME.

L'étude en RMN du ^1H du polyMADAME et du pivalate de diméthylaminoéthyle ont montré que l'aminoethylester d'une unité MADAME peut adopter une structure cyclique [17] (cf fig. 11).



Les motifs $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ peuvent être assimilés à des systèmes AA'XX'. Selon Pradny [18], seules les conformations décalées sont formées par rotation de la liaison $\text{CH}_2\text{-CH}_2$. Cette hypothèse est confortée par une étude préalable du diméthylaminoéthanol, du méthylester correspondant $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ et leur forme quaternisée, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH I}^-$ et $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 \text{ I}^-$. On dénombre ainsi les 3 structures suivantes :

Désignation	aire du pic (u. a.)	% correspondant	Pm calculé
isotactique	0.25	2.7	0.1643
hétérotactique	3.1	33.9	0.2163
syndiotactique	5.8	63.4	0.2037

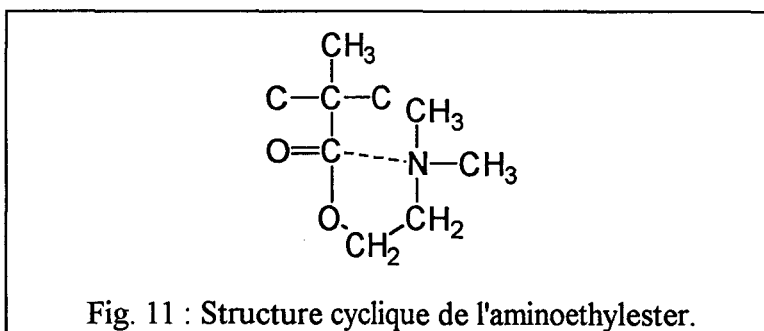
Ces résultats s'approchent de ceux obtenus par la R.M.N. du proton, bien qu'ils soient moins précis.

↳ On peut donc conclure que l'addition des unités MADAME au cours de la polymérisation se fait majoritairement de manière syndiotactique.

Par la suite, nous avons supposé que l'addition des monomères lors de la copolymérisation est analogue à l'addition lors de l'homopolymérisation du MADAME. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car, sur le spectre de R.M.N. du ^1H d'un copolymère VP-MADAME, il est difficile de distinguer les dyades dues à la tacticité des séquences de MADAME aux dyades dues à la tacticité des séquences de VP ou à celles dues à la répartition des unités VP et MADAME. Les valeurs de r_{VP} et r_{MADAME} obtenues plus loin permettent de conforter cette hypothèse.

→ Etude de la conformation des unités MADAME.

L'étude en RMN du ^1H du polyMADAME et du pivalate de diméthylaminoéthyle ont montré que l'aminoéthylester d'une unité MADAME peut adopter une structure cyclique [17] (cf fig. 11).



Les motifs $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ peuvent être assimilés à des systèmes AA'XX' . Selon Pradny [18], seules les conformations décalées sont formées par rotation de la liaison $\text{CH}_2\text{-CH}_2$. Cette hypothèse est confortée par une étude préalable du diméthylaminoéthanol, du méthylester correspondant $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ et leur forme quaternisée, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH I}^-$ et $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 \text{ I}^-$. On dénombre ainsi les 3 structures suivantes :

2. Etude de la microstructure des copolymères.

Introduction.

Dans un premier temps, nous déterminons les rapports de réactivité des monomères par trois méthodes différentes : la méthode de Fineman-Ross, celle de Lewis-Mayo, et celle de Kelen-Tüdös. Les valeurs obtenues sont alors comparées aux valeurs théoriques calculées grâce à la théorie d'Alfrey-Price.

Il est alors possible dans un second temps de déduire, à l'aide de calculs de probabilité, la répartition des séquences de monomères au sein des copolymères. Les résultats sont confirmés par une étude potentiométrique.

A. Détermination des rapports de copolymérisation.

Le principe de détermination des rapports de réactivité découle directement de l'équation de copolymérisation :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_2 \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (1)$$

où [A] et [B] sont les concentrations en monomères dans le milieu réactionnel et r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité des monomères 1 et 2.

On détermine la composition des copolymères formés à de faibles taux de conversion, de telle façon qu'on puisse admettre que $\frac{a}{b} = \frac{d[A]}{d[B]}$ (a et b étant les concentrations en unités monomères A et B dans le copolymère). On obtient ainsi une équation qui peut être linéarisée :

$$\frac{a}{b} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_2 \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (2)$$

ou

$$\frac{F_{MADAME}}{F_{VP}} = \frac{r_{MADAME} \frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} + 1}{r_{VP} \frac{f_{VP}}{f_{MADAME}} + 1} \quad (3)$$

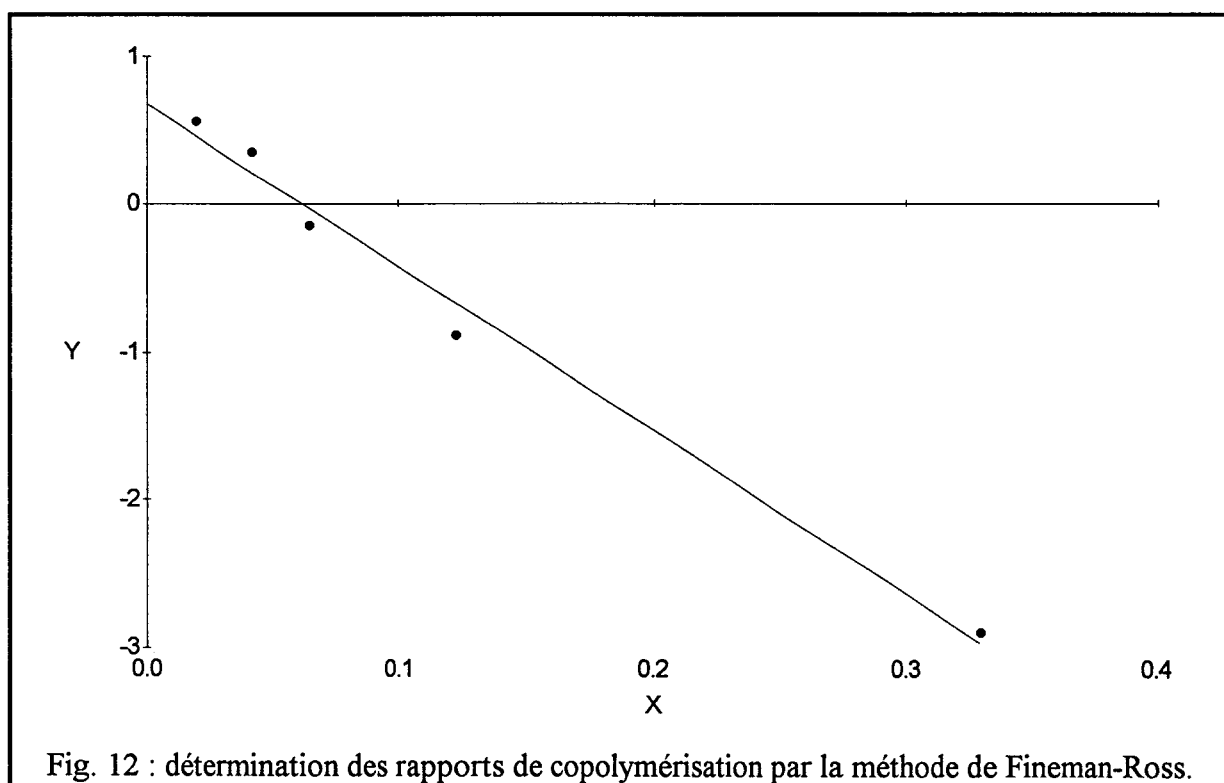
1. Méthode de Fineman-Ross.

Elle consiste à linéariser l'équation (3) sous la forme :

$$Y = r_{VP} - r_{MADAME} \times X$$

où
$$Y = \frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} \left(\frac{F_{VP}}{F_{MADAME}} - 1 \right) \quad X = \left(\frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} \right)^2 \frac{F_{VP}}{F_{MADAME}}$$

La figure suivante montre la représentation de cette droite dont la pente est égale à $-r_{MADAME}$ et l'ordonnée à l'origine à r_{VP} .



f_{MADAME}	0.032	0.086	0.25	0.5	0.75
F_{MADAME}	0.05	0.17	0.64	0.89	0.96
X	0.0196	0.0422	0.0637	0.1220	0.3303
Y	0.5612	0.3544	-0.1422	-0.8780	-2.8899

On obtient : $\triangleright r_{MADAME} = 11.01$

$\triangleright r_{VP} = 0.67$

$\triangleright r_{VP} \times r_{MADAME} = 7.425$

$\triangleright \text{coef. corrélation} = 0.994$

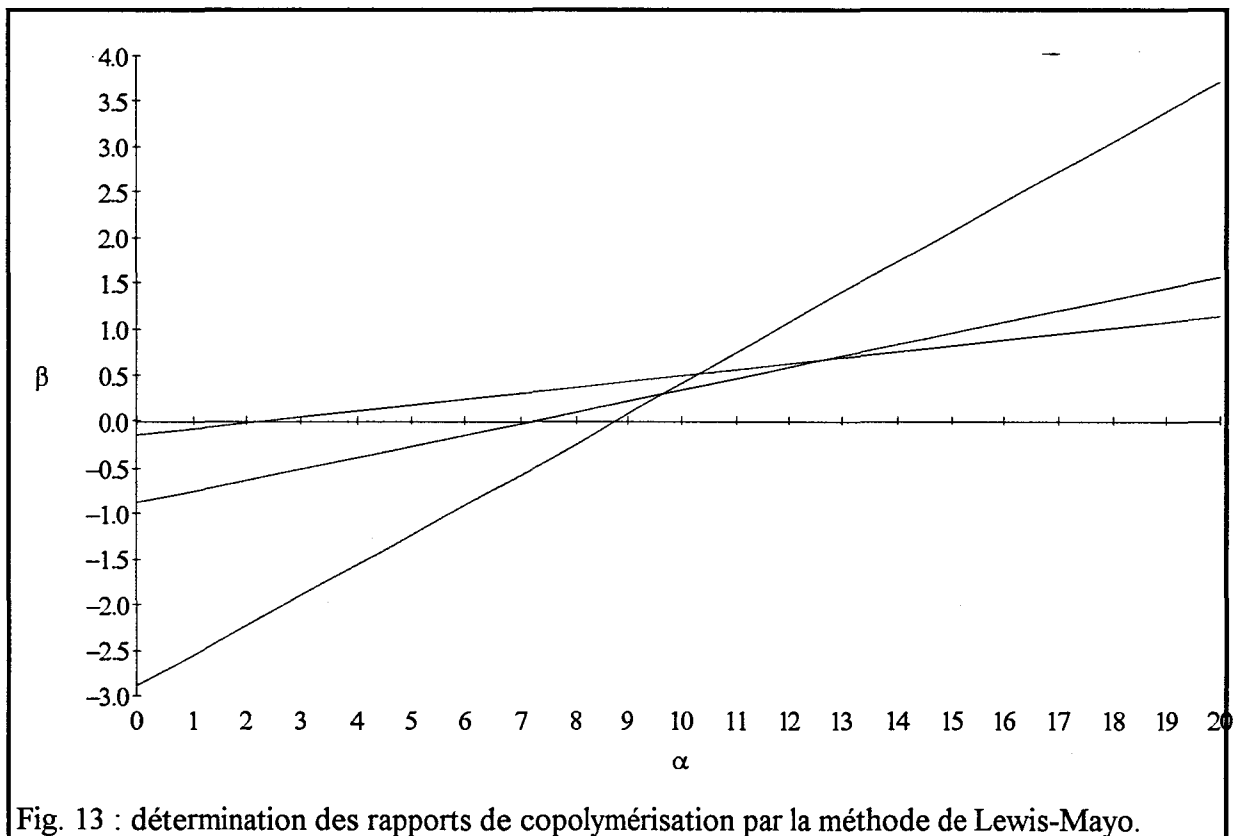
2. Méthode de Lewis-Mayo.

L'équation (3) est ici linéarisé sous la forme :

$$r_2 = \alpha \times r_1 + \beta$$

où
$$\alpha = \left(\frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} \right)^2 \frac{F_{VP}}{F_{MADAME}} \quad \beta = \frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} \left(\frac{F_{VP}}{F_{MADAME}} - 1 \right)$$

Chaque polymère de composition déterminée représente une droite, l'intersection des différentes droites permet de déterminer r_{MADAME} et r_{VP} (fig. 13).



On obtient par cette méthode :

- ▷ $r_{MADAME} = 11.14$
- ▷ $r_{VP} = 0.48$
- ▷ $r_{VP} \times r_{MADAME} = 5.36.$

3. Méthode de Kelen-Tüdös.

Kelen-Tüdös proposent une équation analogue à celle de Fineman-Ross [19] :

$$n = \left(r_{MADAME} + \frac{r_{VP}}{\alpha} \right) z - \frac{r_{VP}}{\alpha}$$

où α est une constante égale à un dans notre cas.

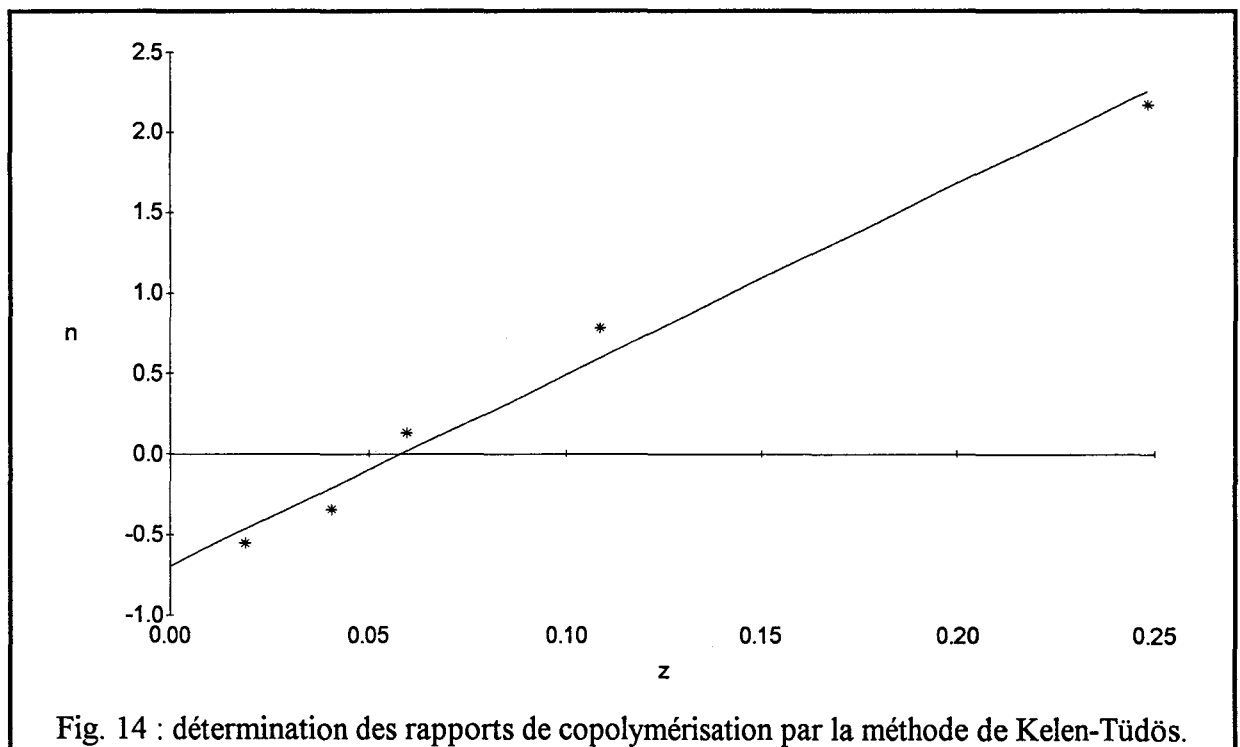
En posant :
$$x = \frac{f_{MADAME}}{f_{VP}} \quad \text{et} \quad y = \frac{F_{MADAME}}{F_{VP}}$$

Et
$$G = \frac{x}{y}(y-1) \quad F = \frac{x^2}{y}$$

on peut définir
$$n = \frac{G}{\alpha + F} \quad z = \frac{F}{\alpha + F}$$

On obtient les valeurs de n et z suivantes :

f_{MADAME}	0.032	0.086	0.25	0.5	0.75-
F_{MADAME}	0.05	0.17	0.64	0.89	0.96
n	-0.55	-0.34	0.13	0.78	2.17
z	0.019	0.040	0.060	0.109	0.248



On obtient par cette méthode :

- ▷ $r_{MADAME} = 11.16$
- ▷ $r_{VP} = 0.69$
- ▷ $r_{VP} \times r_{MADAME} = 7.70$
- ▷ coef. corrélation = 0.992

↳ Les résultats obtenus par les trois méthodes sont concordants :

méthode	r_{MADAME}	r_{VP}	$r_{\text{VP}} r_{\text{MADAME}}$
Fineman-Ross	11.01	0.67	7.42
Lewis-Mayo	11.14	0.48	5.36
Kelen-Tüdös	11.16	0.69	7.70

Des valeurs de r_{MADAME} et r_{VP} respectivement égales à 0.21 et 0.37 ont été obtenues par Panarin et coll. [23]. Cependant, leur crédibilité ne nous semble pas assurée car ces auteurs ont obtenu un azéotrope, ce qui semble tout à fait exclu par nos résultats expérimentaux (cf. fig. 1 p. 16).

Ces résultats expérimentaux seront comparés aux résultats obtenus par la théorie d'Alfrey-Price.

4. Théorie d'Alfrey-Price.

Les valeurs de r_1 , r_2 et du produit $r_1 r_2$ ne sont relatives qu'à un couple de monomères. Alfrey et Price ont tenté d'attribuer à chaque monomère des valeurs propres permettant de prévoir leur comportement lors d'une copolymérisation [21]. Pour ce, ils expriment les constantes de vitesse comme suit :

$$K_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_1)$$

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

Dans ces équations, P_1 et P_2 désignent la réactivité des radicaux A' et B', Q_1 et Q_2 la réactivité des monomères A et B, et e_1 et e_2 la polarité des couples monomère-radical de A et B. On a ainsi :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$$

Le styrène étant pris comme référence avec $Q = 1$ et $e = -0.8$.

La littérature regroupe de nombreuses valeurs de Q et e pour différents monomères.

Pour la VP et le MADAME, on a :

monomère	Q	e	réf.	copolymère servant à déterminer Q et e
VP	0.14	-1.14	[20]	
VP	0.088	-1.62	[21]	
MADAME	1.1	0.41	[22]	MADAME-méthacrylate de méthyle
MADAME	0.11	0.46	[23]	MADAME-VP
MADAME	1.5	0.65	[24]	MADAME-Styrène
MADAME	0.66	0.49	[25]	MADAME-Styrène
MADAME	1.36	-0.33	[26]	MADAME-acide méthacrylique

On constate que les valeurs de Q et e sont différentes selon les auteurs et elles dépendent des conditions de copolymérisation ainsi que du comonomère choisi. Les calculs des rapports de réactivité donnent les résultats suivants :

MADAME \ VP	Q = 1.1 e = 0.41	Q = 0.11 e = 0.46	Q = 1.5 e = 0.65	Q = 0.66 e = 0.49	Q = 1.36 e = -0.33
Q = 0.088 e = -1.62	$r_{VP} = 0.003$ $r_{MAD.} = 5.44$	$r_{VP} = 0.027$ $r_{MAD.} = 0.48$	$r_{VP} = 0.001$ $r_{MAD.} = 3.90$	$r_{VP} = 0.004$ $r_{MAD.} = 2.67$	$r_{VP} = 0.008$ $r_{MAD.} = 23.65$
Q = 0.14 e = -1.14	$r_{VP} = 0.02$ $r_{MAD.} = 4.16$	$r_{VP} = 0.205$ $r_{MAD.} = 0.37$	$r_{VP} = 0.01$ $r_{MAD.} = 3.34$	$r_{VP} = 0.033$ $r_{MAD.} = 2.12$	$r_{VP} = 0.04$ $r_{MAD.} = 12.69$

Remarques : □ Les valeurs de r_{VP} et r_{MADAME} calculées vont toutes dans le même sens que nos valeurs expérimentales : $r_{MADAME} \gg r_{VP}$. Cependant, les écarts entre ces résultats et nos rapports de réactivité expérimentaux sont importants. Ils peuvent être attribués aux modes opératoires de copolymérisation choisis. De plus, la théorie d'Alfrey-Price ne tient pas compte des effets stériques ou de la nature chimique des monomères. Or d'une part, la VP et le MADAME ont des groupes pendants volumineux, et d'autre part l'amine tertiaire du MADAME ne fait pas de ce monomère une unité inerte comme par exemple le styrène, et la basicité du monomère pourrait jouer un rôle important. Ceci expliquerait l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques, et il est assez probable que les conditions théoriques d'application du schéma Q-e, en particulier l'absence d'interactions entre les comonomères, ne sont pas entièrement respectées.

□ On aurait pu penser "a priori" que les valeurs calculées à partir du couple Q-e égal à (0.11, 0.46) seraient les plus proches de nos résultats expérimentaux, ce couple ayant été déterminé à l'aide d'un copolymère VP-MADAME. Or, on obtient les valeurs les plus éloignées de nos résultats. Il est alors important de noter que les auteurs obtiennent lors de cette étude un copolymère alterné de composition azéotropique. En observant la représentation de la fraction en MADAME dans nos copolymères (Fig. 1, p.16), on remarque qu'il est impossible d'obtenir un copolymère de ce type dans notre cas. Il serait donc raisonnable d'exclure ce couple Q-e.

□ Les valeurs de Q pour la VP sont inférieures à 0.1 alors que celles du MADAME sont supérieures à 0.5, ce qui indique que le radical formé par incorporation du MADAME est beaucoup plus actif que celui formé par la VP. En effet, on a :



Ainsi lors de la copolymérisation, l'incorporation du MADAME est réellement favorisée. On a d'ailleurs :

$$r_{\text{MADAME}} = \frac{k_{P_{\text{MADAME}}-\text{MADAME}}}{k_{P_{\text{MADAME}}-\text{VP}}} \gg 1$$

$$r_{\text{VP}} = \frac{k_{P_{\text{VP}}-\text{VP}}}{k_{P_{\text{VP}}-\text{MADAME}}} \ll 1$$

d'où :

$$\boxed{
 \begin{array}{l}
 k_{P_{\text{MADAME}}-\text{MADAME}} \gg k_{P_{\text{MADAME}}-\text{VP}} \\
 k_{P_{\text{VP}}-\text{MADAME}} \gg k_{P_{\text{VP}}-\text{VP}}
 \end{array}
 }$$

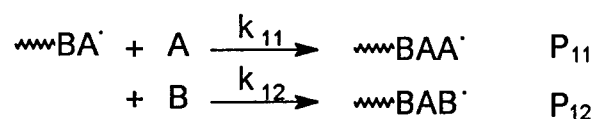
B. Dédution de la répartition des séquences.

1. Calculs statistiques.

L'étude de la répartition des séquences se fait de façon semi-théorique grâce à des calculs statistiques.

→ **Théorie.**

L'équation de Mayo (équation 1, p.16) donne la composition instantanée du copolymère en fonction des concentrations en monomères et des paramètres de réactivité, mais elle ne renseigne pas sur la répartition des séquences de motifs VP ou MADAME dans le copolymère. Ce problème peut être abordé en considérant une chaîne en croissance du type [27] :

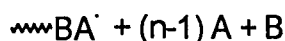


où le radical A^\cdot peut additionner soit une unité A, soit une unité B.

Les probabilités pour ces deux réactions seront désignées par P_{11} et P_{12} , et les vitesses correspondantes par v_{11} et v_{12} . Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\begin{aligned} P_{11} &= \frac{v_{11}}{v_{11} + v_{12}} = \frac{k_{11}[A^\cdot][A]}{k_{11}[A^\cdot][A] + k_{12}[A^\cdot][B]} \\ P_{12} &= \frac{v_{12}}{v_{11} + v_{12}} = \frac{k_{12}[A^\cdot][B]}{k_{11}[A^\cdot][A] + k_{12}[A^\cdot][B]} \\ P_{11} + P_{12} &= 1 \end{aligned}$$

Une séquence fermée comportant n motifs A est obtenue comme suit :



La probabilité pour former une séquence de n motifs A est par conséquent :

$$P_1(n) = P_{11}^{(n-1)} P_{12} = P_{11}^{(n-1)} (1 - P_{11})$$

$$P_1(n) = \left(\frac{r_1 f_A}{r_1 f_A + f_B} \right)^{(n-1)} \left(1 - \frac{r_1 f_A}{r_1 f_A + f_B} \right)$$

$P_1(n)$ est proportionnel au nombre de séquences comportant n motifs du type A, la longueur moyenne des séquences (moyenne en nombre) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \bar{n}_1 &= \frac{\sum_1^\infty n P_1(n)}{\sum P_1(n)} = \frac{\sum n P_{11}^{(n-1)} (1 - P_{11})}{\sum P_{11}^{(n-1)} (1 - P_{11})} \\ &= \frac{1 + 2P_{11} + 3P_{11}^2 + \dots + n P_{11}^{(n-1)}}{1 + P_{11} + P_{11}^2 + \dots + P_{11}^{(n-1)}} \\ &= \frac{(1 - P_{11})^{-2}}{(1 - P_{11})^{-1}} = \frac{1}{(1 - P_{11})} = \frac{1}{P_{12}} \end{aligned}$$

D'où :

$$\bar{n}_1 = \frac{r_1 f_A + f_B}{f_B}$$

→ Application à nos résultats.

Fractions (en mole) en MADAME et en VP	Longueur moyenne des séquences	Répartition des séquences $P_{MADAME}(n)$ et $P_{VP}(n)$
$f_{MADAME} = 0.5$ $f_{VP} = 0.5$ $F_{MADAME} = 0.89$ $F_{VP} = 0.11$	$\overline{n}_{VP} = 1.6$ $\overline{n}_{MADAME} = 12.1$	
$f_{MADAME} = 0.25$ $f_{VP} = 0.75$ $F_{MADAME} = 0.64$ $F_{VP} = 0.36$	$\overline{n}_{VP} = 2.8$ $\overline{n}_{MADAME} = 4.7$	
$f_{MADAME} = 0.086$ $f_{VP} = 0.914$ $F_{MADAME} = 0.17$ $F_{VP} = 0.83$	$\overline{n}_{VP} = 7.5$ $\overline{n}_{MADAME} = 2.3$	

□ On remarque tout d'abord que pour une fraction molaire en MADAME de 89% dans le copolymère, la longueur moyenne des séquences de MADAME est de 12.1 unités monomère, alors que pour une fraction à peu près identique en VP (83%), la longueur moyenne des séquences de VP n'est que de 7.5 unités monomère.

□ De plus, en comparant la courbe de répartition des séquences de MADAME pour $F_{MADAME}=89\%$ (cas 1) et celle de la VP pour $F_{VP}=83\%$ (cas 3), on constate que le pourcentage de séquences courtes de MADAME dans le cas 1 est plus faible que celui de séquences courtes de VP dans le cas 3. Par contre, le pourcentage de séquences plus longues (20 à 25 unités) dans le cas 1 est plus importante que dans le cas 3.

☞ *L'incorporation de MADAME dans le copolymère étant plus facile que celle de VP, les séquences de MADAME sont relativement plus longues que les séquences de VP.*

3. Quaternisation des copolymères VP-MADAME

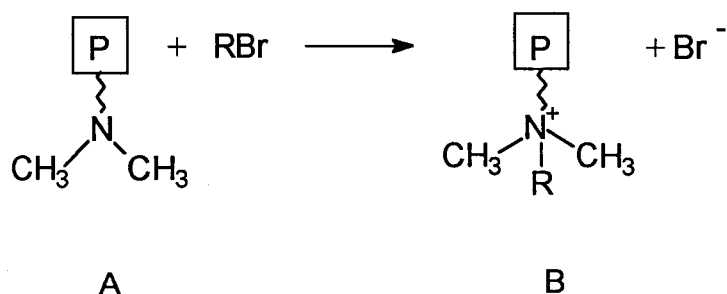
Introduction

Deux méthodes permettent d'aboutir à des systèmes fonctionnalisés : une première méthode consiste à modifier le monomère puis à le copolymériser, une seconde méthode s'effectue par une modification du polymère. Nos systèmes quaternisés étant destinés par la suite à des études conformationnelles en solution, nous avons opté pour la seconde méthode car elle permet plus facilement la variation du taux de quaternisation sans changer la longueur des chaînes mères. Nos systèmes greffés ont été caractérisés par R.M.N. et I.R.T.F.. Une étude du mécanisme réactionnel a été abordée.

A. Protocole expérimental.

Dans un premier temps, des solutions de copolymère sont préparées par pesées du copolymère et du solvant. La dissolution se fait dans un bain thermostaté à 70°C, sous atmosphère d'azote. Au temps $t=0$, une quantité bien définie de bromure d'alkyle est ajoutée à la solution de polymère.

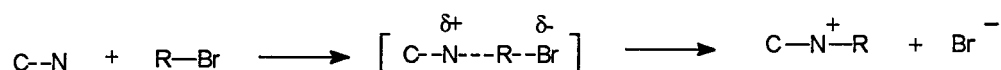
La réaction de quaternisation est la suivante :



Un certain nombre de méthodes sont susceptibles de donner des renseignements sur les concentrations des espèces A et B [28-31]. Nous avons opté pour le dosage conductimétrique des ions Br^- : le réactif de dosage est une solution de nitrate d'argent dans l'acétonitrile, de normalité 0.002 M environ. A l'aide d'une pipette de 1 ml, on prélève au cours de la réaction des échantillons que l'on additionne à 20 ml d'acétonitrile froid. La conductance de la solution est alors suivie au cours de l'ajout de réactif de dosage. En fin de réaction, le terpolymère est précipité dans l'acétate d'éthyle puis purifié par double précipitation dans l'éther éthylique.

B. Choix du solvant.

La modification des copolymères est effectuée par alkylation des fonctions amine des motifs MADAME. Les amines sont d'excellents nucléophiles lors des réactions de substitution nucléophile d'ordre 2. Elles réagissent avec les halogénures d'alkyle pour donner des sels d'ammonium quaternaire.



La réaction mise en jeu étant une réaction $S_N 2$ conduisant à un composé ionique, le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [32]. Il doit également solubiliser le polymère, le bromure d'alkyle et le polymère quaternisé. Les solvants les plus couramment utilisés sont le diméthylformamide (DMF), le tétraméthylène sulfone (TMS) et le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Le tableau de solubilité suivant orientera notre choix :

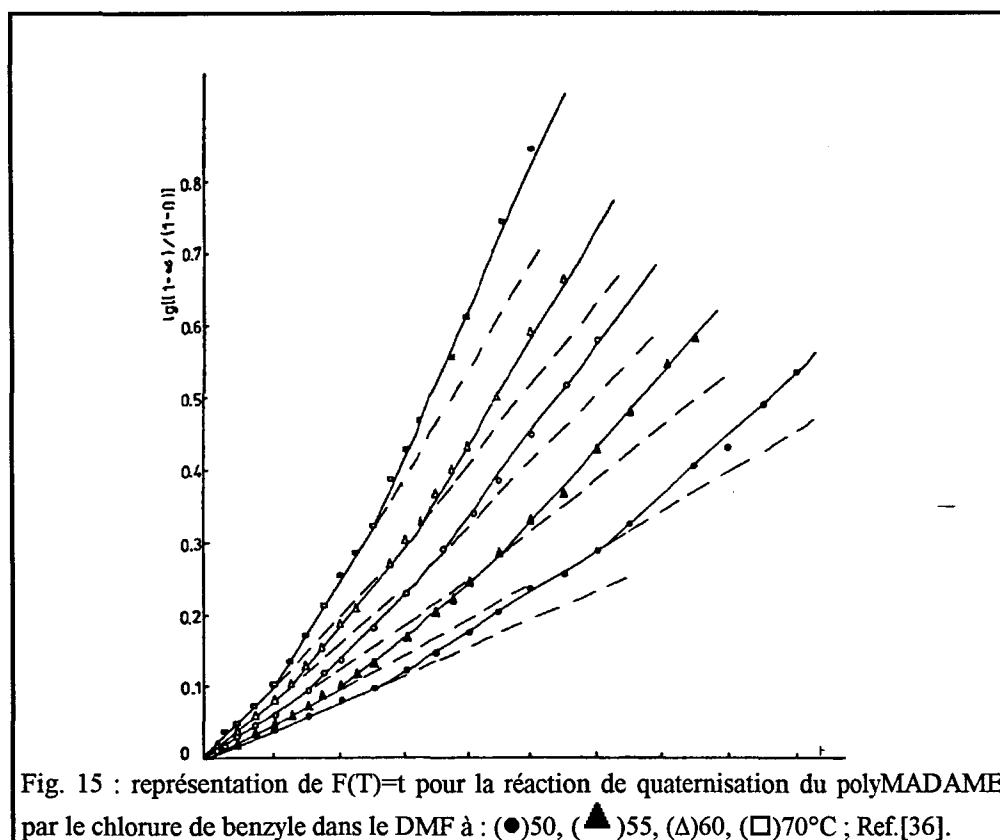
Solvant	ϵ :cte dielectrique	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	polyMADAME	polyVP
TMS	32	+	-	-	-	+
DMSO	48	+	-	-	-	+
DMF	38	+	+	+	+	+

+ : soluble ou miscible.

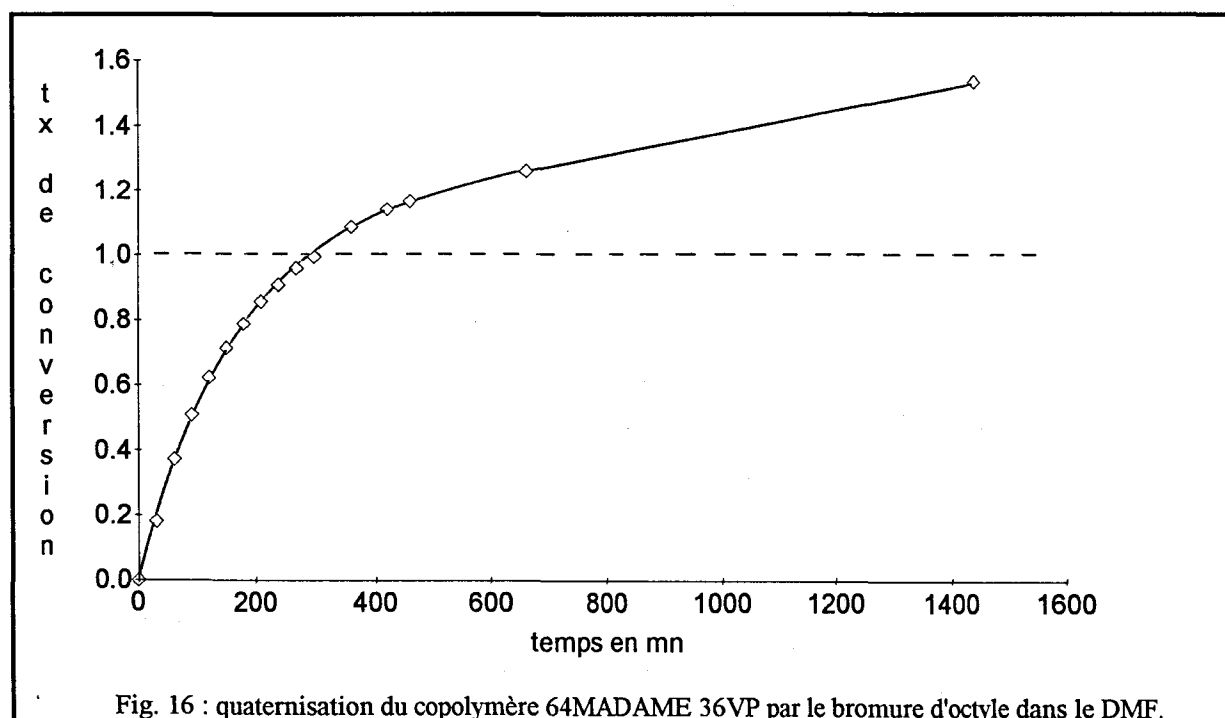
- : insoluble ou non miscible.

(rem. : les essais de solubilité sont effectués à 70°C)

"A priori", le DMF est le solvant le plus approprié à notre cas. Coleman et Fuoss [33] avaient déconseillé son utilisation lors d'études de la quaternisation de polyvinylpyridine, invoquant des réactions parasites. Mais par la suite, il fût utilisé à cet effet par de nombreux auteurs sans aucune réserve [24, 35]. Dragan et coll. [36], l'ont notamment utilisé lors d'études cinétiques des réactions de quaternisation de polyMADAME, et Carpov et coll. [37] lors de quaternisation de poly (N,N diméthylaminopropylacrylamide) par le chlorure de benzyle. Ils constatèrent une accélération de la vitesse de réaction à partir d'un certain taux de quaternisation :



Nous avons ainsi entrepris une étude dans le DMF. Lors de la quaternisation par le bromure d'octyle d'un copolymère VP-MADAME dont la teneur en MADAME est de 69%, nous avons observé une accélération de la vitesse de réaction mais aussi des taux de quaternisation nettement supérieurs à 100% :



Il y a donc une réaction parasite qui produit des ions Br^- , et ces derniers viennent contrarier nos dosages. Nous avons essayé de déterminer la nature de cette réaction, la démarche effectuée et les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

Réactifs (en ampoule scellée sous vide)	[Br-] dans le milieu après une semaine à 70°C.
DMF + polyMADAME	0%
DMF + $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	3%
DMF + $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ + polyMADAME	141%
DMF + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ + polyMADAME	116%
DMF + $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ + triéthylamine	146%

Il y aurait en fait une réaction de quaternisation du DMF par le bromure d'octyle catalysée par les amines quaternaires. Par la suite, nous avons donc utilisé lors de l'étude cinétique le sulfolane comme solvant, ayant vérifié qu'il n'engendre aucune réaction parasite. Lors de la quaternisation par le bromure de dodécyle et d'hexadécyle, le DMF est, malgré tout, utilisé pour des raisons de solubilité, mais la cinétique de la réaction ne peut être suivie.

C. Caractérisation du polymère quaternisé.

1. Etude par R.M.N. du ^{13}C :

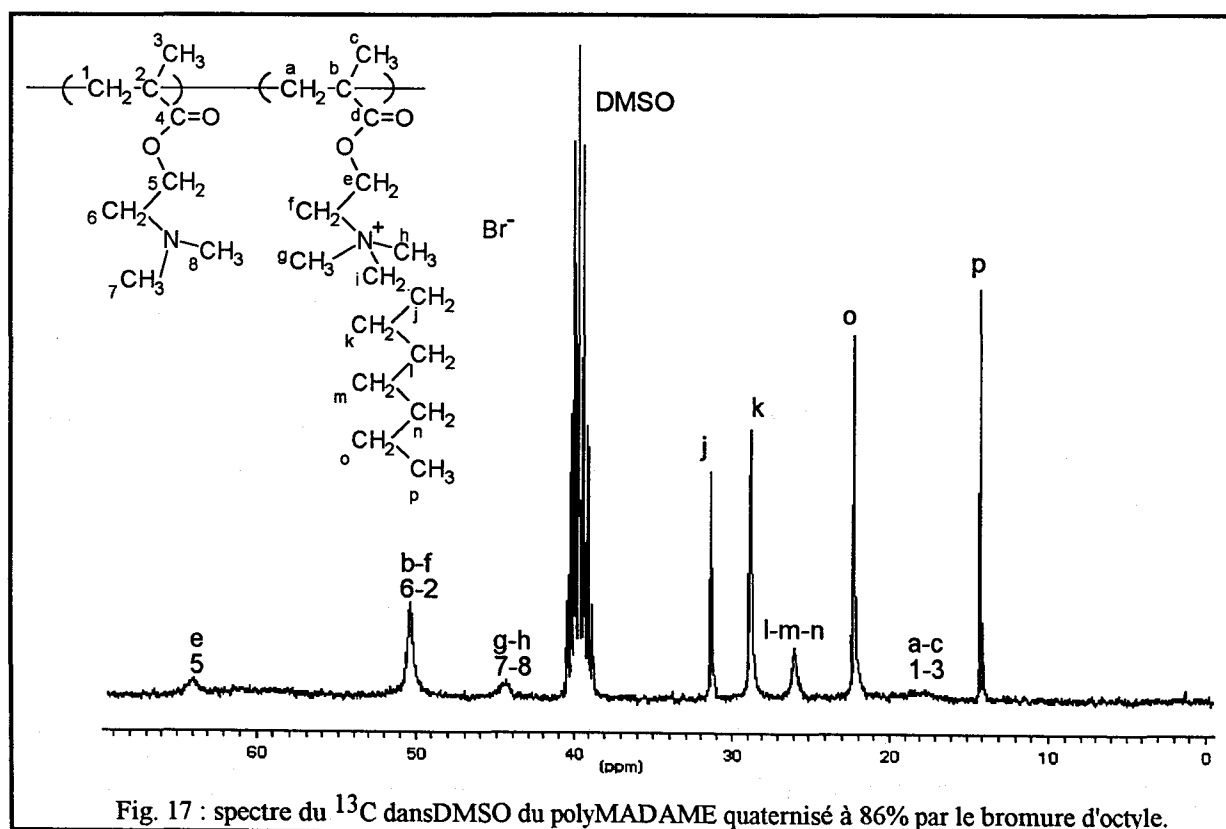
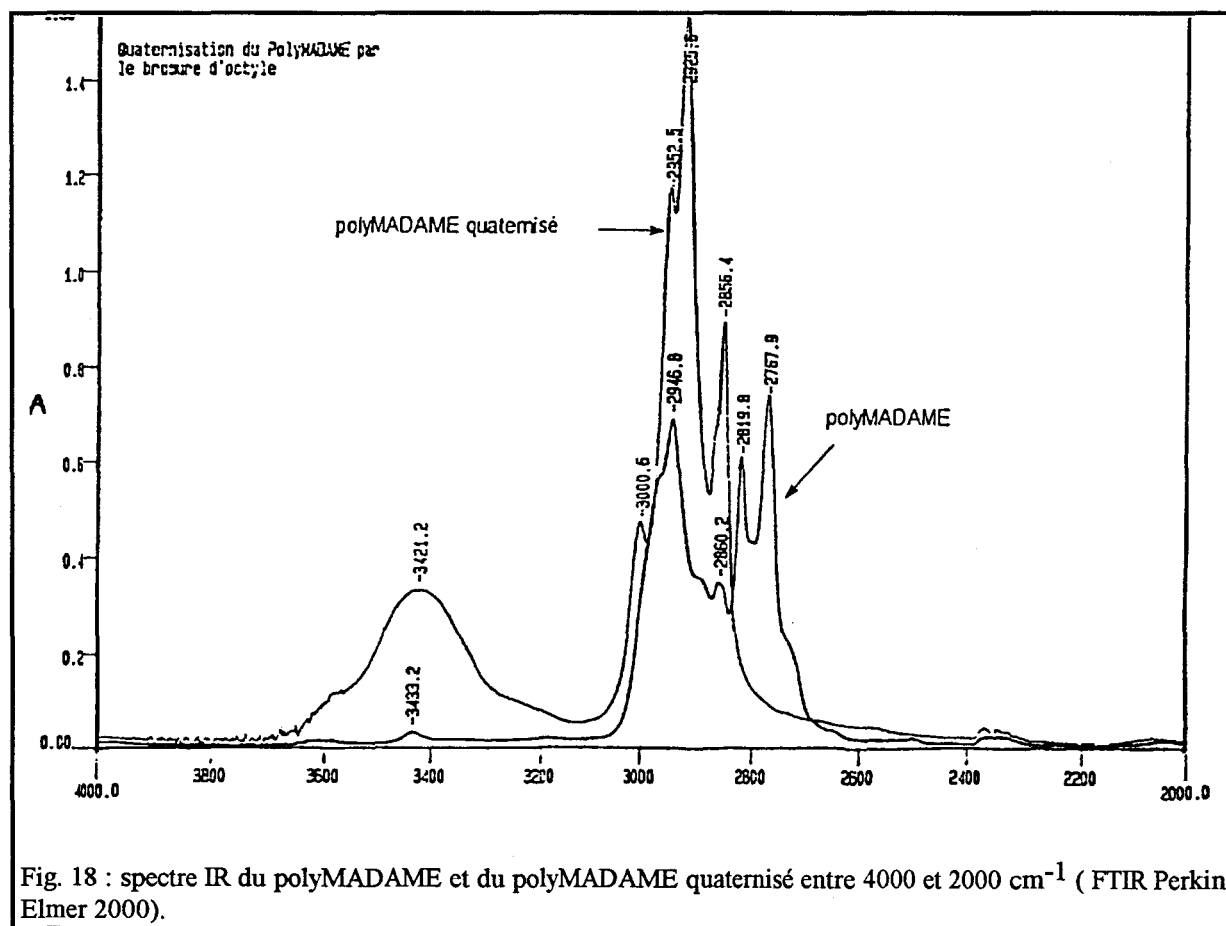


Fig. 17 : spectre du ^{13}C dans DMSO du polyMADAME quaternisé à 86% par le bromure d'octyle.

Le spectre ^{13}C du copolymère MADAME-"MADAME quaternisé par le bromure d'octyle", à 86% de motifs quaternisés, a été effectué dans le DMSO. On y distingue assez bien les pics correspondants aux chaînons octyles ajoutés.

2. Etude par Infrarouge :

Les spectres sont effectués sur des faces de NaCl à l'aide du spectromètre FTIR2000 de Perkin Elmer. Si on compare le spectre du polyMADAME à celui du polyMADAME quaternisé à 86% par le bromure d'octyle dans la région de $2500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$, on remarque la disparition des pics dus à l'amine tertiaire à 2820 et 2767 cm^{-1} et l'apparition des pics dus aux chaînons "octyle" à 3000 , 2952 , 2925 , et 2856 cm^{-1} .



D. Approche du mode d'attaque lors de la réaction de quaternisation.

Une méthode décrite dans la littérature [1, 38] permet par titration potentiométrique de connaître la structure prédominante d'un copolymère. Ainsi, une

étude pHmétrique de nos copolymères dans un milieu eau-éthanol confirme une structure comportant des séquences d'unités MADAME..

En appliquant cette méthode à un copolymère quaternisé à 50%, on peut en déduire le mode d'attaque lors de la réaction de quaternisation [35].

1. Dosage pHmétrique.

On dose par de l'acide chlorhydrique 0.1N chaque copolymère dissous dans un mélange eau-éthanol (43% en poids d'eau), en veillant à ce que la concentration initiale en unités MADAME soit à peu près identique pour chaque dosage. L'électrode est trempée dans le mélange eau-éthanol une nuit avant le dosage, afin d'être stabilisée.

La titration acido-basique d'une base polymère par un acide fort conduit à l'équation suivante :

$$pH = pK^o + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} - \frac{0.4343}{RT} \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial z} \right)_K$$

où α est la fraction d'amine quaternisée

K^o est la constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué

G_{el} est l'enthalpie libre électrostatique

et z est le nombre de charge du polyion.

On peut alors noter $pK_{app} = pH + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$

avec $pK_{app} = pK^o - \frac{0.4343}{RT} \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial z} \right)_K$

Nous étudions par la suite les courbes $pK_{app} = f(\alpha)$.

2. Courbes pHmétriques modifiées des copolymères.

La figure suivante représente les résultats du dosage de copolymères VP-MADAME à 12, 75 et 89% en unité MADAME :

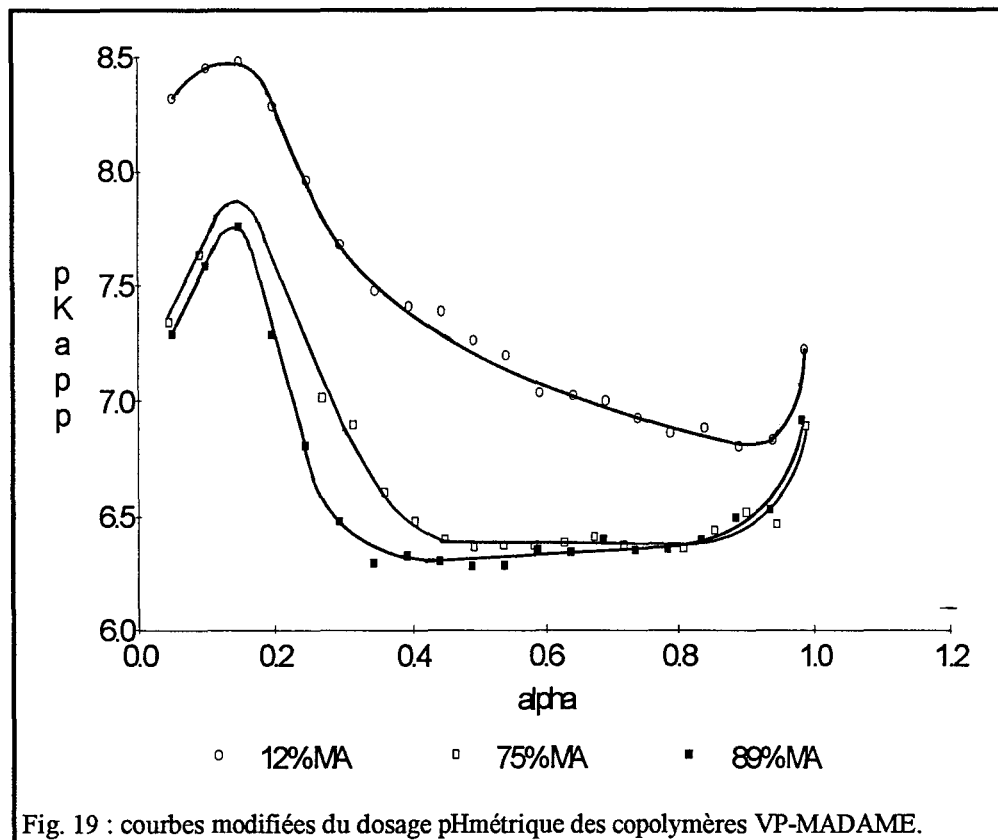
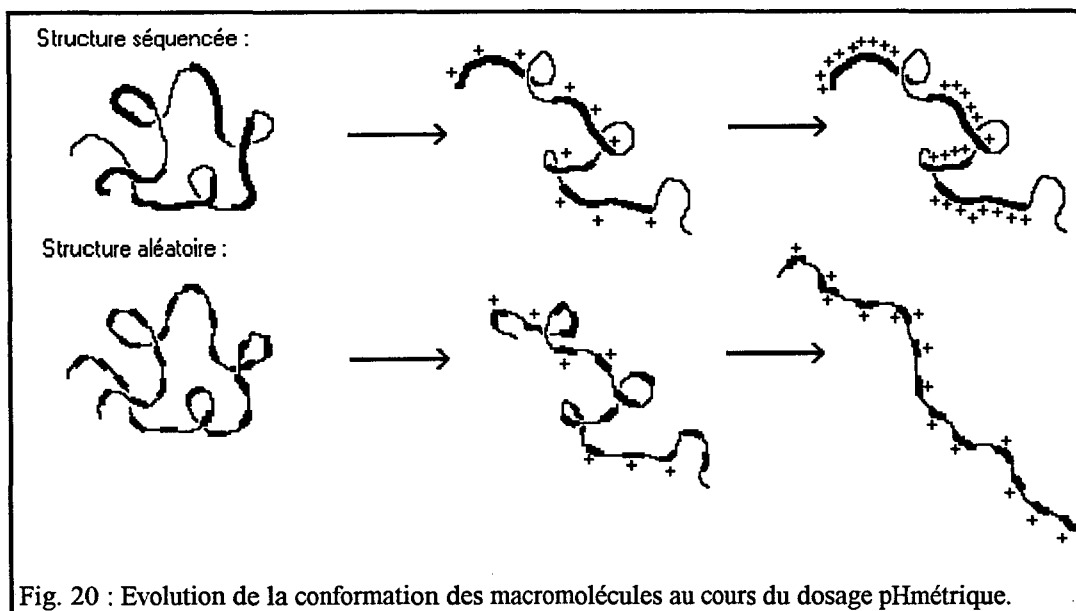


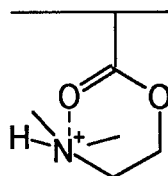
Fig. 19 : courbes modifiées du dosage pHmétrique des copolymères VP-MADAME.

On remarque dans tous les cas une forte dépendance de pK_{app} par rapport à α . Des études ont montré que des effets polymères sont responsables de cette dépendance. En fait, les titrations de l'acide poly α glutamique [39, 40], de l'acide polyméthacrylique [41-44], de la polyvinylamine et de ses copolymères [45] montrent que cette dépendance est une conséquence des transitions conformationnelles qui ont lieu lors du dosage.

Dans notre cas, quand α est proche de zéro, la macromolécule est sous forme de pelote. Puis, l'apparition des charges entraîne son extension jusqu'à l'obtention d'une forme étendue rigide. Cette modification conformationnelle correspond à une diminution du pK_{app} en fonction de α . Pour le copolymère à 12% en unité MADAME, la transition a lieu jusqu'à l'ionisation pratiquement totale des unités MADAME (la diminution de pK_{app} persiste jusqu'à $\alpha \approx 0.9$) : Les unités MADAME étant éloignées, elles sont toutes actives lors du passage à la forme étendue (cf. fig. 20). Par contre, pour le copolymère à forte teneur en MADAME (89%), l'extension a lieu jusqu'à $\alpha \approx 0.4$ puis elle s'arrête : les unités MADAME étant voisines, l'ionisation de quelques unités suffit à la macromolécule pour adopter la forme étendue. Par la suite, les unités sur le point d'être ionisées, se situant entre des unités chargées, ne sont plus actives dans la transition conformationnelle :



Remarque : L'augmentation de pK_{app} pour des valeurs de α proche de l'unité est due à la conformation cyclique stable du motif protoné:



La stabilité de cette forme cyclique entraîne une augmentation de pK_{app} lorsqu'elle devient importante, c'est à dire pour $\alpha > 0.8$.

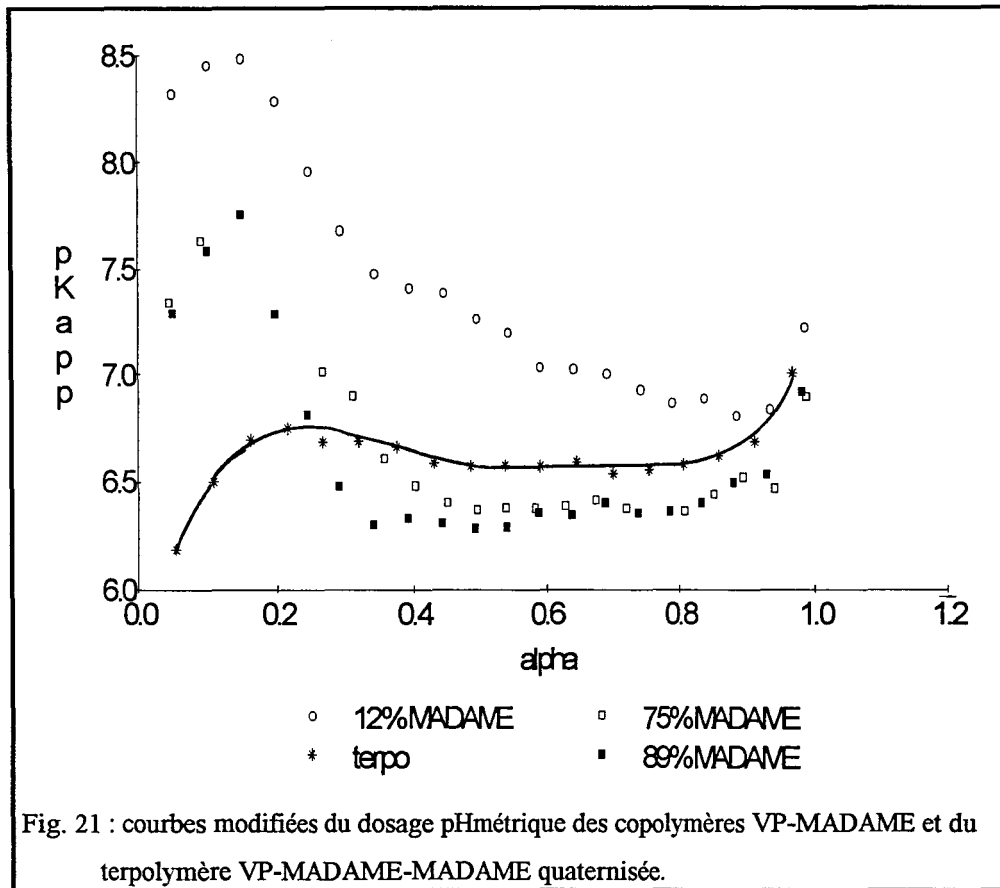
En comparant les courbes obtenues pour les copolymères à 75 et 89% d'unité MADAME, on déduit que le polymère à 75% possède également une structure comportant des séquences unités MADAME.

3. Résultats obtenus pour le terpolymère.

Le copolymère VP-MADAME à 75% de MADAME est quaternisé par le bromure d'octyle. Le terpolymère obtenu a la composition suivante :

- ▷ 35.5% d'unités MADAME
- ▷ 39.5% d'unités MADAME quaternisées
- ▷ 25% d'unités VP.

La titration de ce terpolymère donne les résultats suivants :



Pour $\alpha=0$, le polymère a déjà une structure plus ou moins étendue due aux charges des motifs quaternisés. Par analogie avec les résultats obtenus pour les copolymères, si la réaction de quaternisation a lieu aléatoirement, la conformation initiale du terpolymère est très étendue, et la protonation des unités MADAME lors du dosage pHmétrique n'aura plus aucun effet sur la conformation du polymère. Or, comme pour les polymères séquencés, la courbe modifiée du dosage présente une diminution du pK_{app} jusqu'à $\alpha \approx 0,5$. Il semblerait donc que les unités MADAME se trouvent sous forme de séquences au sein du terpolymère, et donc que la réaction de quaternisation se fait de proche en proche.

Conclusion.

Nous avons donc synthétisé des copolymères VP-MADAME à teneurs variables en MADAME par copolymérisation radicalaire. Les unités MADAME semblent s'additionner, au cours de la réaction, de manière syndiotactique. Une étude de la microstructure de ces polymères montre que les unités MADAME s'additionnent beaucoup plus facilement que les unités VP au cours de la polymérisation. Les copolymères sont donc formés de séquences MADAME coupées par des unités VP, tout au moins pour ceux à forte teneur en MADAME.

La quaternisation de ces copolymères par des bromures d'alkyle est par la suite effectuée. Le solvant utilisé est le sulfolane, pour éviter des réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation de DMF ou de DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réaction de quaternisation. Le taux de conversion est déterminé par dosage conductimétrique des ions Br⁻. Une étude potentiométrique reflète, lors de la quaternisation, une réaction qui s'effectue de proche en proche.

ooOO Bibliographie OOoo

1. **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1987, 188, 227-238
2. **BARABAS E.S., FEIN M.M.**
Ger. Offen., 2 103 898 (C.A. 82:60033r)
3. **BENEDICT J.J.**
Ger. Offen., (C.A. 84:155534k)
4. **CHUJO Y., SHISHINO T., TSUKAHARA Y., YAMASHITA Y.**
Polym. J., 1985, 49(17), 133-141
5. **WEN S., YIN X., STEVENSON W.T.K.**
J. Appl. Polym. Sce, 1991, 55(43), 205-212
6. **LOKAJ J., DOSKOCILOVA D., HRABAK F.**
Makromol. Chem., 1984, 90(185), 1177-1186
7. **ORBAY M., LAIBLE R., DULOG L.**
Makromol. Chem., 1982, 3(183), 47-63
8. **M'BOU G.R.**
Thèse, U.S.T.Lille, juillet 82
9. **ROY CHOWDHURY P., KIRTIWAR M.S.**
J. Appl. Polym. Sce, 1982, 47(27), 1883-1895
10. **OKADA T., HASHIMOTO K., IKUSHIGE T.**
J. Polym. Sce, Polym. Chem. Ed., 1981, 28(19), 1821-1834
11. **VAN DER VELDEN G.**
Macromol., 1983, 29(16), 1336-1340
12. **MERLE L., MERLE Y.**
Macromol., 1982, 57(15), 360-366
13. **MERLE Y., MERLE L.**
IUPAC Symp. on macromolecules, Strasbourg , 1981, (58), 1113-1116
14. **BORCHARDT J.K.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1985, 59, A22(12), 1711-1733
15. **SCHAEFER J.**
Macromol., 1971, 60, 4(1), 98-104
16. **JOHNSEN A., KLESPER E., WIRTHLIN T.**
Makromol. Chem., 1976, 61(177), 2397-2429
17. **SCHNEIDER B., STOKR J., STRAKA J., PRADNY M., SEVCIK S.**
Collect. Czech. Chem. Commun., 1988, 69(53), 3097-3107
18. **STOKR J., SCHNEIDER B., DOSKOCILOVA D., SEVCIK S., PRADNY M.**
Collect. Czech. Chem. Commun., 1987, 52, 1256

- 19 **KELEN T., TUDOS F.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1975, 94, A9(1), 1-27
- 20 **BRANDRUP J., IMMERGUT E..H.**
Polymer Handbook, first edition
- 21 **BRANDRUP J., IMMERGUT E..H.**
Polymer handbook, 1989, third edition
- 22 **KONSULOV V.**
Khim. Ind. (Sophia), 1983, 10, 443-445
- 23 **PANARIN E.F., GAVRILOVA I.I.**
Vysokomol. Soedin., 1977, ser. B, 19(4), 251-254
- 24 **ABLYAKIMOV E.I., GAVURINA R.K., SHAKALOVA N.K.**
Reakts. Soposobnost Org. Soedin. Tartu. Gos. Univ., 1967, 4(4), 838-850
- 25 **LOKAJ J., DOSKOCILOVA D., HRABAK F.**
Makromol. Chem., 1984, 185(6), 1177-1186
- 26 **MERLE L., MERLE Y.**
Macromol., 1982, 57(15), 360-366
- 27 **RIESS G.**
Chimie des polymères, GFP, vol.3, 295-298
- 28 **BOUCHER E., MOLLETT C.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1982, 78, 1
- 29 **COLEMAN B., FUOSS R.**
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5472
- 30 **NOLLER C.R., DINSMORE R.**
J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54
- 31 **METELKO M., ZUPAN M.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1990, A27(3), 289-297
- 32 **MENSCHUTKIN N.**
Z. Physik. Chem., 1890, 6, 41
- 33 **COLEMAN B.D., FUOSS R.M.**
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 11(77), 5472-5476
- 34 **METELKO M., ZUPAN M.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1989, 26, A26(4), 715-726
- 35 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1987, 188, 2875-2883
- 36 **DRAGAN S., PETRARIU I., DIMA M.**
J. Polym. Sce, Polym. Chem. Ed., 1981, 38(19), 2881-2894
- 37 **CARPOV A., LUCA C., DRAGAN S., PETRARIU I.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1985, 54(A22), 907-929
- 38 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 111-121

- 39 **NAGASAWA M., HOLTZER A.**
J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 538.
- 40 **OLANDER D.S., HOLTZER A.**
J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4549.
- 41 **NAGASAWA N., MURASE T., KONDO K.**
J. Phys. Chem., 1965, 69, 4005.
- 42 **BARRONE G., CRESCENZI V., QUADROFOGLIO F.**
Ric. Sci., 1965, 35, (II A), 1069.
- 43 **MANDEL M., LEYTE J.C., STADHOUTER M.G.**
J. Phys. Chem., 1967, 71, 603.
- 44 **JOYCE D.E., KURUESEV T.**
Polymer, 1981, 22, 415.
- 45 **BLOYS VAN TRESLONG C.J., JANSEN B.J.**
Eur. Polym. J., 1983, 19, 131.

CHAPITRE 2

Etudes cinétiques
des réactions de
quaternisation des
polymères : résultats
expérimentaux.

Introduction.

La réactivité d'un groupe fonctionnel porté par une chaîne macromoléculaire ressemble parfois à celle d'une petite molécule analogue à l'unité monomère correspondante, mais dans bien des cas elle est différente. La réactivité du groupe fonctionnel lié au polymère est affectée par de nombreux facteurs tels que des effets stériques, électrostatiques, ou des effets de polarité, de solvataion ou d'interactions entre groupes voisins... De nombreuses controverses sur la nature des effets prépondérants apparaissent dans la littérature . Le polymère qui fût le plus étudié en termes de cinétique de quaternisation est la polyvinylpyridine. Nous avons donc été tentés de comparer nos résultats, obtenus lors de l'étude cinétique de la quaternisation du polyMADAME, à ceux de la quaternisation de ce polymère.

Dans ce chapitre, après quelques rappels théoriques, nous aborderons donc l'étude bibliographique de la cinétique de quaternisation de la polyvinylpyridine.

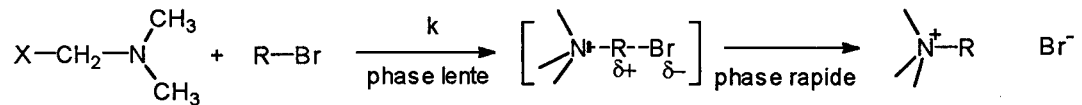
Puis nous exposerons dans la partie suivante les résultats tirés d'une étude bibliographique de la quaternisation du polyMADAME.

Enfin, dans la dernière partie nous exposerons nos résultats expérimentaux.

L'interprétation de tous ces résultats sera abordée dans le prochain chapitre.

1. Rappels théoriques.

La quaternisation d'une polyamine par un halogénure d'alkyle suit le même mécanisme que la quaternisation d'une amine faisant partie d'une petite molécule, c'est à dire par une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2), qui est caractérisée par une vitesse de réaction du second ordre .



La vitesse de la réaction est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

- où
- x est la concentration molaire en Br^- au temps t
 - b est la concentration molaire initiale de base
 - a est la concentration molaire initiale de bromure d'alkyle
 - k est la constante de vitesse de la réaction.

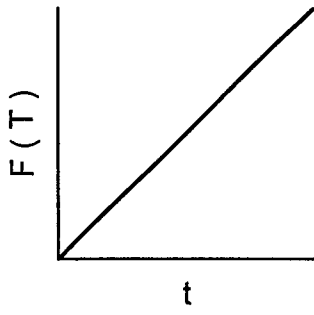
L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

en introduisant le taux de quaternisation $T = \frac{x}{b}$, on obtient :

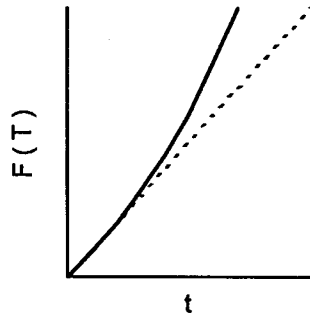
$$F(T) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{1 - \frac{b}{a}T}{1-T} = kt$$

Si l'ordre 2 est respecté, la relation $F(T)$ doit être linéaire en fonction du temps, or une déviation par rapport à la cinétique "normale" est souvent constatée lors d'études portant sur les polymères. Cette déviation est soit positive soit négative, ce qui se traduit par une accélération ou une décélération de la vitesse de réaction.



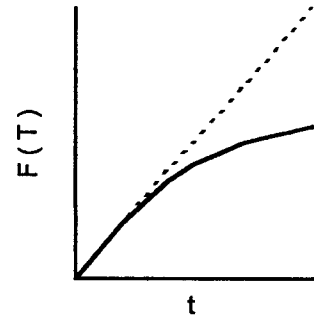
vitesse de réaction
constante

Ordre 2 respecté



accélération de la
vitesse de réaction

Ordre 2 non respecté



décélération de la
vitesse de réaction

2. Quaternisation de la polyvinylpyridine : résultats bibliographiques.

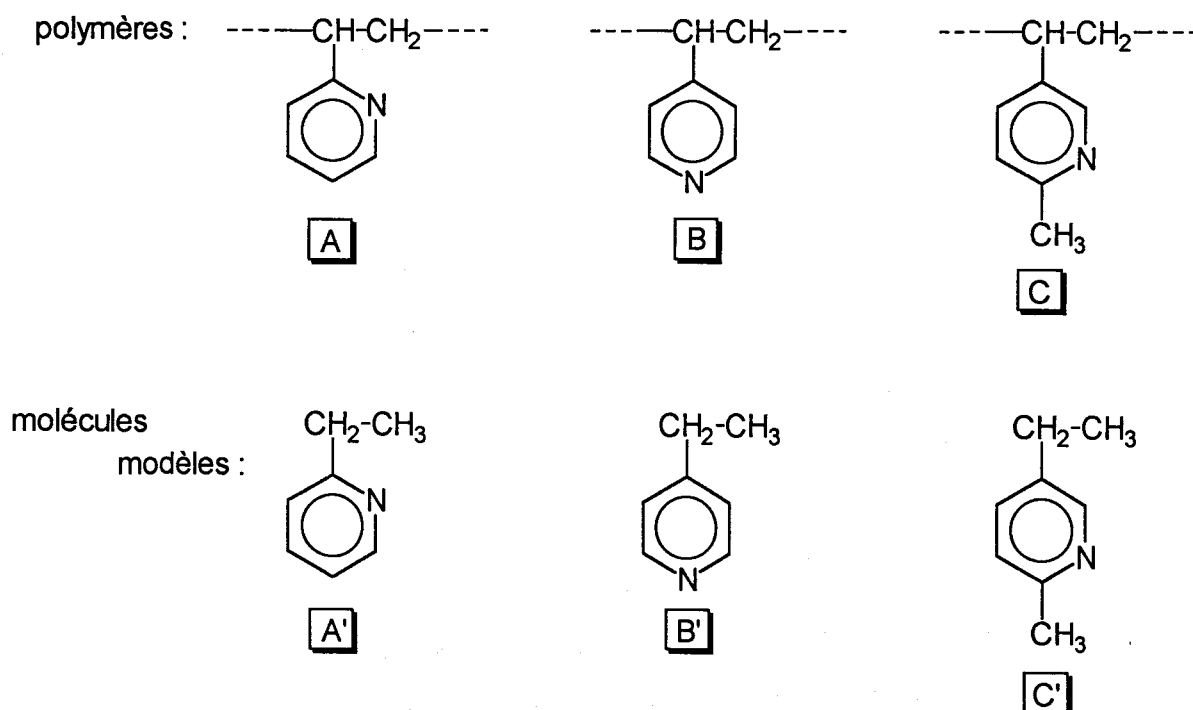
La quaternisation de la polyvinylpyridine, qui est un exemple typique d'étude cinétique de quaternisation de polymère, fût étudiée en premier lieu par Coleman et Fuoss [1] en 1955. Par la suite, plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres, dont :

- ▷ la position de l'azote
- ▷ la taille de l'agent alkylant
- ▷ la conformation des macromolécules dans la milieu réactionnel
- ▷ la rapport a/b
- ▷ la nature du solvant..etc.

Nous passerons en revue dans cette partie l'influence de ces paramètres.

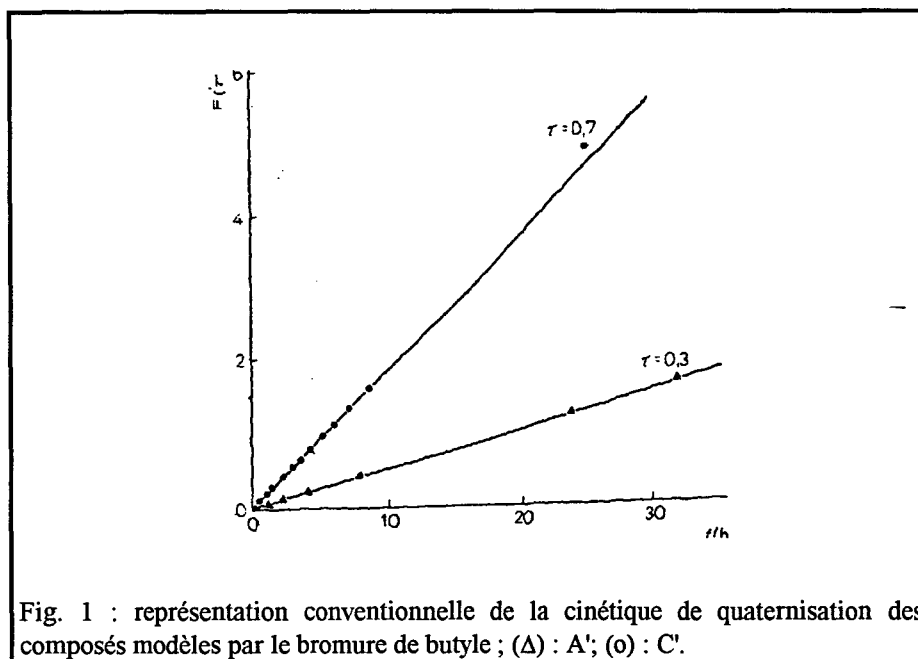
A. Influence de la position de l'atome d'azote.

Morcellet et Loucheux [2] ont étudié la cinétique de quaternisation de poly 2-vinyl-, 4-vinyl- et 2méthyl-5vinylpyridine, ainsi que celle d'une petite molécule analogue aux unités monomères correspondantes :



1. Quaternisation des molécules modèles.

Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.



On a :

composé quaternisé	température en °C	a en mol. dm ⁻³	b en mol. dm ⁻³	10 ⁴ .k en dm ³ .mol ⁻¹ .mn ⁻¹
A'	60	0.089	0.176	4.33
C'	60	0.077	0.515	15.30
C'	60	0.982	0.344	14.10

La comparaison de ces résultats à ceux obtenus par Fuoss et Coleman [1] conduit aux rapports suivants :

$$\frac{k_{MP}}{k_{C'}} \approx 9 \quad \frac{k_{C'}}{k_{A'}} \approx 4 \quad \text{et} \quad \frac{k_{MP}}{k_{A'}} \approx 35$$

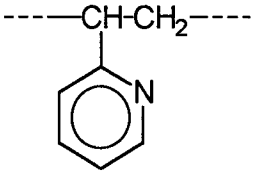
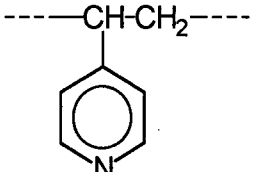
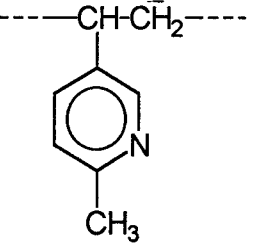
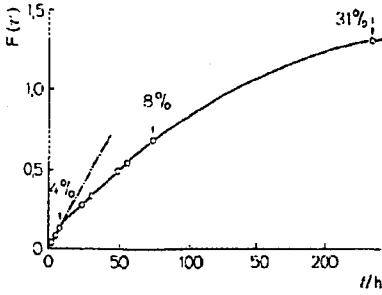
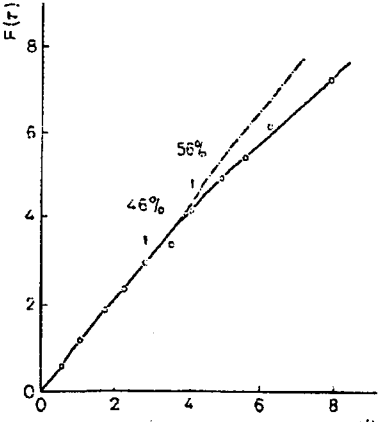
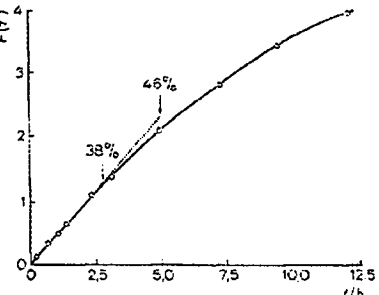
où MP = 4-méthylpyridine.

Remarque : le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para, ce qui est le cas dans le

composé A'. La faible réactivité de cette molécule ne peut donc être expliquée que par des effets stériques.

2. Quaternisation des homopolymères.

Les homopolymères sont quaternisés par le bromure de butyle dans le sulfolane. Les auteurs remarquent dans les trois cas une diminution de la constante de vitesse après un certain taux de quaternisation :

<p><u>polymère quaternisé :</u></p>  <p>A</p>	<p><u>polymère quaternisé :</u></p>  <p>B</p>	<p><u>polymère quaternisé :</u></p>  <p>C</p>
		
<p>taux de conversion à la rupture de la plage de linéarité :</p> <p>0.04-0.05</p>	<p>taux de conversion à la rupture de la plage de linéarité :</p> <p>0.50</p>	<p>taux de conversion à la rupture de la plage de linéarité :</p> <p>0.30-0.35</p>

Lors de la quaternisation, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta, qui lui-même suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho.

↳ Plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante.

De plus, comme pour les petites molécules modèles, on a : $k_{0B} \gg k_{0C} \gg k_{0A}$

B. Influence de la taille de l'agent alkylant.

Boucher et coll. [3, 4] ont étudié la quaternisation de la poly4-vinylpyridine par les bromures d'éthyle, de N-propyle, N-butyle, N-hexyle et de benzyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion maximaux d'environ 95%. En observant les courbes $f(t) = F(T)$, les chercheurs ont remarqué qu'elles pouvaient être découpées en trois parties qui correspondent à trois constantes de vitesse différentes k_0 , k_1 et k_2 (cf fig. 2).

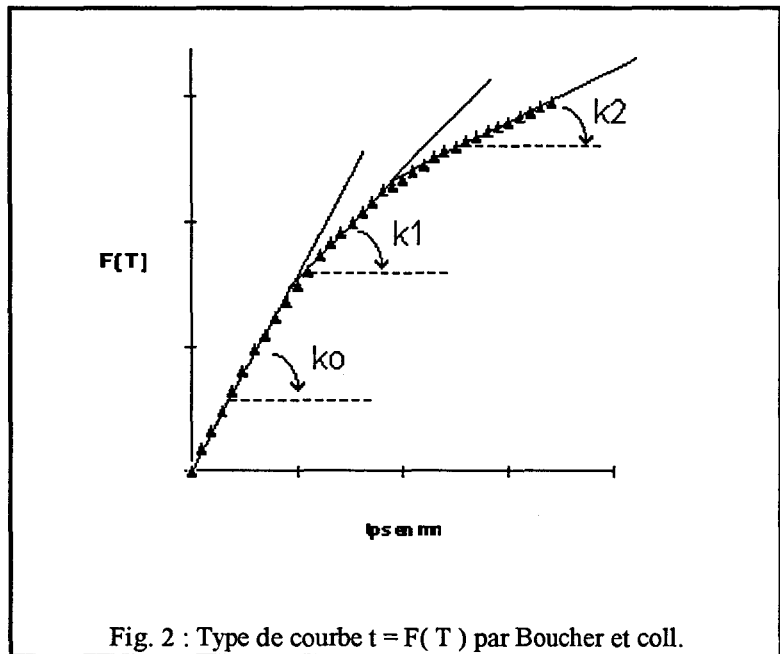


Fig. 2 : Type de courbe $t = F(T)$ par Boucher et coll.

Ils posent alors $K = \frac{k_1}{k_0}$ et $L = \frac{k_2}{k_0}$

On a : $k = A_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ où A_0 est le facteur pré-exponentiel et E_0 l'énergie d'activation de la réaction.

Ils ont obtenu les résultats suivants :

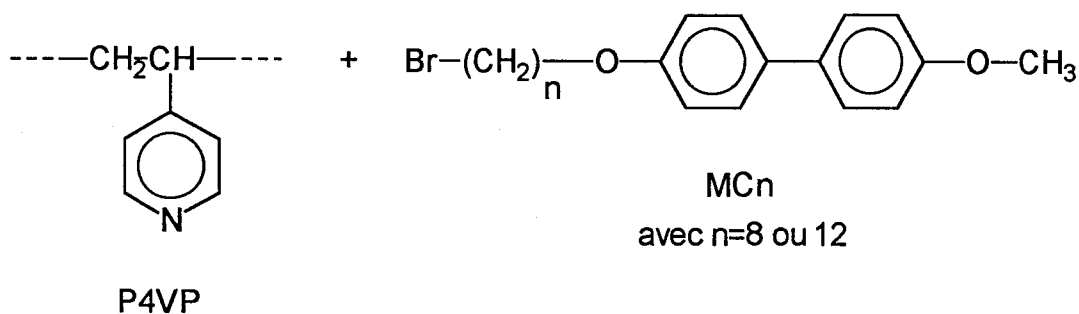
agent alkylant	$10^5 k_0$ en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	K	L	$10^{-7} A_0$ en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	E_0 en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T° en $^\circ\text{K}$
bromure d'éthyle	17.69	0.95	0.54	3.25	68.8 ± 3.3	319.15
bromure de N-propyle	6.54	0.80	0.37	0.45	66.2 ± 4.3	319.15
bromure de N-butyle	5.74	0.70	0.31	0.34	65.8 ± 4.0	319.15
bromure de N-hexyle	6.98	0.55	0.27	0.44	66.0 ± 3.5	319.15
bromure de benzyle	1667.0	0.75	0.34	0.67	52.6 ± 4.9	319.15

Observations :

⇒ Les constantes de vitesse initiales correspondant à la quaternisation par les bromures de propyle, butyle et hexyle sont quasi-identiques entre elles, mais beaucoup plus faibles que les constantes correspondant à la quaternisation par les bromures d'éthyle ou de benzyle.

⇒ Plus le bromure d'alkyle est long, plus les valeurs de K et L sont faibles, donc plus la chute de la constante de vitesse est marquée.

Navarro-Rodriguez, Frère et Gramain [5] ont également étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant lors de la quaternisation de poly4-vinylpyridine (P4VP) par les bromures de ω -(4'-methoxy-4-biphenyloxy)alkyle (MCn) dans le sulfolane :



Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe pas ou peu sur la réactivité, les valeurs de k_0 étant pratiquement identiques :

$$\text{MC } 8 \rightarrow k_0 = 19 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 340^\circ\text{K.}$$

$$\text{MC } 12 \rightarrow k_0 = 18 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 340^\circ\text{K.}$$

Par contre, ils ont observé un plafonnement de la réaction à des taux beaucoup plus faibles que ceux observés dans d'autres cas, et ces taux varient avec la température : 30% de groupes pyridine sont inaccessibles à 60°C, 23% à 82.5°C et 4% à 90°C.

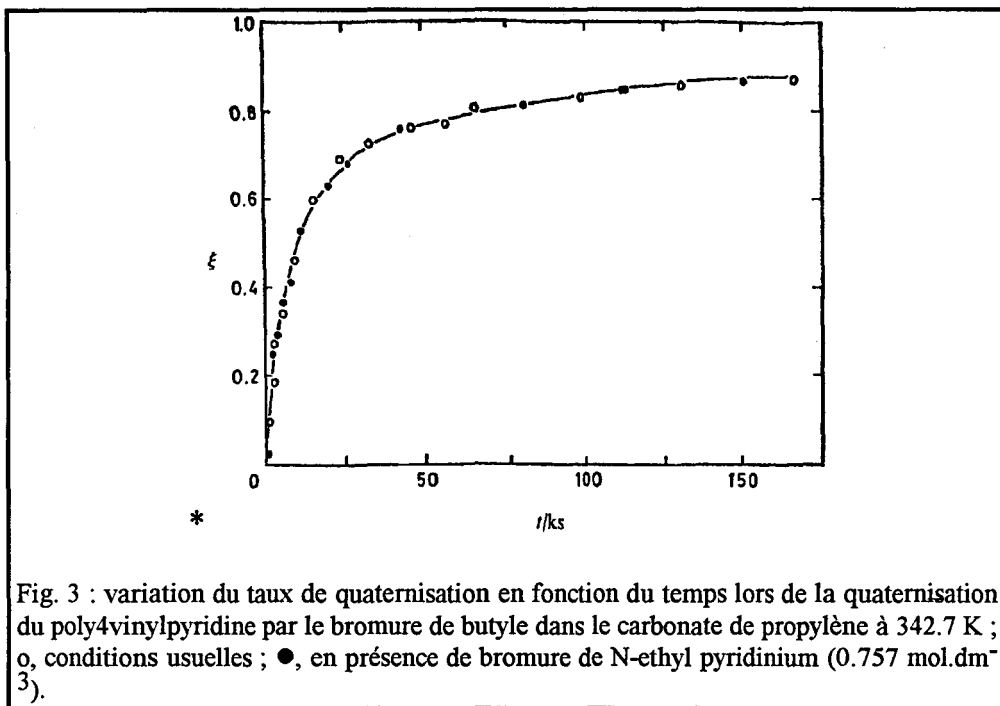
Afin de savoir si cette limitation de la réaction est due à des encombrements stériques, des copolymères quaternisés par le MC12 à des taux variables ont été post-quaternisés par du bromure de butyle qui est un agent alkylant beaucoup plus petit. Les auteurs ont alors remarqué des taux finaux de quaternisation bien inférieurs à 100%. De plus, plus le taux de quaternisation par MC12 est élevé, plus le taux de quaternisation par le bromure de butyle est faible :

MC12 T_O en %	$[P4VP]_0$ en mol.dm ⁻³	C4 T_1 en %	MC12 + C4 $T_O + T_1$ en %
21.9	0.465	40.5	62.4
31.1	0.349	36.0	67.1
54.7	0.186	27.9	82.6

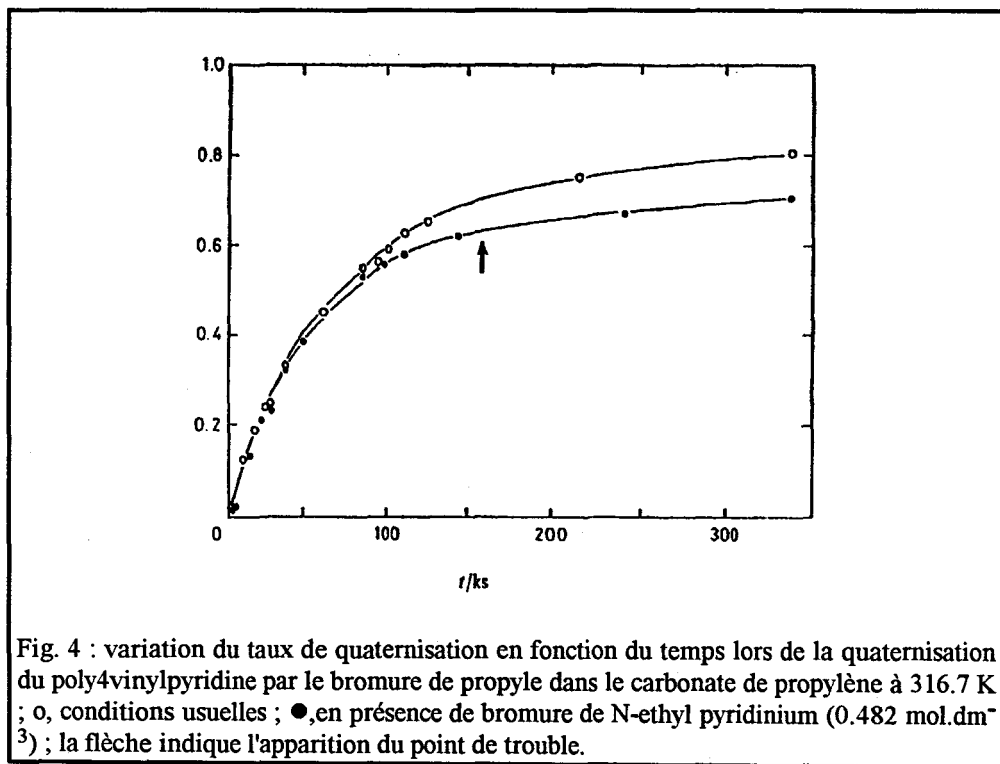
Ils attribuent ce phénomène à la difficulté d'approche des molécules de bromure de butyle, celles-ci étant gênées par les gros groupes déjà greffés.

C. Influence de la conformation du polymère dans le milieu réactionnel.

Navarro-Rodriguez, Frère et Gramain [6, 7] ont remarqué au cours des réactions de quaternisation la formation d'agrégats qui, dans leur cas, ne semblent jouer aucun rôle dans la limitation du taux de conversion. Boucher, Ezatollah-Babadi et Mollett ont étudié ce comportement plus en détail [8] en observant l'influence de l'ajout d'un sel au milieu réactionnel, lors de la quaternisation de poly4VP par le bromure de propyle ou de butyle. Lorsque la réaction a lieu dans le sulfolane, ils n'observent aucune différence de réactivité lors d'ajout de sel :



Par contre, lorsque la réaction de quaternisation par le bromure de propyle a lieu dans le carbonate de propylène, le milieu se trouble en cours de réaction et la chute de la constante de vitesse est plus importante en présence de sel. La cinétique de quaternisation par le bromure de butyle dans le même solvant reste inchangée en présence de sel :

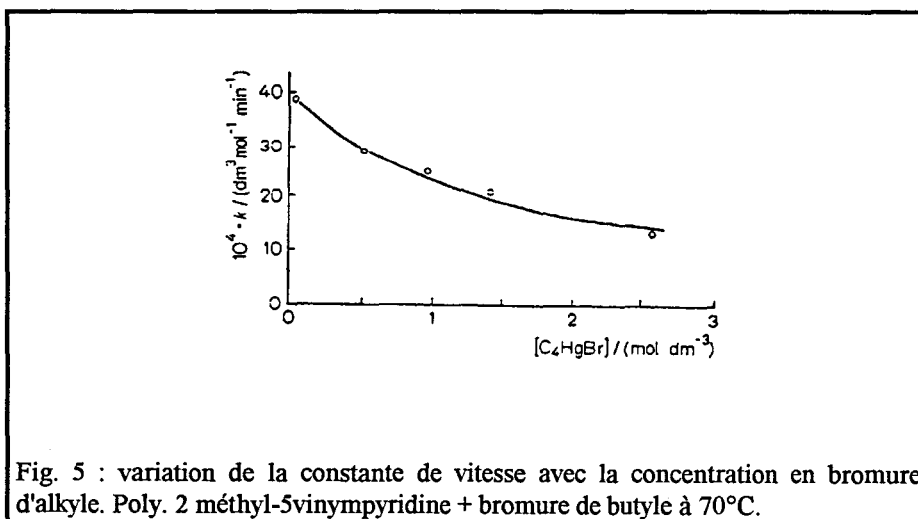


Pourtant, dans les deux cas, la formation de microdomaines est observée, la viscosité du milieu réactionnel chute après un certain taux de conversion. Les agrégats formés en cours de réaction n'influeraient donc pas sur la cinétique de quaternisation. Les différences observées dans le cas de la quaternisation du poly4VP par le bromure de propyle en présence de sel sont attribuées à des effets de solvation.

D. Influence du rapport a/b.

Coleman et Fuoss [1] furent parmi les premiers à découvrir que le rapport agent alkylant/base (a/b) joue un rôle important. Lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine par le bromure de butyle dans le sulfolane, ils ont remarqué que plus la teneur en agent alkylant est faible, plus la linéarité persiste. Ainsi, pour $\bar{a}/b = 1/10$, la représentation de $F(T) = t$ reste linéaire jusqu'à plus de 50% de conversion.

Morcellet et Loucheux [2] ont remarqué une influence du rapport a/b sur la constante de vitesse initiale. La figure suivante représente la variation de k_0 en fonction de la teneur en bromure de butyle lors de la quaternisation de polyvinylpyridine dans le sulfolane :

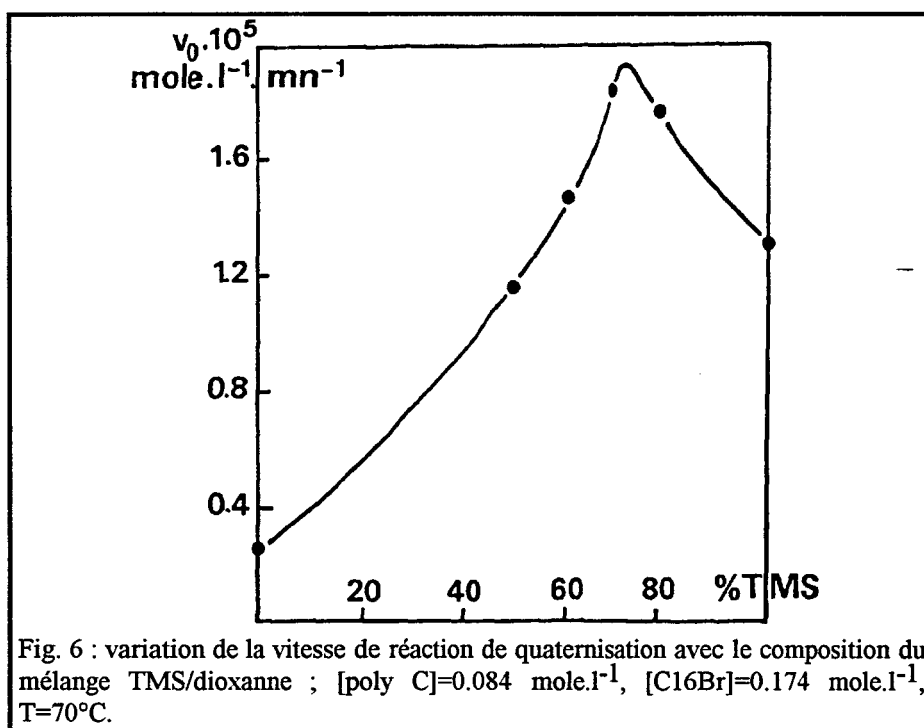


Dans ce cas, plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse initiale est faible.

Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle, butyle et benzyle, Boucher, Groves, Mollett et Fletcher [4] n'ont pas remarqué de variation significative de k_0 lors de la modification du rapport a/b. Il n'en est pas de même pour la quaternisation par le bromure d'hexyle, où, en passant d'un rapport a/b de 1 à 3.5, la constante de vitesse initiale chute de 10%.

E. Influence du solvant.

Ghesquière, Cazé et Loucheux [9] ont étudié la cinétique de quaternisation du poly(2-méthyl, 5-vinylpyridine) par le bromure d'hexadécyle dans des mélanges dioxanne-sulfolane. La variation de la vitesse initiale en fonction de la teneur en sulfolane (TMS) est représentée sur la figure suivante :



L'augmentation de la vitesse dans la première partie de la courbe est associée à une augmentation de la constante diélectrique du milieu réactionnel. Puis, à partir de 75% de TMS, la diminution de k_0 est attribuée à une démixtion du système, le bromure d'hexyle étant peu soluble dans le TMS.

3. Quaternisation du polyMADAME : résultats bibliographiques.

La cinétique de quaternisation du polyMADAME n'a été étudiée que par deux équipes de recherche :

- ▷ Une équipe a étudié la cinétique de quaternisation du polyMADAME par des iodures de méthyle, éthyle, butyle et heptyle dans un milieu eau-éthanol avec des teneurs en eau variables [10, 11, 12].
- ▷ D'autres chercheurs ont étudié l'influence de divers solvants organiques sur la cinétique de quaternisation du polyMADAME par les chlorures d'allyle et de benzyle [13, 14].

Nous allons passer en revue dans cette partie les travaux de ces deux équipes.

A. Etudes dans un milieu eau-ethanol.

Les paramètres mis en jeu lors de cette étude sont :

- la teneur en eau dans le milieu réactionnel
- la tacticité du polymère
- la longueur de la chaîne alkyle
- le rapport a/b
- la comparaison des résultats avec ceux obtenus lors de l'étude d'une petite molécule modèle.

1. Influence de la teneur en eau dans le milieu réactionnel.

Lors de la quaternisation du polyMADAME, Pradny Sevcik et Vicek [10] ont remarqué que :

- ⇒ quel que soit l'agent alkylant utilisé, plus la teneur en eau est élevée, plus la constante de vitesse initiale de la réaction est forte.
- ⇒ pour des teneurs en eau inférieures à 43% (en pds), la constante de vitesse augmente en cours de réaction. Pour une teneur égale à 43%, la cinétique obtenue est d'ordre 2 jusqu'à conversion totale. Enfin, pour des teneurs en eau supérieures à 43%, la constante de vitesse diminue en cours de réaction :

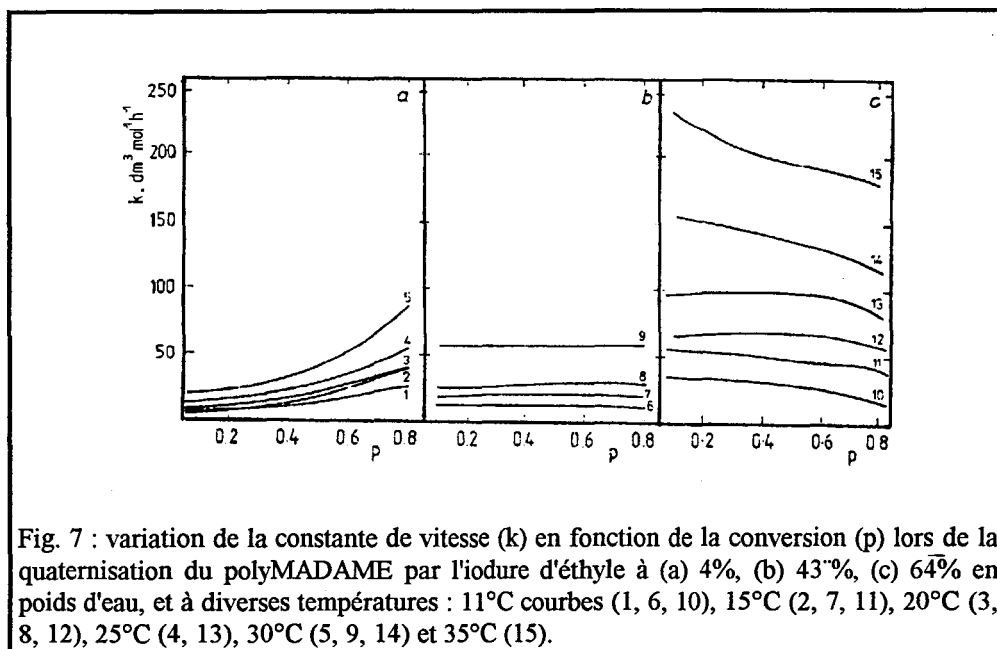


Fig. 7 : variation de la constante de vitesse (k) en fonction de la conversion (p) lors de la quaternisation du polyMADAME par l'iodure d'éthyle à (a) 4%, (b) 43%, (c) 64% en poids d'eau, et à diverses températures : 11°C courbes (1, 6, 10), 15°C (2, 7, 11), 20°C (3, 8, 12), 25°C (4, 13), 30°C (5, 9, 14) et 35°C (15).

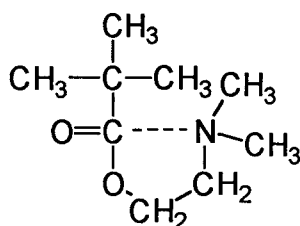
2. Influence de la tacticité du polymère.

Pour toutes les teneurs en eau testées dans le milieu réactionnel, le polyMADAME isotactique est plus réactif que le polymère atactique ou syndiotactique. Le tableau suivant rassemble une partie des résultats obtenus lors de la quaternisation du polyMADAME par l'iodure de méthyle à 11°C [10] :

Isotactique		Syndiotactique		Atactique	
H_2O %	$10^3 K_0$	H_2O %	$10^3 K_0$	H_2O %	$10^3 K_0$
en poids	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	en poids	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	en poids	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
0.7	1.15	1.0	0.80	1.0	0.96
29.9	3.25	18.3	1.26	21.5	1.52
43.0	5.51	43.0	2.80	43.0	3.81
55.0	11.0	55.0	5.60	57.5	7.57
70.1	24.3	70.0	15.5	70.1	12.6

3. Comparaison avec la cinétique de quaternisation d'une molécule modèle.

Les mêmes chercheurs ont étudié également la cinétique de quaternisation par le iodure de méthyle d'une petite molécule modèle du MADAME, le 2, diméthylaminoéthyl pivalate (DAMEP) :



Quelles que soient les conditions opératoires mises en place, la cinétique de la réaction de quaternisation du DAMEP reste linéaire jusqu'à 100% de conversion. La constante de vitesse initiale de la réaction est inférieure à la constante de vitesse initiale de la quaternisation du polyMADAME, qu'il soit iso ou atactique [11] :

H ₂ O % en poids	PolyMADAME				DAMEP	
	Atactique		Isotactique		T en °C	10 ³ Ko dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
	T en °C	10 ³ Ko dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	T en °C	10 ³ Ko dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹		
4.0	30.1	4.41	30	7.47	32.1	2.02
43.2	30	15.5	30	20.17	32.1	6.90
63.6	30	39.5	26	61.40	30.8	10.65

4. Influence de la longueur de la chaîne alkyle.

Lors de la quaternisation du polyMADAME par des iodures d'éthyle, de butyle et d'heptyle, Pradny et Sevcik [12] ont remarqué que plus la chaîne alkyle est longue, plus la constante de vitesse initiale est faible :

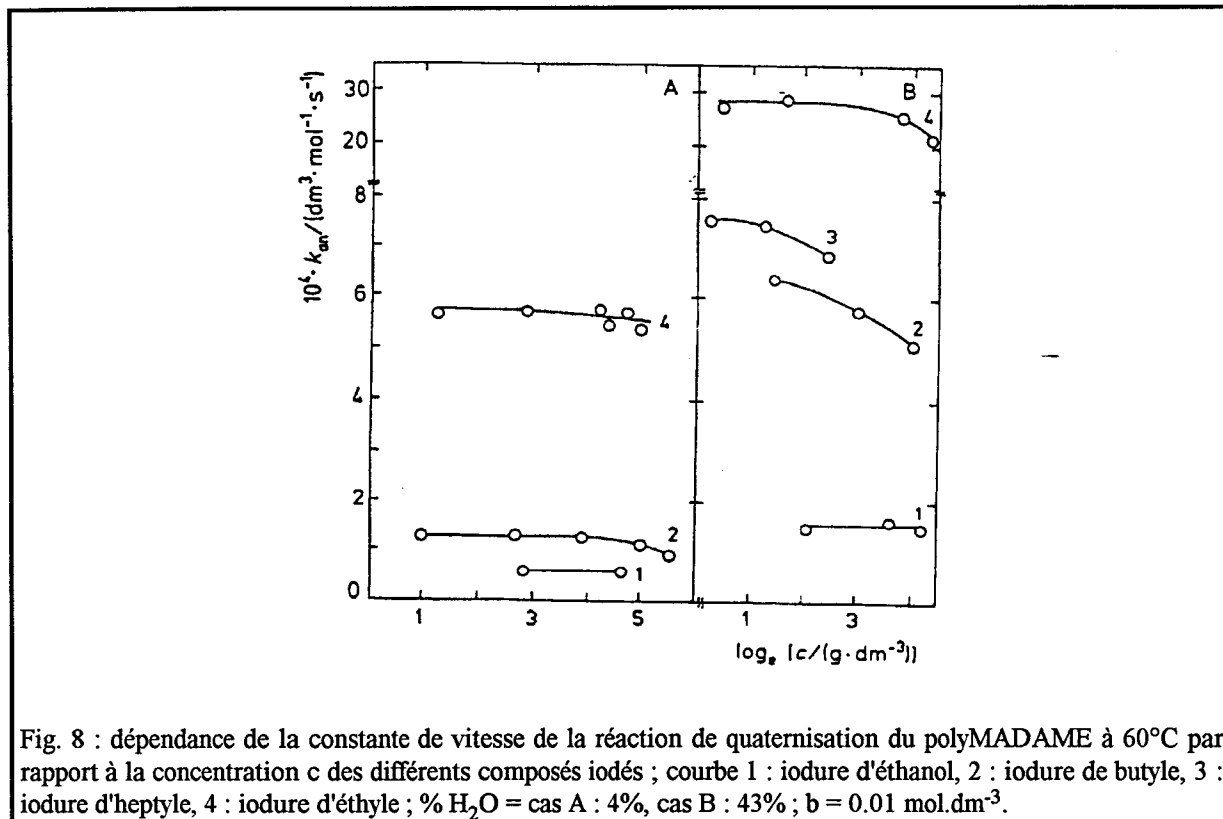
agent alkylant	10 ⁴ Ko en dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
iodure d'éthyle	28.57
iodure de butyle	7.43
iodure d'heptyle	6.29

5. Influence du rapport a/b.

Mis à part la quaternisation par l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthanol, la constante de vitesse initiale de la réaction de quaternisation du polyMADAME dépend du rapport a/b. On peut remarquer sur la figure 8 que pour des faibles teneurs en eau dans le milieu eau-éthanol, la variation de la constante de vitesse initiale chute

légèrement lorsque la concentration en agent alkylant est augmentée. Par contre, pour des teneurs en eau de l'ordre de 43% (en poids), cette chute est plus marquée.

Il n'est pas possible d'utiliser des teneurs en eau plus importantes car les iodures d'alkyles ne seraient plus miscibles au milieu réactionnel.



Ces comportements sont expliqués par l'absorption sélective de l'eau au niveau des parties hydrophiles des macromolécules, c'est à dire au niveau des sites réactifs (les groupes amine). En raisonnant sur un mélange eau-éthanol à 43% en poids en eau, on peut dire que dans l'environnement des sites actifs, la teneur effective en eau est supérieure à 43%. Etant donné la faible solubilité des agents alkylants en milieu aqueux, leur concentration au niveau de ces sites sera plus faible que la concentration analytique déterminée expérimentalement (a_{an}). Moins l'iodure d'alkyle sera soluble, plus l'écart entre la concentration analytique (a_{an}) et la concentration locale effective aux alentours des sites réactifs (a_{ef}) sera important. Ainsi, la différence pour l'iodure de butyle devrait être beaucoup plus importante que celle pour l'iodure d'éthyle. De plus, cette différence entre a_{ef} et a_{an} sera d'autant plus importante que la concentration en agent alkylant sera élevée.

Cette notion d'écart entre les concentrations analytique et effective est primordiale car la concentration analytique est utilisée dans le calcul de la constante de vitesse. On a :

$$-\frac{db}{dt} = k_{ef} \cdot a_{ef} \cdot b$$

ou

$$-\frac{db}{dt} = k_{an} \cdot a_{an} \cdot b$$

où b est la concentration en groupe amine au temps t k_{ef} est la constante de vitesse locale (effective) k_{an} est la constante de vitesse calculée d'après la concentration analytique en iodure d'alkyle.

On en déduit :

$$\frac{k_{ef}}{k_{an}} = \frac{a_{an}}{a_{ef}}$$

Ainsi, pour $a_{an} > a_{ef}$, on a $k_{an} < k_{ef}$.

↪ *La constante de vitesse calculée à l'aide de la concentration analytique en agent alkylant est plus faible que la constante de vitesse réelle k_{ef} et ce, plus la concentration en agent alkylant est élevée.*

B. Etudes cinétiques en milieu organique.

Dragan, Petrariu et Dima ont étudié la cinétique de quaternisation du poly(N,N diméthylaminopropylacrylamide) (P_1), du polyMADAME (P_2) et d'une petite molécule (M) représentant deux unités du polymère P_1 côte à côte [13]. Le rapport a/b est fixé à 2 dans le cas des quaternisations par le chlorure de benzyle et à 5 dans le cas des quaternisations par le chlorure d'allyle. La cinétique de quaternisation est indépendante des concentrations en réactifs. Les solvants utilisés sont le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylacétamide (DMA). Les observations sont les suivantes :

⇒ Lorsque les quaternisations ont lieu dans le *DMSO*, la cinétique de la réaction suit l'ordre 2 jusqu'en fin de conversion quels que soient le polymère ou l'agent alkylant utilisé. Dans le *DMF*, deux constantes de vitesse k_0 et k_1 peuvent être tirées de la représentation $t=F(T)$ lors de la quaternisation de P_1 (avec $k_1 > k_0$). On obtient trois constantes de vitesses k_0 , k_1 et k_2 lors de la quaternisation du polyMADAME (avec $k_2 > k_1 > k_0$). Dans le *DMA*, la quaternisation de P_1 par le chlorure de benzyle donne également 3 constantes de vitesse k_0 , k_1 et k_2 (avec $k_2 > k_1 > k_0$).

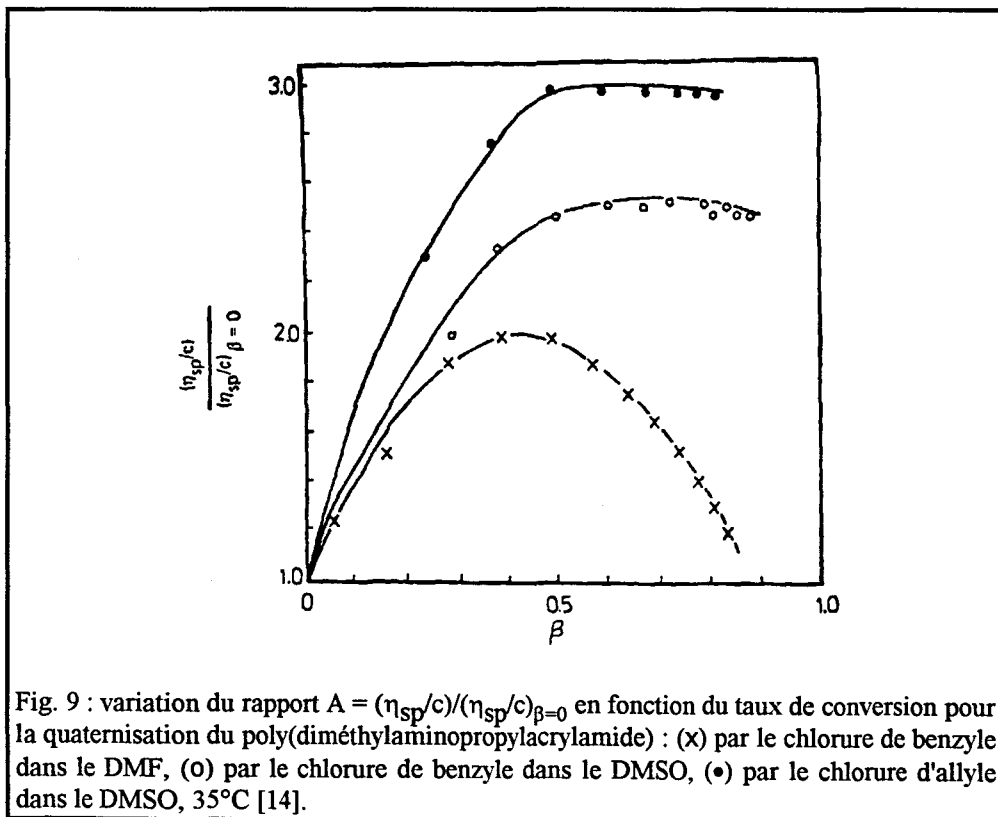
⇒ En comparant les cinétiques de quaternisation de P₁ par le chlorure de benzyle dans les trois solvants différents, on note que l'ordre de grandeur des constantes de vitesse initiales ne suit pas la polarité du milieu. En effet, on a :

$$k_{DMA} < k_{DMF} \approx 2k_{DMA} < k_{DMSO} \approx 6.8k_{DMA}$$

or les constantes diélectriques des solvants sont 36.7 pour le DMF, 37.8 pour le DMA et 48 pour le DMSO.

Remarque : Dans des conditions analogues, nous avons obtenu, dans le DMF, des résultats identiques que nous avons interprétés en terme de réactions parasites, cette interprétation étant justifiée par le fait que nous obtenions des taux de conversions supérieurs à 100% (voir chapitre 1).

⇒ Lorsque les quaternisations ont lieu dans le *DMF* ou le *DMA*, les auteurs constatent que le milieu réactionnel se trouble peu à peu en cours de réaction jusqu'à devenir opaque. Les multiples constantes de vitesse obtenues dans ces solvants seraient en fait dues à ces changements de la solubilité du polymère. Afin d'étudier plus précisément les interactions polymère-solvant, une étude de la conformation des polymères en fonction du taux de conversion à été effectuée par viscosimétrie [14](cf fig. 9).



Dans le DMF comme dans le DMSO, on constate une augmentation de la viscosité du milieu en début de réaction, puis dans le DMSO on atteint un palier, alors que dans le DMF la viscosité chute. On peut en déduire que le DMF est un mauvais solvant pour la réaction de quaternisation car il engendre une mauvaise solvation et une contraction des macromolécules à partir de 50% de conversion.

4. Quaternisation de copolymères VP-MADAME : résultats expérimentaux.

Toutes nos études cinétiques sont effectuées à 70°C dans le sulfolane, ayant constaté des réactions parasites lors d'utilisation d'autres solvants. Le polyMADAME n'étant pas soluble dans ce solvant, nous avons été contraint d'utiliser des copolymères VP-MADAME, les unités vinylpyrrolidone amènent ainsi une meilleure solvation du copolymère dans le milieu réactionnel. Dans tous les cas, on observe, après un taux de quaternisation variable, une décélération de la vitesse de réaction.

Les paramètres mis en jeux sont :

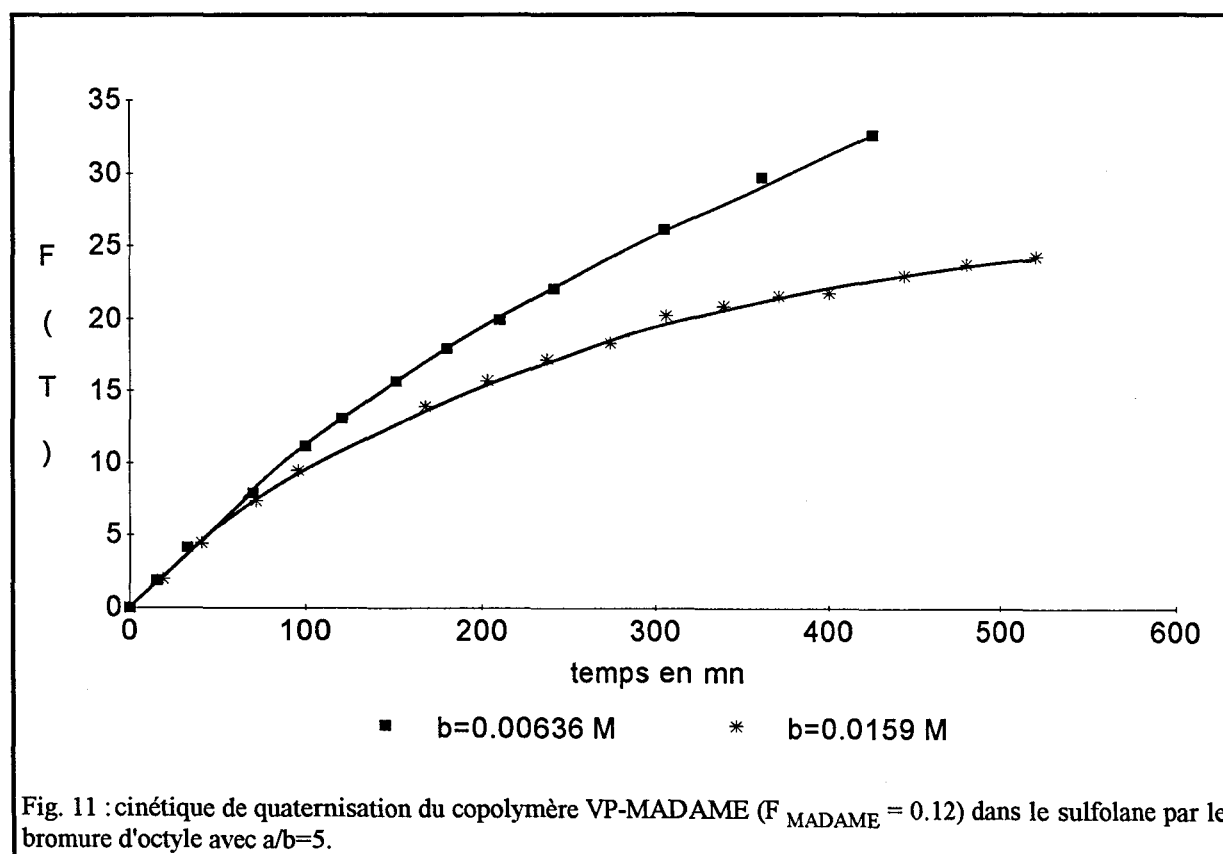
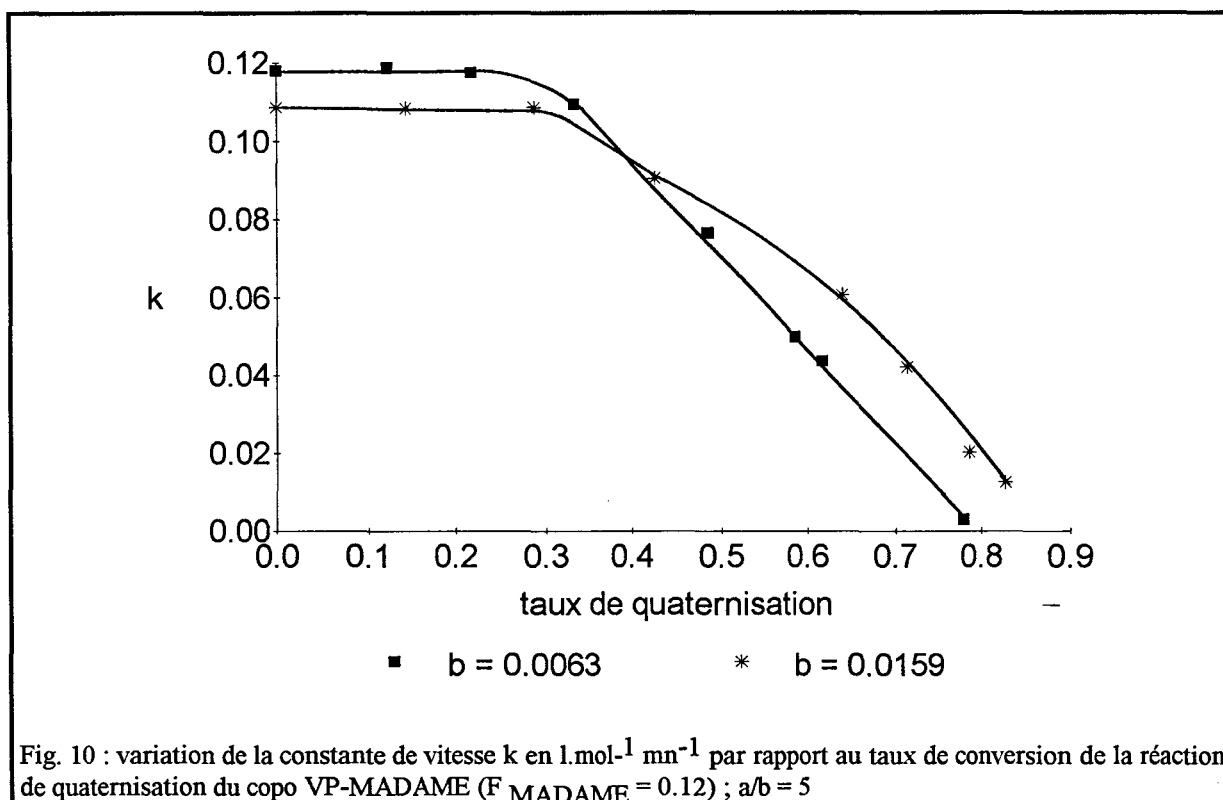
- ▷ la concentration en réactifs
- ▷ la variation du rapport a/b
- ▷ la variation de la fraction en MADAME dans le copolymère
- ▷ la réactivité du polymère par rapport à celle d'une petite molécule modèle.

A. Influence de la concentration en réactif.

On quaternise un copolymère VP-MADAME à 12% (en mol.) de MADAME par du bromure d'octyle. Le rapport initial a/b est fixé à 5 mais les concentrations des espèces réactionnelles sont variables. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

$a \times 10^2 \text{ mol.l}^{-1}$	$b \times 10^2 \text{ mol.l}^{-1}$	a/b	déviaton	T max.	k_0 en $\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
7.95	1.59	5	36%	86%	0.1087
3.18	0.636	5	33%	78%	0.118

On ne constate pas de modification sensible de la constante de vitesse initiale ou de la plage de linéarité lors de la dilution du milieu réactionnel (cf fig 11). Si on représente la variation de la constante de vitesse en fonction du taux de conversion, on note peu de différence entre les deux cas (cf fig. 10).



☞ La dilution du milieu réactionnel ne modifie pas la cinétique de quaternisation si l'on garde le même rapport a/b .

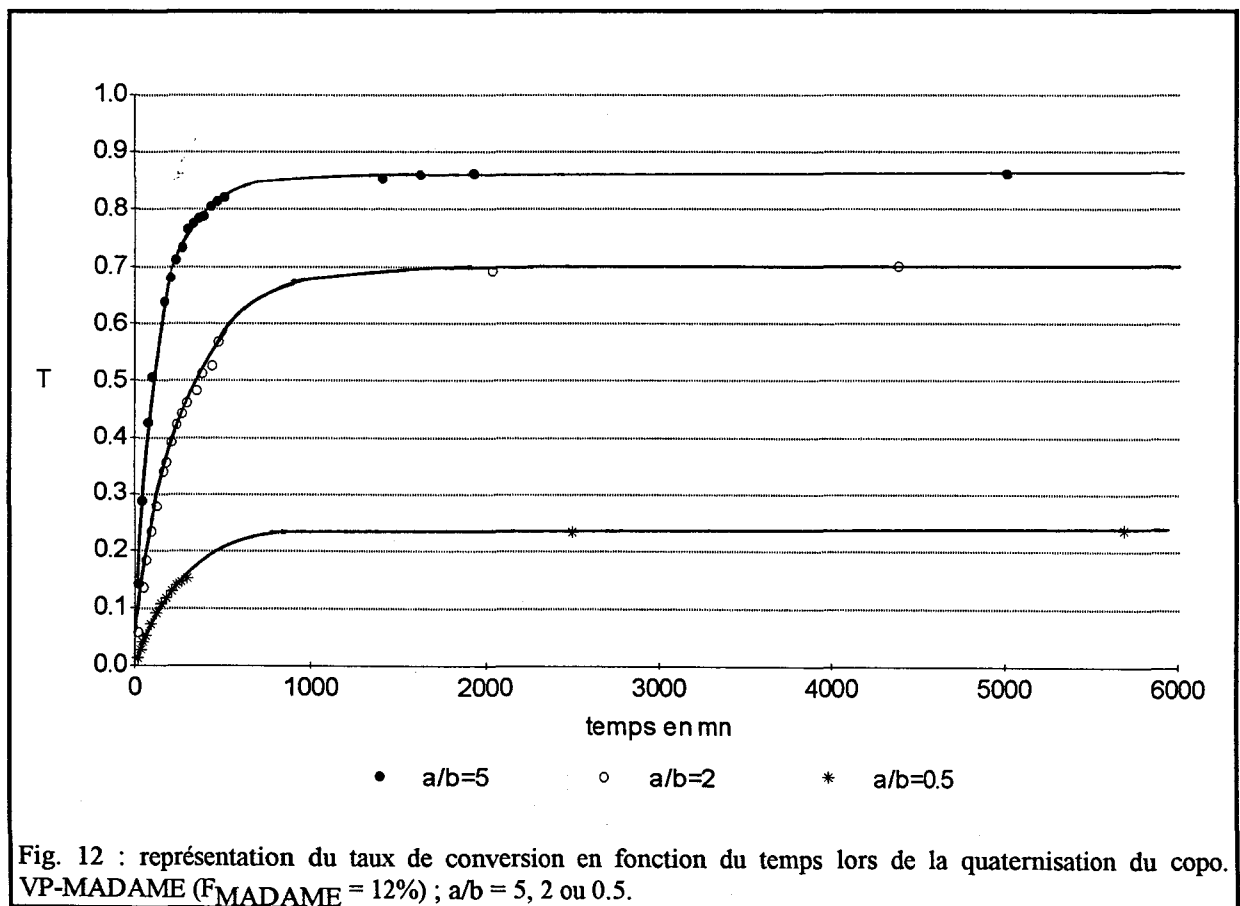
B. Influence de la variation du rapport a/b.

Lors d'une série d'études sur le copolymère VP-MADAME à 12% en MADAME, la concentration initiale en fonction basique est maintenue constante, et on fait varier la concentration initiale en agent alkylant afin d'ajuster le rapport a/b à 5, 2 ou 0.5. Les observations sont les suivantes :

⇒ La variation du rapport a/b ne semble pas influencer sur la constante de vitesse initiale :

$a \times 10^2$ en mol.l ⁻¹	$b \times 10^2$ en mol.l ⁻¹	a/b	k_0 en l.mol ⁻¹ .mn ⁻¹
0.795	1.59	0.5	0.1095
3.18	1.59	2	0.1111
7.95	1.59	5	0.1087

⇒ Plus la teneur initiale en bromure d'octyle est forte, plus le taux maximal de conversion est élevé :



⇒ La plage de linéarité augmente également avec la teneur en agent alkylant puisque nous observons une déviation par rapport au second ordre à

9% de conversion pour $a/b = 0.5$

20% de conversion pour $a/b = 2$

36% de conversion pour $a/b = 5$

Remarque : Nous avons une évolution contraire à celle observée par Coleman et Fuoss lors de la quaternisation de polyvinylpyridine par des bromures d'alkyles.

C. Variation de la fraction en MADAME dans le copolymère.

Nous avons quaternisé des copolymères VP-MADAME dont la teneur en MADAME est égale à 12, 64 et 89%. Les concentrations initiales en agent alkylant et en unités MADAME sont gardées constantes, le rapport a/b est fixé à 5.

On remarque que, plus la teneur en MADAME dans le copolymère est élevée, plus la constante de vitesse initiale est faible :

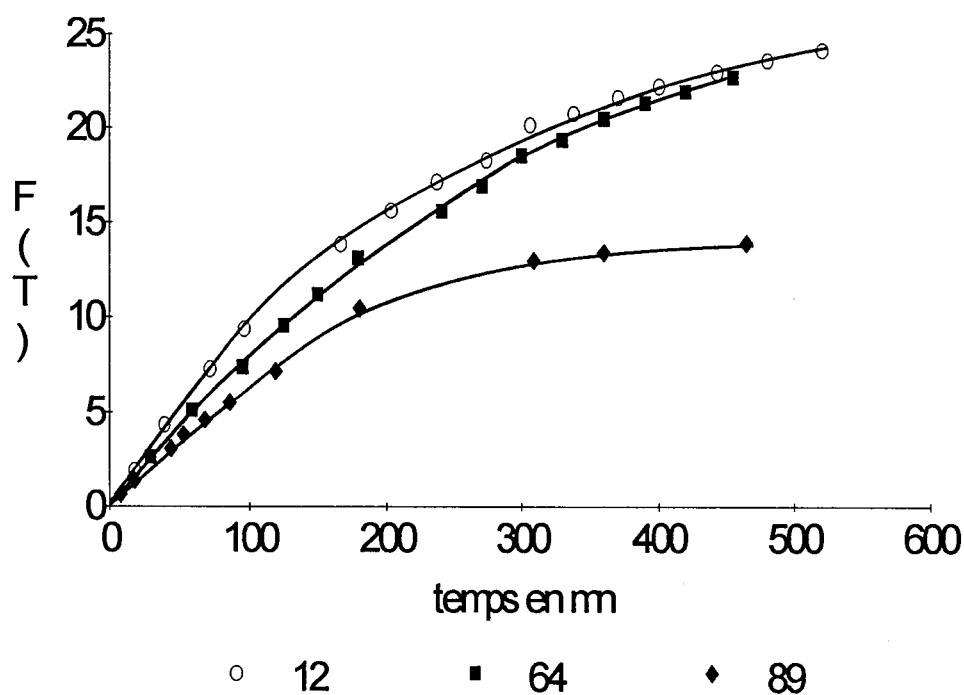


Fig. 13 : représentation de la relation $F(T)=t$ pour la quaternisation de copolymères VP-MADAME dont la fraction en MADAME dans le copolymère est 12%, 64% ou 89%.

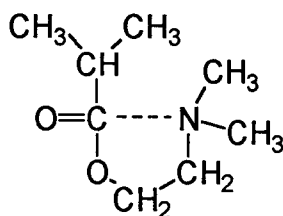
Aux erreurs d'expérience près, on ne remarque pas d'influence sur la plage de linéarité, la déviation de la cinétique par rapport à une cinétique du second ordre a toujours lieu vers 45% de conversion :

F_{MADAME}	$a \times 10^2$ en mol.l ⁻¹	$b \times 10^2$ en mol.l ⁻¹	a/b	déviaton	T max.	k_0 en l.mol ⁻¹ .mn ⁻¹
12%	7.95	1.59	5	36%	86%	0.1087
64%	7.95	1.59	5	43%	88%	0.0858
89%	7.95	1.59	5	49%	78%	0.0602

Le taux de conversion maximal ne dépend pas non plus de la teneur en vinylpyrrolidone dans le copolymère.

D. Cinétique de quaternisation de l'isobutyrate de N,N diméthylaminoéthyle.

Afin d'étudier l'influence des groupements voisins lors de la quaternisation des unités MADAME dans le copolymère, nous avons étudié la cinétique de quaternisation de l'isobutyrate de N,N diméthylaminoéthyle :



La synthèse et la caractérisation de cette molécule sont exposées en annexe à la fin de ce chapitre. Lors de la quaternisation de cette petite molécule par le bromure d'octyle dans le sulfolane, on obtient une réaction linéaire jusqu'à 100% de conversion. La constante de vitesse est de 0.0988 l.mol⁻¹.mn⁻¹ pour les valeurs de a et b suivantes :

$$* a = 7.95 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$* b = 1.59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

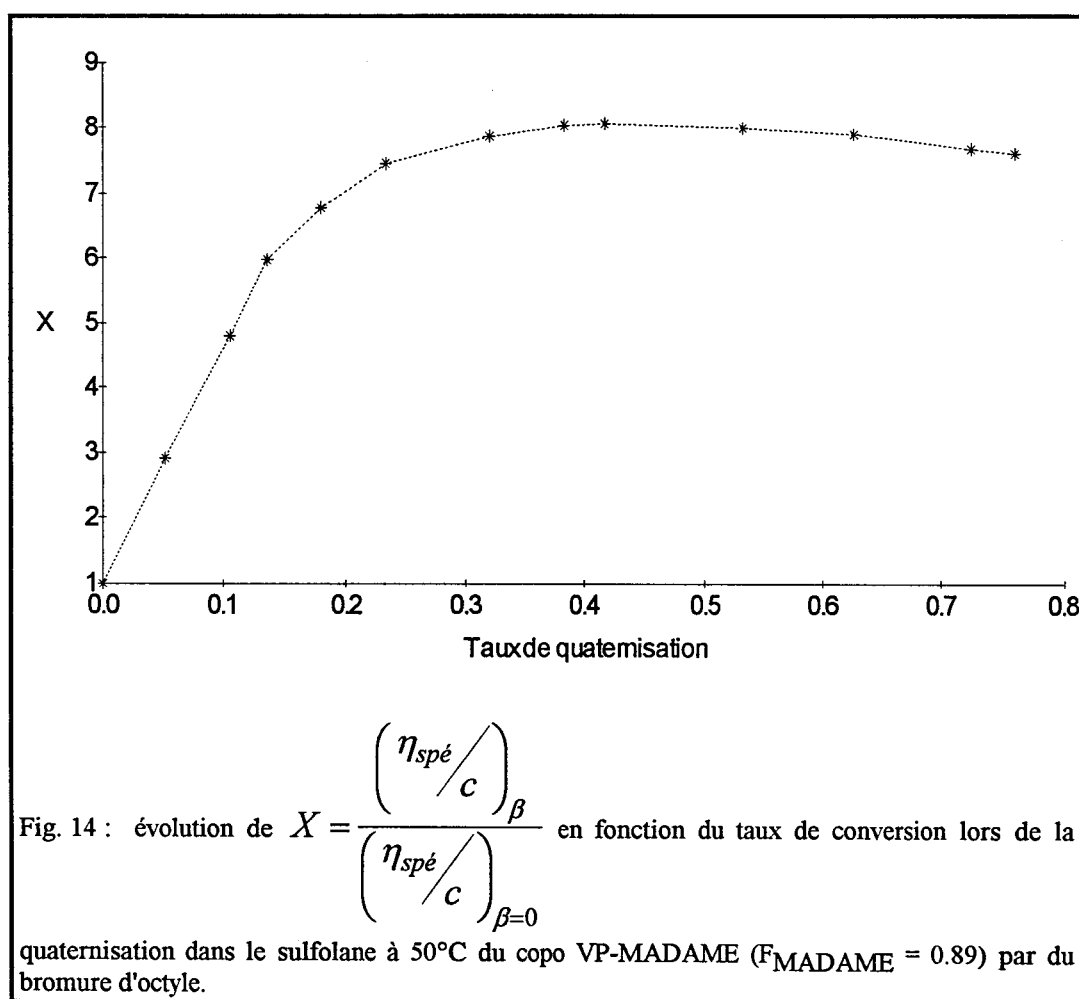
$$* a/b=5$$

Les concentrations choisies permettent la comparaison de ces résultats avec ceux de la cinétique de quaternisation des copolymères. On constate alors que la constante de vitesse de réaction de quaternisation de la petite molécule est supérieure à la constante de vitesse initiale correspondant à la quaternisation du copolymère de composition la plus proche de l'homopolymère ($F_{\text{MADAME}} = 89\%$). On peut remarquer

que Pradny, Sevcik et Vicek ont obtenu des résultats contraires (cf p.64), mais les résultats de Morcellet et coll. vont dans le même sens que les nôtres [2] (cf. p.54).

E. Etude de la conformation du polymère en cours de quaternisation.

Afin d'étudier la conformation des macromolécules lors de leur modification, nous avons effectué la quaternisation d'un copolymère VP-MADAME dans un viscosimètre capillaire à 50°C. Le copolymère choisi possède une forte teneur en unités MADAME ($F_{\text{MADAME}} = 89\%$) propice à la formation de microdomaines. L'évolution de la viscosité du milieu réactionnel en fonction de l'avancement de la réaction est représentée sur la figure suivante :



Entre 0 et 20% de conversion, on observe une augmentation de la viscosité due à l'apparition des charges et donc, une extension de la chaîne macromoléculaire. Puis on atteint une asymptote qui se prolonge jusqu'à la fin de la réaction. Il n'y a donc pas de formation d'agrégats en cours de réaction.

Conclusion.

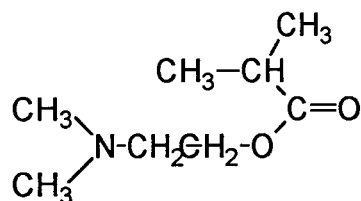
Après quelques rappels théoriques, nous avons donc observé dans ce chapitre les résultats obtenus lors d'études cinétiques de la quaternisation de polyvinylpyridine et de polyMADAME. Puis, nos résultats expérimentaux ont été exposés et comparés à ceux de la littérature.

On a pu remarquer que la variation de certains paramètres joue toujours dans le même sens, mais pour beaucoup d'autres, les variations sont contraires selon les cas. Le solvant semble jouer un grand rôle dans ces divergences.

Dans le prochain chapitre, tous ces résultats nous serviront de base lors de la discussion sur les différents effets qui gouvernent la cinétique des réactions de quaternisation.

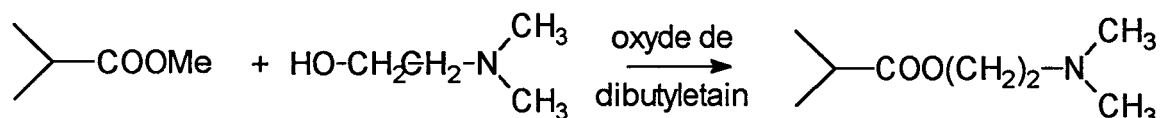
Annexe : Synthèse et quaternisation du diméthylaminoéthylisobutylate.

Lors de l'étude cinétique de la réaction de quaternisation, il est intéressant d'étudier une petite molécule semblable à une unité MADAME dans le polymère. C'est pourquoi nous avons synthétisé l'isobutyrate de diméthylaminoéthyle, ce composé n'étant pas commercialisé.



A. Synthèse de l'isobutyrate de diméthylaminoéthyle.

On effectue une transestérification de l'isobutyrate de méthyle (IBM) par le 2-diméthylaminoéthanol en présence d'oxyde de dibutylétain comme catalyseur :



Les réactifs sont utilisés dans les proportions suivantes :

$$[\text{isobutyrate de méthyle}]/[\text{2-diméthylaminoéthanol}] = 2.2$$

$$[\text{Oxyde de dibutylétain}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mole/mole de diméthylaminoéthanol.}$$

Dans un ballon en verre bicol surmonté d'une colonne à distiller du type Vigreux équipée d'une tête Claisen, d'un thermomètre et d'un ballon récepteur, on charge l'IBM, l'oxyde de dibutylétain et le 2-diméthylaminoéthanol. On porte le milieu à 100-120°C.

L'élimination du méthanol formé par distillation azéotrope avec l'excès d'IBM permet de déplacer l'équilibre de la réaction de transestérification. L'azéotrope IBM-MeOH titre 75% en poids de méthanol sous pression atmosphérique (T° ébullition = 64°C). L'avancement de la réaction peut être suivi par la mesure de l'indice de réfraction de l'azéotrope qui indique la quantité de méthanol formé (une courbe étalon $n = f(\text{IBM-MeOH})$ est obtenue en faisant varier la quantité en poids de méthanol).

B. Caractérisation.

La petite molécule modèle est caractérisée par R.M.N. du proton et par microanalyse élémentaire.

1. Etude par R.M.N. du ^1H .

Le spectre de résonance magnétique du proton est effectué dans le chloroforme.

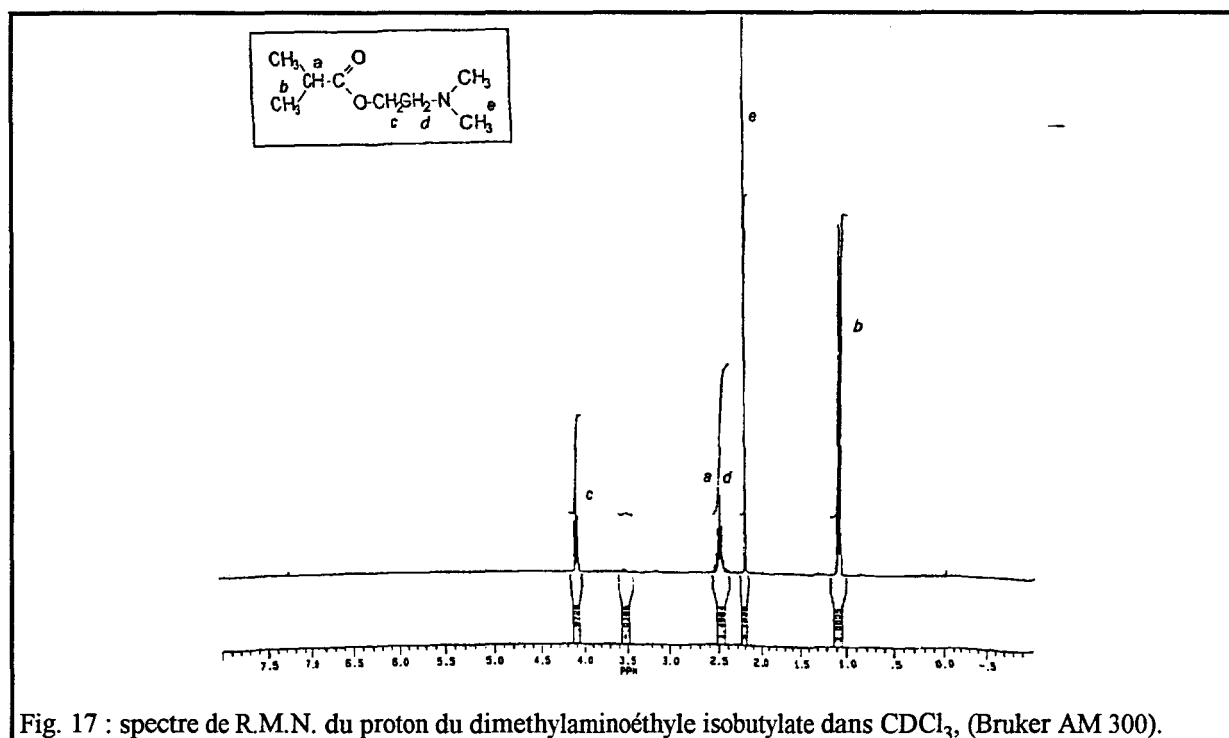


Fig. 17 : spectre de R.M.N. du proton du diméthylaminoéthyle isobutylate dans CDCl_3 , (Bruker AM 300).

2. Etude par microanalyse élémentaire.

La microanalyse élémentaire nous donne les résultats suivants :

	C%	H%	N%	O%	Total
% réels	55.91	10.97	8.95	21.04	96.93
% théorique	60.4	10.7	8.8	20.1	100

Cette synthèse nous permet donc d'obtenir des composés relativement purs.

ooOO Bibliographie OOoo

1. **COLEMAN B.D., FUOSS R.M.**
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5472-5476.
2. **MORCELLET J., LOUCHEUX C.**
Makromol. Chem., 1975, 176, 315-331.
3. **BOUCHER E. A., MOLLETT C.C.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1982, 78, 75-88.
4. **BOUCHER E.A., GROVES J.A., MOLLETT C.C., FLETCHER P.W.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1977, 73, 1629-1635.
5. **FRERE Y. GRAMAIN P.**
Macromol., 1992, 25, 3184-3189.
6. **NAVARRO-RODRIGUEZ D., FRERE Y., GRAMAIN P.**
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1992, 30, 2587-2594.
7. **DURAN R., STRAZIELLE C.**
Macromol., 1987, 20, 2853.
8. **BOUCHER E.A., KHOSRAVI-BABADI E., MOLLETT C.C.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1979, 75, 1728-1735.
9. **GHESQUIERE D., CAZE C., LOUCHEUX C.**
Polym. Bull., 1983, 10, 282-287.
10. **PRADNY M., SEVCIK S., VICEK P.**
Polym. Bull., 1984, 12, 337-342.
11. **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 1657-1663.
12. **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1986, 187, 2191-2198.
13. **DRAGAN S., PETRARIU I., DIMA M.**
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, 19, 2881-2894.
14. **CARPOV A., LUCA C., DRAGAN S., PETRARIU I.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1985, A22, 907-929.

CHAPITRE 3

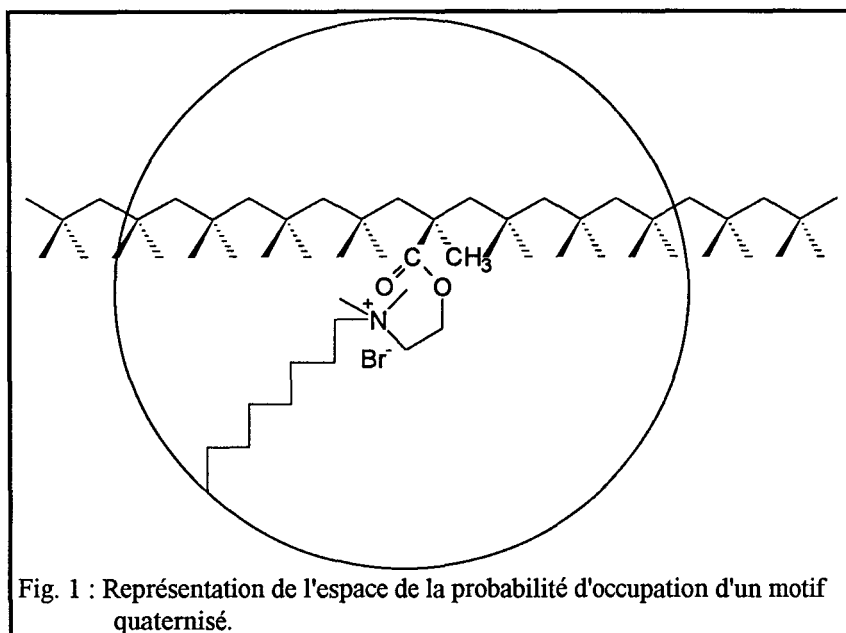
Etudes cinétiques
des réactions de
quaternisation des
polymères :
interprétation des
résultats.

Introduction.

Nous avons remarqué lors de l'analyse des résultats expérimentaux que la cinétique de quaternisation varie selon la nature du polymère, le solvant et les réactifs utilisés. Cependant, dans tous les cas, la réaction de quaternisation suit une cinétique du second ordre en début de réaction, puis une déviation par rapport à cet ordre est observée.

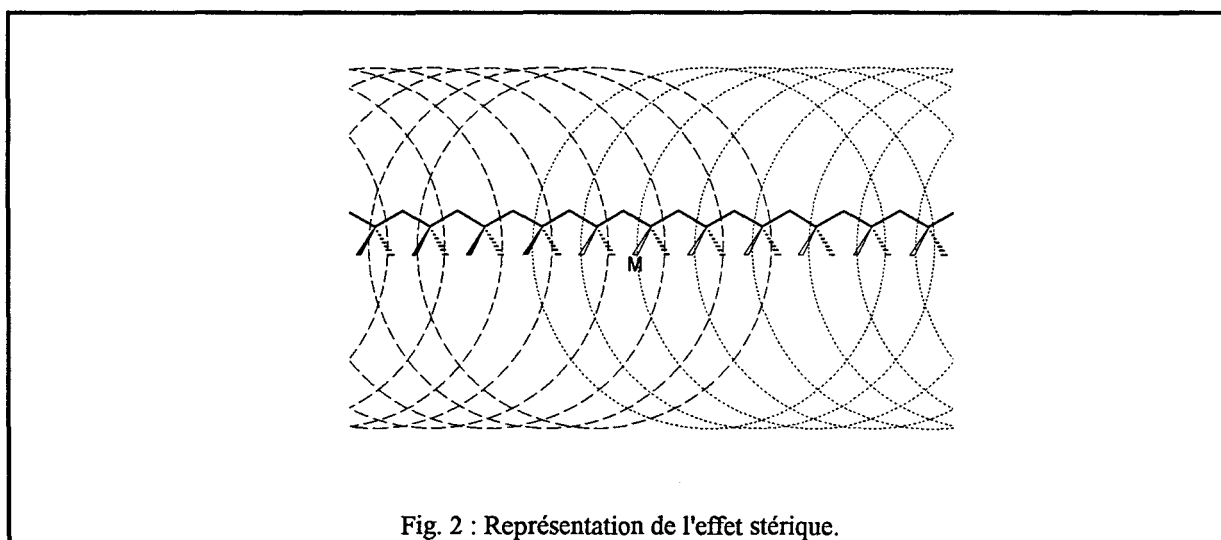
En 1955, Fuoss et coll. [1, 2] ont tout d'abord attribué ces faits à la formation de charges en cours de réaction. Puis Arends [3] et Alfrey-Lloyds [4] ont évoqué en 1963 des effets stériques probables. Tsuchida [5] et Platé [6] ont approfondi la thèse de Fuoss et en ont déduit dans les années 75 que la déviation de la cinétique est due à des effets électrostatiques. Plus tard, Boucher et Mollett [7] ont repris les théories mathématiques esquissées par Alfrey-Lloyd, en développant un modèle qui repose sur des effets stériques de courte distance. En 1985, Pradny, Dragan et coll. [8] ont plutôt mis l'accent sur les interactions polymère - solvant - agent alkylant lors de l'étude de la quaternisation du polyMADAME. Enfin en 1992, Gramain et Frère [9] ont développé un modèle mathématique basé, non plus sur un effet stérique local, mais global, dépendant de la conformation et du drainage des macromolécules.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans une première partie les différents effets susceptibles de modifier la cinétique de quaternisation et nous mesurerons leur ampleur dans notre cas. Puis, dans une seconde partie, nous passerons en revue les différents types de modélisation de la cinétique de quaternisation proposés dans la littérature, en essayant de les appliquer à nos résultats.



La probabilité de présence du motif quaternisé est bien sûr plus importante au coeur de la sphère plutôt qu'en sa couche superficielle. Une sphère englobe largement les motifs voisins, ainsi l'approche d'un agent alkylant vers une unité MADAME voisine est gênée par le motif quaternisé. Il en découle une chute de la constante de vitesse en cours de réaction.

Pour des taux de conversion plus importants, les sphères des motifs quaternisés se recouvrent. Plus une unité MADAME sera entourée de motifs quaternisés, plus l'approche d'un agent alkylant vers ce motif sera difficile :



Ainsi, plus le taux de conversion sera élevé, plus la gêne stérique sera importante et plus la constante de vitesse sera faible.

A partir d'un certain taux de conversion, l'approche de l'agent alkylant peut devenir quasi-impossible, la réaction est alors bloquée à un taux de conversion inférieure à 100%. Cette gêne est différente selon la taille de l'agent alkylant.

↳ *Effet stérique* ⇒

- \searrow *k en cours de réaction*
- *limitation du taux de conversion.*

2. Influence de la taille de l'agent alkylant sur l'effet stérique.

Comme l'avaient remarqué Boucher-Mollett [10, 11] et Frère-Gramain [9], plus la taille de l'agent alkylant est importante, plus la chute de la constante de vitesse est forte et plus la réaction est limitée à des taux de conversion bas (les comparaisons ne sont bien entendu possibles qu'entre agents alkylants du même type). Cependant, la constante de vitesse initiale ne fluctue pas.

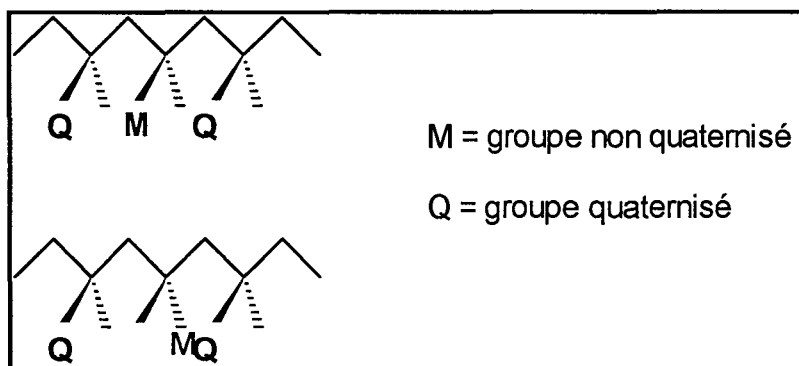
Par contre, Morcellet et Loucheux [16] ont obtenu des constantes de vitesse pratiquement identiques, quelle que soit la taille du bromure d'alkyle, et Pradny et Sevcik [8] ont remarqué dans leur cas que la constante de vitesse initiale diminue avec la taille de l'agent alkylant. Ce phénomène ne peut cependant pas être attribué à des effets stériques, car il en aurait été de même pour les études des auteurs précédents.

On peut donc déduire de ces faits que plus l'agent alkylant est volumineux, plus la gêne stérique est importante, plus la constante de vitesse s'affaiblit et plus le taux maximal de conversion est bas. Quant à la constante de vitesse initiale, elle ne serait pas modifiée par des effets stériques.

Remarque : une cause possible de la limitation de la réaction de quaternisation aurait pu être sa réversibilité, bien que, dans tous les travaux menés sur ce sujet, la réaction est supposée irréversible. Cependant des études de la dégradation thermique des composés quaternisés [12-15] montrent que ce sont des produits très stables, se décomposant à une température ($\approx 300^\circ\text{C}$) nettement supérieure à la température du milieu réactionnel. Bien que ces données ne prouvent pas directement l'irréversibilité de la réaction de quaternisation, ils sont en accord avec elle.

3. Influence de la tacticité du polymère sur l'effet stérique.

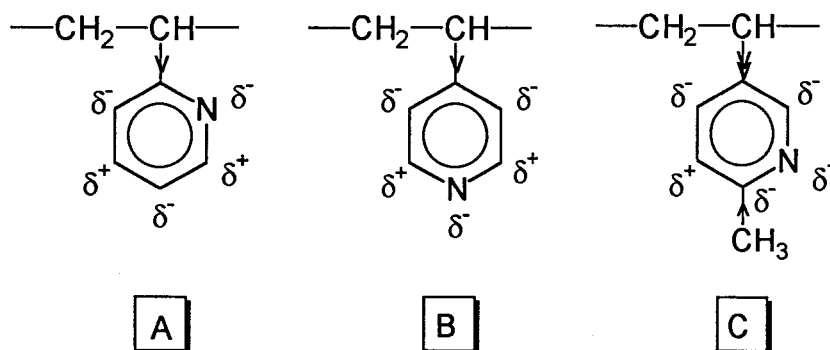
Si on considère un motif qui n'a pas encore réagi entouré de deux motifs quaternisés, on constate que, dans le cas d'isotacticité, la fonction réactive (l'amine tertiaire dans notre cas) est plus proche des gros groupes quaternisés que dans le cas de syndiotacticité:



La gêne stérique sera donc plus marquée lors de la quaternisation de polymères isotactiques, bien que dans le cas de syndiotacticité la difficulté d'approche reste importante.

4. Influence de la position de l'azote sur l'effet stérique.

L'étude de la quaternisation de polyvinylpyridine avait montré que lorsque l'azote est en position para, la constante de vitesse initiale et la plage de linéarité sont plus grandes que lorsque l'azote est en position méta. L'écart se creuse lorsque l'on quaternise de la polyvinylpyridine dont l'azote est en position ortho [16]. Si on considère les formes de résonance des composés, on note que la basicité de l'azote est renforcée lorsque la chaîne alkyle du polymère est en position ortho ou para :



Ainsi, selon ce critère, la réactivité du polymère B devrait être à peu près identique à celle du polymère A, mais nettement supérieure à celle du polymère C. Or, la réactivité du polymère A est nettement inférieure à celle du polymère C. Les auteurs en ont déduit que seul l'effet stérique pouvait expliquer ce comportement : moins l'atome d'azote sera accessible, plus la constante de vitesse initiale sera faible et plus la plage de linéarité sera réduite.

B. Effets de nature électrostatique.

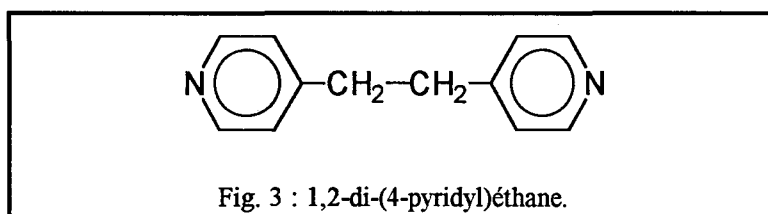
Lors de la quaternisation d'une unité monomère au sein de la chaîne macromoléculaire, l'apparition des charges peut engendrer de profondes modifications de la réactivité des motifs voisins.

1. Electrostriction.

Coleman et Fuoss [1] ont tout d'abord pensé à un effet d'électrostriction : le milieu étant hautement polaire, la densité des molécules dans la région des sites chargés serait augmentée par un phénomène d'électrostriction. La diffusion de l'agent alkylant vers un site réactif serait alors beaucoup plus faible. Ce phénomène entrainerait une diminution de la constante de vitesse en cours de réaction.

2. Orientation de l'agent alkylant.

Lors de la quaternisation du 1,2-di-(4-pyridyl)éthane (cf fig 3), l'énergie d'activation d'un groupe pyridine dont le voisin est déjà quaternisé est légèrement supérieure à l'énergie d'activation de la première réaction de quaternisation [17].



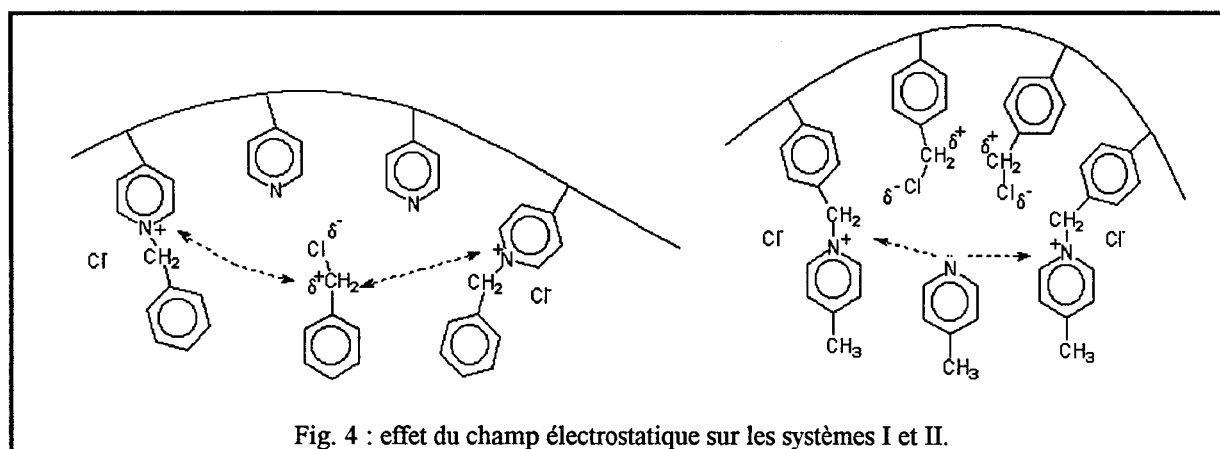
Il faut donc plus d'énergie pour que l'agent alkylant entre en contact avec l'amine en présence du champ créé par l'amine quaternisée voisine. De plus, la charge positive de la fonction quaternisée attire l'agent alkylant par des interactions donneur-accepteur, et sa probabilité d'atteindre un site réactif afin de former l'état de transition nécessaire à la réaction S_N2 est diminuée.

Les auteurs ont également émis l'hypothèse que la charge positive d'une fonction quaternisée pourrait orienter l'approche de l'agent dipolaire et le placer dans une position qui ne soit pas favorable à la réaction [2]. Tsuchida et coll. ont repris cette idée en 1973, et ont étudié parallèlement la quaternisation de la poly4-vinylpyridine par le chlorure de benzyle (*syst. I*) et celle l' α picoline par le polychlorométhylstyrène (*syst. II*) [18, 5]. Dans les deux cas, la réaction suit dans un premier stade une

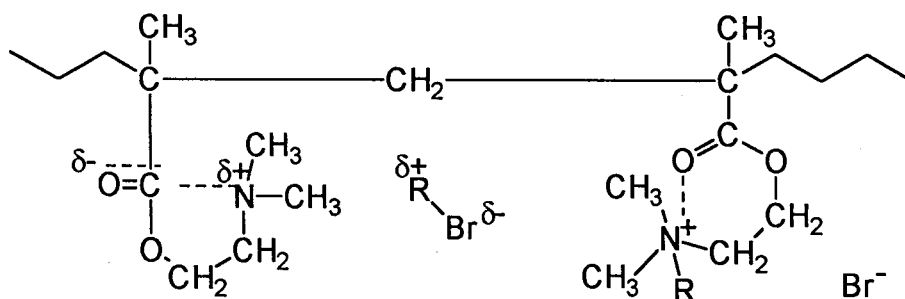
cinétique d'ordre 2, puis, à partir d'un certain taux de quaternisation, la réaction décélère dans le syst. I et s'accélère dans le syst. II

Tsuchida interprète alors ces résultats de la façon suivante :

- * Cas du syst. I : lorsque le nombre de fonctions quaternisées augmente, un champ électrostatique dû aux cations est créé. Afin de neutraliser ces cations, les doublets d'électrons libres de l'azote des motifs pyridine non quaternisés voisins sont attirés, et leur attaque par du chlorure de benzyle est gênée. De plus, le pôle δ^+ de l'agent alkylant est repoussé par le champ créé, ce qui rend son approche difficile. Il en résulte une diminution de la vitesse de réaction.
- * Cas du syst. II : un champ électrostatique se forme de la même façon que dans le syst. I et attire les molécules de méthylpyridine. Ces dernières se rapprochent donc de la macromolécule et des sites réactifs. La vitesse de la réaction est alors considérablement augmentée.



Pradny, Sevcik et Dragan ont également interprété leurs résultats par un raisonnement semblable, mais les conséquences sont contraires [8, 19] :

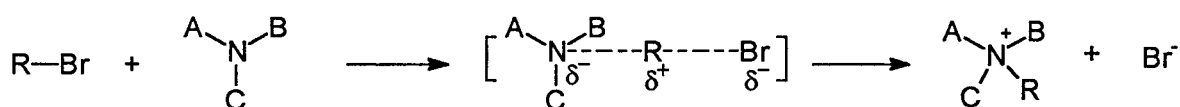


Dans ce cas, la charge portée par le motif quaternisé voisin oriente favorablement l'approche de l'agent alkylant et engendre une augmentation de la vitesse de la réaction.

Ce dernier raisonnement semble être plus vraisemblable. En effet, une extension de la chaîne macromoléculaire a lieu lors de la quaternisation, deux sites chargés sont donc statistiquement très éloignés l'un de l'autre lorsqu'ils sont séparés par des unités qui n'ont pas encore réagi. Il est donc peu probable que deux sites quaternisés encadrent un site réactif et gênent la réaction de quaternisation en interagissant tous les deux sur la même molécule. Par contre, une interaction qui n'engage qu'une unité quaternisée et une molécule d'agent alkylant semble être plus aisée.

3. Influence de la polarité du solvant.

Ghesquière, Cazé et Loucheux avaient remarqué que plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus la constante de vitesse initiale est forte [20], ce qui était en accord avec la littérature [21-23]. En fait, plus le solvant est polaire, mieux les charges sont stabilisées :



On obtient ainsi la courbe d'énergie de la réaction suivante :

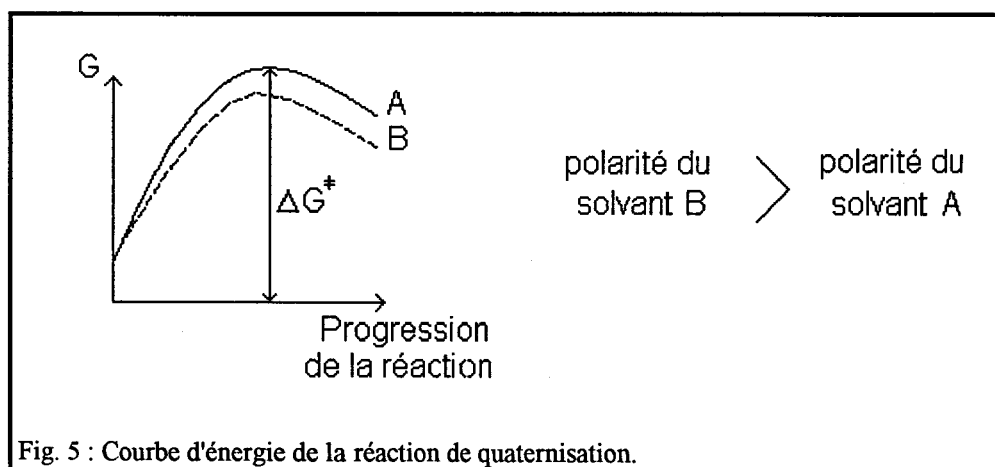


Fig. 5 : Courbe d'énergie de la réaction de quaternisation.

Ainsi plus le solvant est polaire, plus la réaction est facile et plus la constante de vitesse initiale est élevée.

Il va dans le même sens de dire que plus le solvant est polaire, moins les effets d'orientation de l'agent alkylant par des interactions de type donneur-accepteur seront présents, ceci expliquerait en partie les résultats de Pradny, Sevcik et Vicek (cf p 63) : pour des faibles teneurs en eau dans le mélange eau-éthanol, le milieu est peu polaire les charges sont donc peu stabilisées et l'effet d'orientation est important, la constante de vitesse initiale augmente ainsi en cours de quaternisation. Par contre, pour de fortes teneurs en eau, les charges sont plus stabilisées car le milieu est plus polaire. Dans ce cas, l'effet d'orientation est faible et d'autres facteurs l'emportent (ex. : effet stérique, solvataion...). Ainsi, la constante de vitesse chute en cours de réaction.

Rem. : La polarité du solvant ne contrôle pas à elle seule la constante de vitesse initiale, d'autres facteurs peuvent également jouer. C'est pourquoi Dragan, Petrariu et Dima [24] ont remarqué que l'ordre de grandeur des constantes de vitesse ne suit pas toujours la polarité du solvant (cf. p. 67).

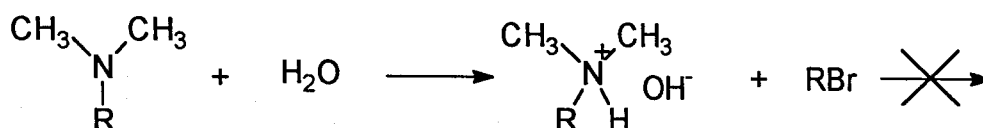
4. Dépendance de la tacticité du polymère.

Rappelons que la constante de vitesse initiale de la réaction de quaternisation du polyMADAME isotactique est supérieure à celle du polymère syndio ou atactique et ce, quelle que soit la composition du solvant [25] (cf. p. 63 et 64). Cette différence a été interprétée par les auteurs par le biais des effets stériques et de polarité :

* Pour des raisons d'encombrement stérique, la conformation cyclique du diméthylaminoéthyle est probablement plus stable lorsque le polymère est syndio ou atactique. L'attaque par l'agent alkylant nécessite alors plus d'énergie dans ces cas, d'où une constante de vitesse plus faible.

* Le pKa de l'amine tertiaire dans le cas d'isotacticité est plus élevé que lorsque le polymère est syndio ou atactique [26]. Les auteurs ont alors pensé que pour un polymère isotactique, un plus grand nombre de fonction amine est protoné et la concentration en motifs chargés provoquant une orientation favorable de l'agent alkylant est plus forte, d'où une constante de vitesse initiale plus élevée [27].

Cette dernière interprétation nous semble peu crédible car si l'eau protone les unités MADAME, ces dernières ne peuvent plus être quaternisées :

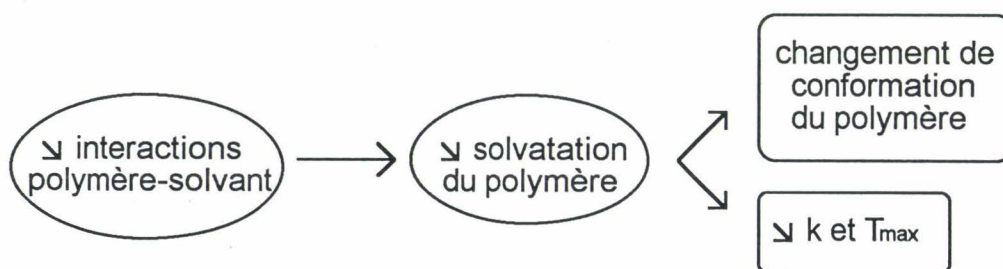


Tous les calculs cinétiques sont alors faussés car ils ne tiennent pas compte de cette hydrolyse. En fait, on pourrait penser qu'étant donné le pKa plus élevé du polymère isotactique, les amines tertiaires de ces motifs sont plus basiques, donc plus nucléophiles, ainsi la réaction de quaternisation est favorisée.

C. Solvatation des systèmes polymère-agent alkylant.

La pelote macromoléculaire évolue dans le milieu réactionnel, mais est-elle toujours correctement drainée par les réactifs? Des études physico-chimiques montrent qu'elle peut l'être, même en présence d'un solvant théta. Cependant, l'expérience nous apprend que lorsque les réactifs pénètrent difficilement dans la pelote macromoléculaire, la constante de vitesse et le taux de conversion sont affaiblis [28-29]. Il est donc important d'assurer une compatibilité maximale entre polymère, réactif et solvant. Or lors des études cinétiques, le solvant n'est pas choisi en fonction de ce critère, ayant pour seul impératif l'absence totale de réaction parasite qui fausserait les mesures.

Boucher et coll. furent les premiers à se préoccuper des effets de solvatation [30]. Ils ont remarqué, dans certains cas, la formation d'agrégats en cours de réaction de quaternisation. Cependant, ces microdomaines ne sont pas responsables de la modification de la cinétique de quaternisation car ils n'engendrent pas toujours une modification de celle-ci (cf p.10). Des effets de solvatation seraient en fait à l'origine de ces bouleversements [12] :



Cependant, d'autres études ont montré que dans certains cas, la formation d'agrégats peut jouer sur la constante de vitesse ou le taux de quaternisation maximal [24, 31], car elle peut engendrer une orientation préférentielle des unités qui n'ont pas réagi, vers l'extérieur. Ces dernières deviennent ainsi plus accessibles et la constante de vitesse augmente. Par contre, si cette orientation préférentielle des sites réactifs n'a pas lieu, leur inclusion à l'intérieur de la pelote macromoléculaire devient importante, la solvatation et la perméabilité de la pelote étant restreintes. Une diminution de la constante de vitesse ou une cessation totale de la réaction sont alors probables [9].

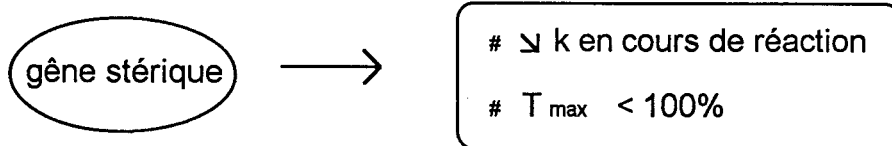
Pradny, Dragan et Sevcik [8] avaient attribué les écarts entre les études cinétiques de la polyvinylpyridine et du polyMADAME, en partie aux différences de solvation : la polyvinylpyridine a son site réactif sur un cycle aromatique rigide proche de la chaîne mère, tandis que le polyMADAME a son site réactif sur un bras flexible dont de nombreuses conformations sont possibles. De plus, les deux polymères ont des groupes fonctionnels de nature chimique différente. Ainsi, leurs interactions avec le solvant ou l'agent alkylant sont bien différentes, et leurs comportements cinétiques sont parfois divergents.

D. Interprétation de nos résultats.

Rappelons que l'étude de la quaternisation de polyMADAME par le bromure d'octyle est effectuée dans le sulfolane. Au cours de la réaction, on a une compétition entre les différents effets qui gèrent la cinétique (stérique, électrostatique et solvation). Il est important d'observer les conséquences de chaque effet afin de déterminer lesquels sont prédominants.

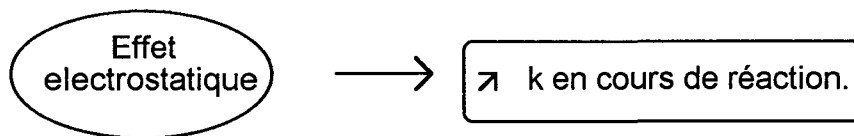
1. Effet stérique.

Les conséquences de l'encombrement stérique en cours de réaction sont les mêmes quels que soient le polymère, l'agent alkylant ou le solvant considérés : une chute de la constante de vitesse en cours de réaction et une limitation du taux de conversion.



2. Effet électrostatique.

Comme l'avaient remarqué Pradny, Sevcik et Dragan [8, 19], la charge positive d'un site voisin quaternisé oriente favorablement l'approche de l'agent alkylant et il en découle une augmentation de la constante de vitesse en cours de réaction.



Remarques : ▷ Cet effet ne doit pas peser lourd dans la balance car, quelles que soient les conditions opératoires, on observe toujours une diminution de la constante de vitesse en cours de réaction.
 ▷ Cet effet pourrait également être compatible avec un mécanisme de quaternisation de "proche en proche", l'agent alkylant étant attiré par le motif voisin quaternisé.

3. Effet de solvation.

On s'est aperçu que les modifications des conditions opératoires initiales entraînaient directement ou indirectement des effets de solvation différents. Le tableau suivant nous servira de base dans nos raisonnements :

	sulfolane	bromure d'octyle
polyMADAME	-	+
polyMADAME quaternisée par C ₈ H ₁₇ Br (Tx = 86%)	+	-
polyvinylpyrrolidone	+	-

+ = soluble

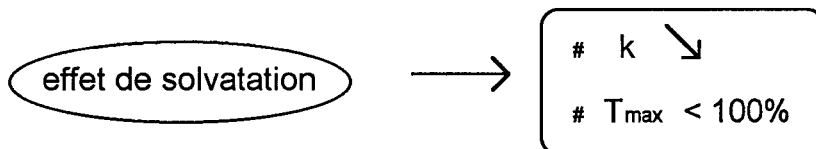
- = insoluble

Il est important de noter que le bromure d'octyle n'est miscible au sulfolane à 20°C uniquement pour une teneur est inférieure à environ 0.36 mol.l⁻¹. Or, on se place toujours à des concentrations bien inférieures, donc il est parfaitement miscible au milieu réactionnel.

→ Influence du solvant :

En début de réaction, les unités MADAME sont solvatées par le bromure d'octyle. Puis, au cours de la quaternisation, une évolution de la solvation préférentielle s'opère, car la concentration en agent alkylant diminue, et les unités quaternisées qui apparaissent, sont très bien solvatées par le sulfolane. Ainsi, une diminution de solvation par le bromure d'octyle des groupes qui n'ont pas réagi a lieu, et il en découle une diminution de la constante de vitesse en cours de réaction

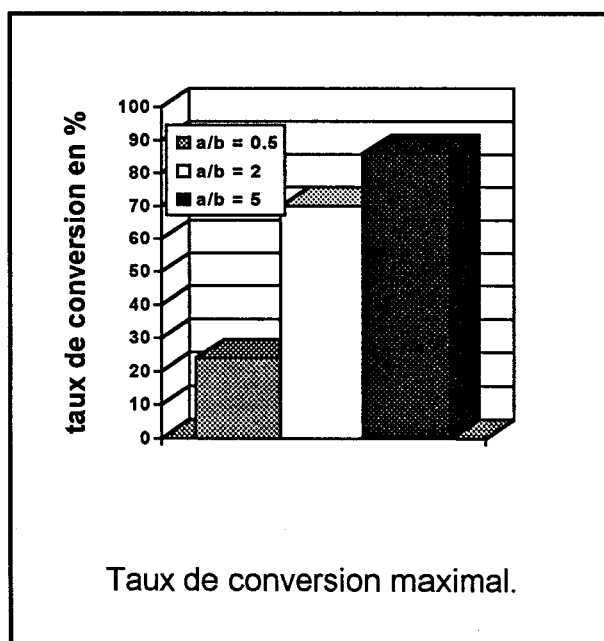
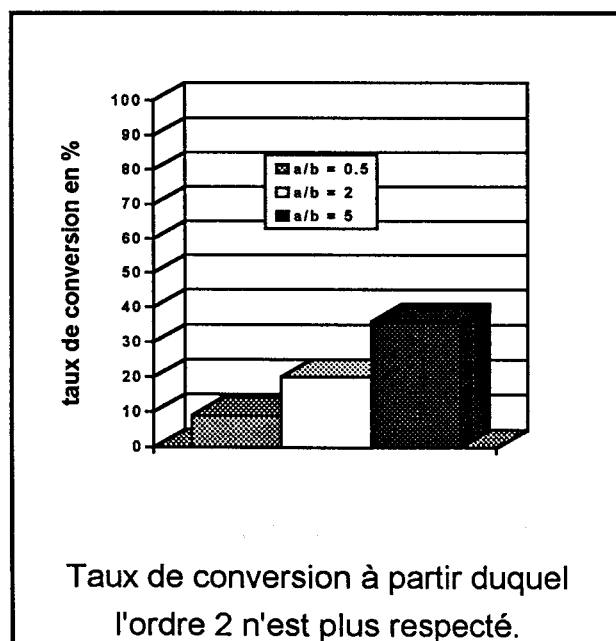
ainsi qu' un blocage de la réaction lorsque les unités MADAME ne sont plus accessibles..



Remarques : ▷ Dans le DMF, l'effet de solvation est contraire car les unités MADAME sont mieux solvatées que les unités quaternisées. Ainsi, en cours de quaternisation, l'évolution de la solvation préférentielle engendre une augmentation de l'accessibilité de ces unités.. L'effet de solvation provoque alors dans ce cas une augmentation de la constante de vitesse en cours de réaction.

→ Influence de la teneur en bromure d'octyle :

A l'inverse du sulfolane, le bromure d'octyle solvate très bien les unités MADAME mais ne solvate pas les unités VP ou MADAME quaternisées. L'augmentation de sa teneur vient donc contrarier l'effet de solvation par le sulfolane expliqué ci-dessus qui devient moins important, les unités MADAME sont moins mises en retrait. Ceci expliquerait donc les résultats obtenus lors de l'augmentation du rapport a/b , c'est à dire une augmentation de la plage de linéarité et du taux de conversion maximal :



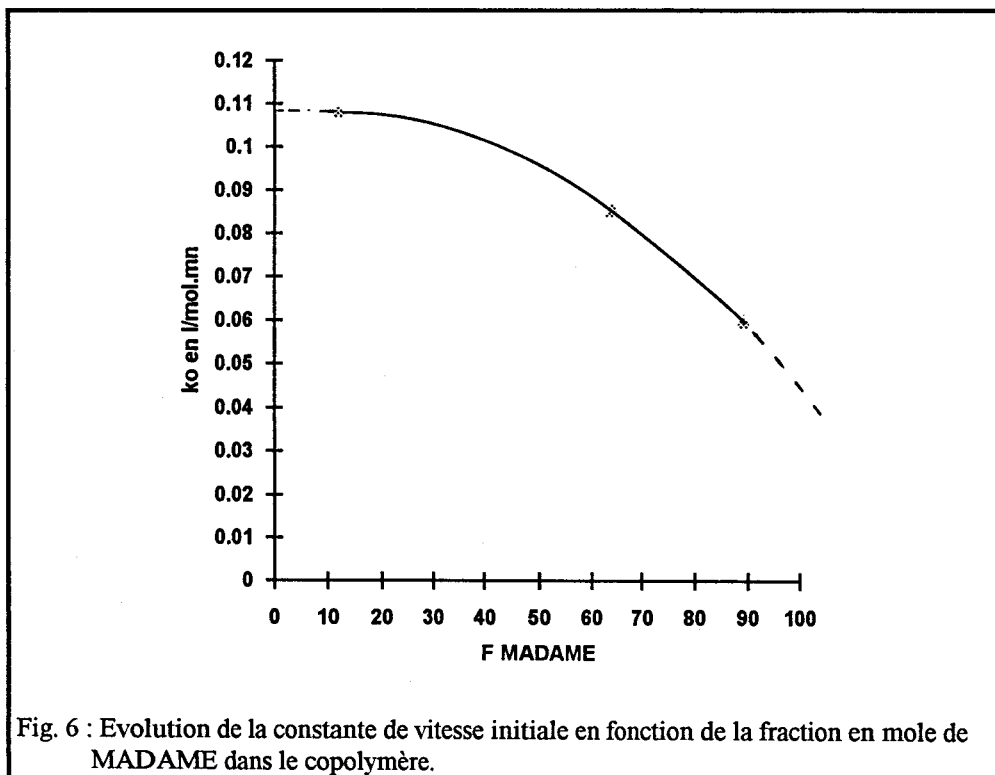
→ Influence de la fraction en MADAME dans le copolymère :

La polyvinylpyrrolidone est soluble dans le sulfolane alors que le polyMADAME ne l'est pas. Ainsi, lors de la mise en solution du copolymère dans le sulfolane, ce sont les unités VP qui assurent la solubilisation. Ces unités assurent une solubilisation homogène de la pelote macromoléculaire, car elles sont distribuées au sein du copolymère (et non regroupées), comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. Cependant, plus leur teneur sera faible, moins la macromolécule sera solvatée, plus elle sera contractée sur elle-même, et donc moins les molécules d'agent alkylant pénétreront au sein de la pelote macromoléculaire. La concentration effective en agent alkylant au voisinage des sites réactifs dans la pelote sera donc probablement plus faible que la concentration analytique fixée par l'expérience. Ainsi, la constante de vitesse calculée analytiquement serait plus faible que la constante de vitesse réelle :

$$[C_8H_{17}Br]_{an} \gg [C_8H_{17}Br]_{ef}$$

$$\Leftrightarrow k_{0an} \ll k_{0ef}$$

Ceci expliquerait nos résultats :



Plus la fraction en MADAME est élevée, moins la pelote macromoléculaire est drainée, donc plus l'écart entre k_{0an} et k_{0ef} est important. La diminution de k_{0an} serait donc due à une augmentation de l'écart entre $[C_8H_{17}Br]_{an}$ et $[C_8H_{17}Br]_{ef}$.

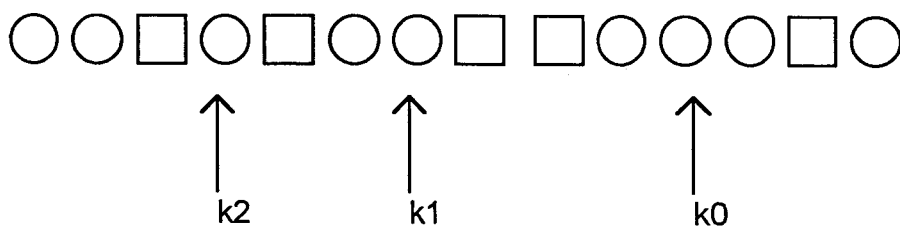
2. Modélisation de la cinétique de quaternisation.

Après avoir analysé les résultats et mis en avant différents effets susceptibles de modifier le cours de la réaction, plusieurs auteurs ont cherché à modéliser le comportement cinétique de la réaction de quaternisation des polymères. Il s'en est dégagé trois grands axes :

- ▷ Un premier développement est basé sur trois constantes de vitesse k_0 , k_1 et k_2 qui sont les constantes de vitesse d'un groupement qui a aucun, un ou deux groupes adjacents ayant déjà réagi.
- ▷ Le second modèle développé en 1987 par Pradny Sevcik et Dragan [32] décrit une évolution régulière de la constante de vitesse en fonction du temps.
- ▷ Enfin, une dernière relation fût développée par Frère et Gramain en 1992 [9]. La constante de vitesse y est décomposée en une constante initiale k_0 et un second facteur dépendant de β , où β caractérise la taille et la nature des substituants sur la chaîne macromoléculaire.

A. Première tendance : k_0 , k_1 , k_2 .

L'analyse des données par le biais des effets de proche voisin a été proposée par Fuoss [2], qui faisait l'hypothèse qu'un effet électrostatique retarde les réactions. Un modèle mathématique proposé initialement par Alfrey et Lloyd [4] a, par la suite, été développé et appliqué à de nombreuses quaternisations par Boucher et coll. [7, 11, 33-34]. L'idée de base est la même que celle de Fuoss, bien que Boucher considère que ce sont des effets stériques qui modifient la cinétique de quaternisation : la réactivité d'un groupe dépend de la nature de ses deux groupes voisins. Les groupes réactifs sont répartis le long d'une chaîne macromoléculaire, entourés ou pas de groupes ayant déjà réagi :



□ : motif quaternisé

○ : motif non quaternisé

La probabilité de réaction d'un site pendant l'intervalle de temps dt est donnée par $k_0 dt$, $k_1 dt$ ou $k_2 dt$ selon que 0, 1 ou 2 groupes adjacents à ce site sont déjà quaternisés.

1. Théorie.

Après développement et intégration des équations cinétiques, Boucher obtient l'équation fondamentale suivante [35] :

$$T = 1 - 2\alpha^L e^{-b} \left[\frac{K(1-\alpha^{a+1})}{a+1} + \frac{[K(b-2)+1](1-\alpha^{a+2})}{a+2} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(1-\alpha^{a+i+1})}{a+i+1} b^{i-2} \left(\frac{Kb^2}{i!} + \frac{b(1-2K)}{(i-1)!} + \frac{K-1}{(i-2)!} \right) \right] - (2-\alpha)\alpha^{2K} \exp[-b(1-\alpha)]$$

où $a = 2K - L - 1$

$$b = 2(1 - K)$$

$$K = \frac{k_1}{k_0} \quad \text{et} \quad L = \frac{k_2}{k_0}$$

et $\alpha = \exp \left[- \int_0^t a_0 \left(\frac{a}{a_0} \right) k_0 dt \right] \quad (2)$ a_0 et a étant les concentrations initiale et instantanée en bromure d'alkyle.

→ Détermination de α :

La procédure utilisée pour obtenir α consiste à tracer a/a_0 en fonction du temps, et utiliser cette courbe pour calculer l'intégration à des intervalles de temps réguliers. A l'aide de l'équation (2), il est alors possible de remonter à α en connaissant k_0 .

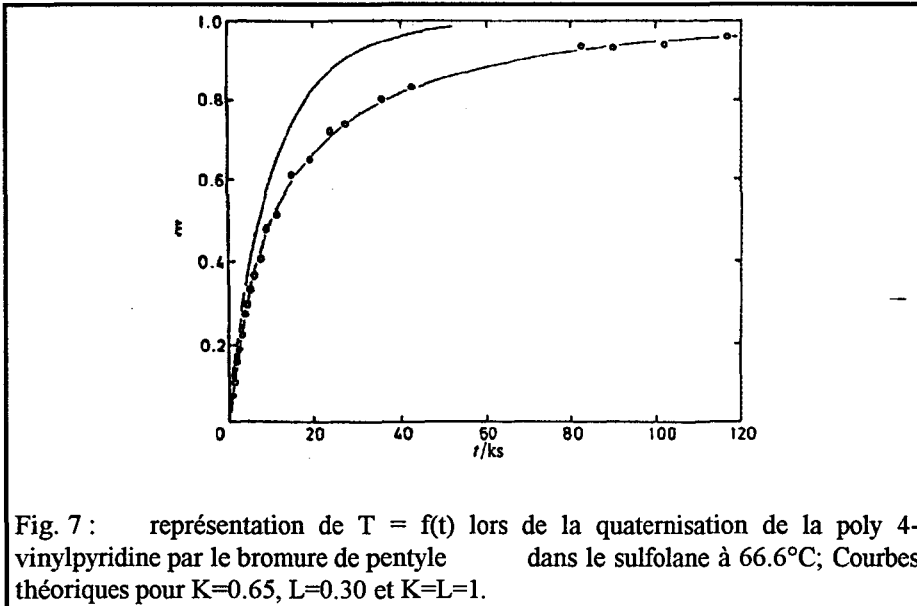
→ Détermination de k_0 :

La courbe conventionnelle de la cinétique du second ordre $F(T)=t$ est tracée et k_0 est déduit normalement de la pente de la tangente à cette courbe à l'origine.

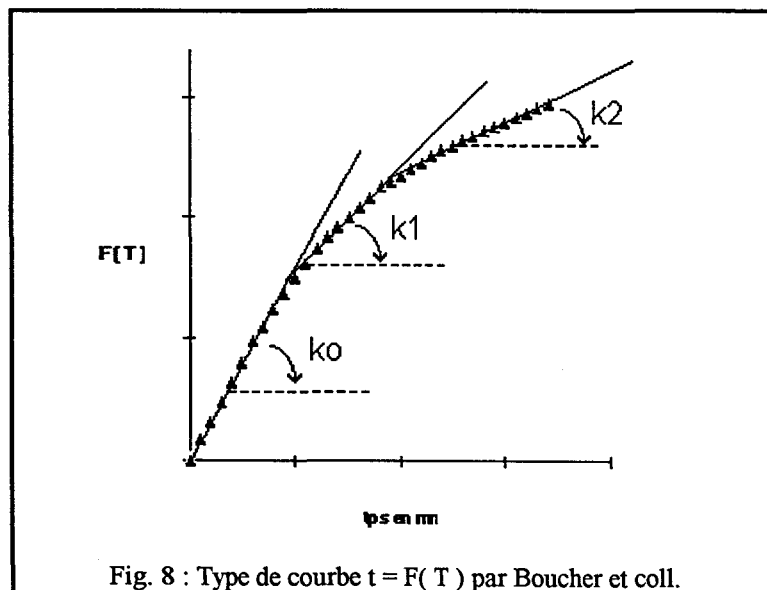
→ Détermination de K et L :

Ayant calculé les valeurs de α pour différents temps, la dernière étape consiste à comparer les résultats expérimentaux aux valeurs de T calculées à partir de l'équation

(1) pour différents couples (K, L). Pour ce, on trace $T_{\text{obs}}=f(t_{\text{obs}})$ et on y superpose les courbes calculées $T=f(t)$. Le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est jugé à l'oeil nu. On remarque que K modifie l'allure de la courbe entre 33 et 75% de conversion et L entre 75 et 100%. La précision sur les valeurs de K et L n'est pas très bonne.

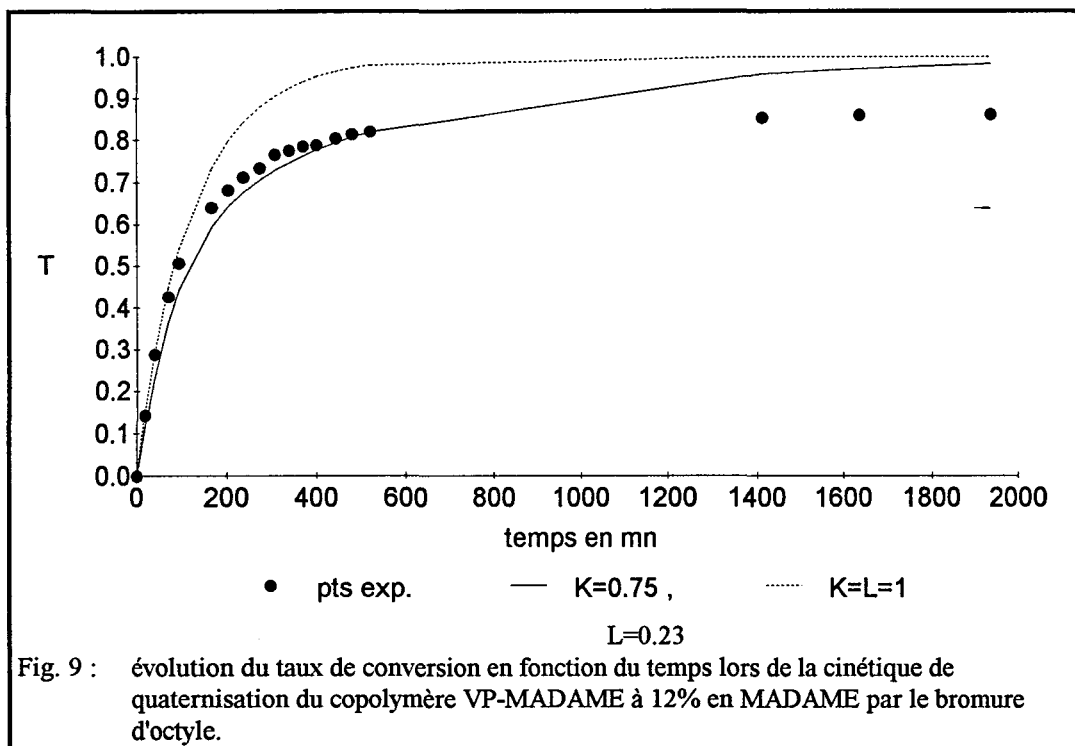


Remarque : Théoriquement, les valeurs de k_0 , k_1 et k_2 se retrouvent sur le tracé conventionnel $F(T)=f(t)$. Cependant, leur détermination à la vue seule de cette courbe est beaucoup plus approximative qu'en utilisant la méthode décrite ci-dessus :



2. Application à nos résultats.

Les résultats obtenus lors de la cinétique de quaternisation du copo VP-MADAME à 12% en MADAME par le bromure d'octyle sont traités dans le cadre de ce modèle. Les valeurs de K et L pour lesquelles la superposition de la courbe théorique aux points expérimentaux est la meilleure sont respectivement 0.75 et 0.23 (cf. fig 9).

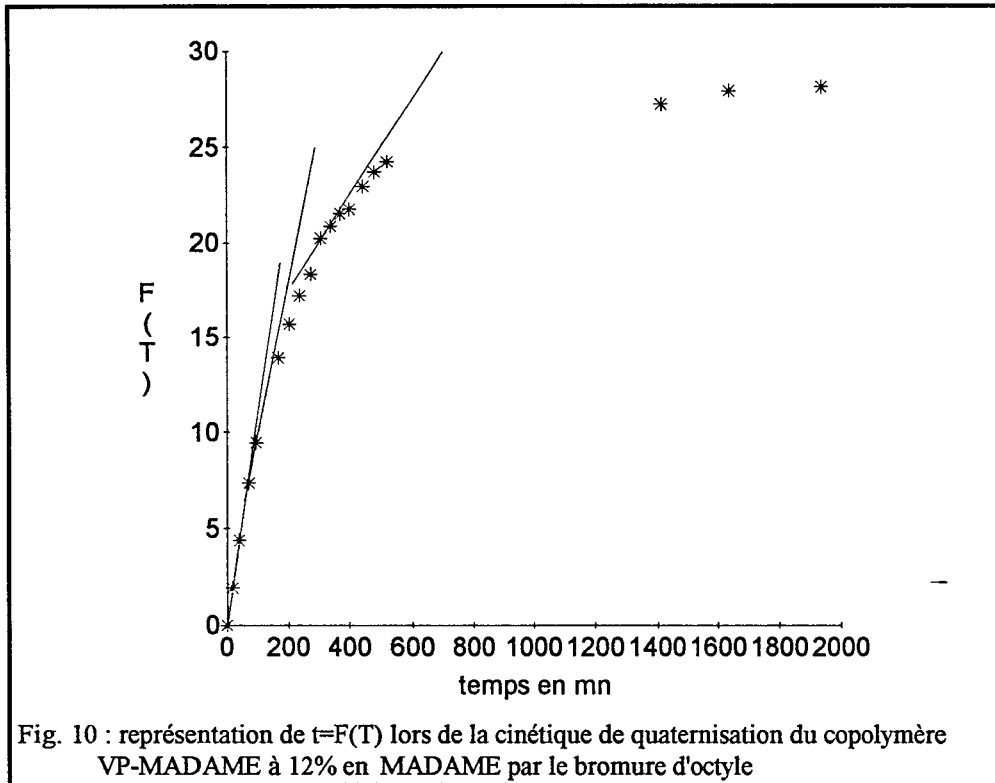


On en déduit alors k_1 et k_2 :

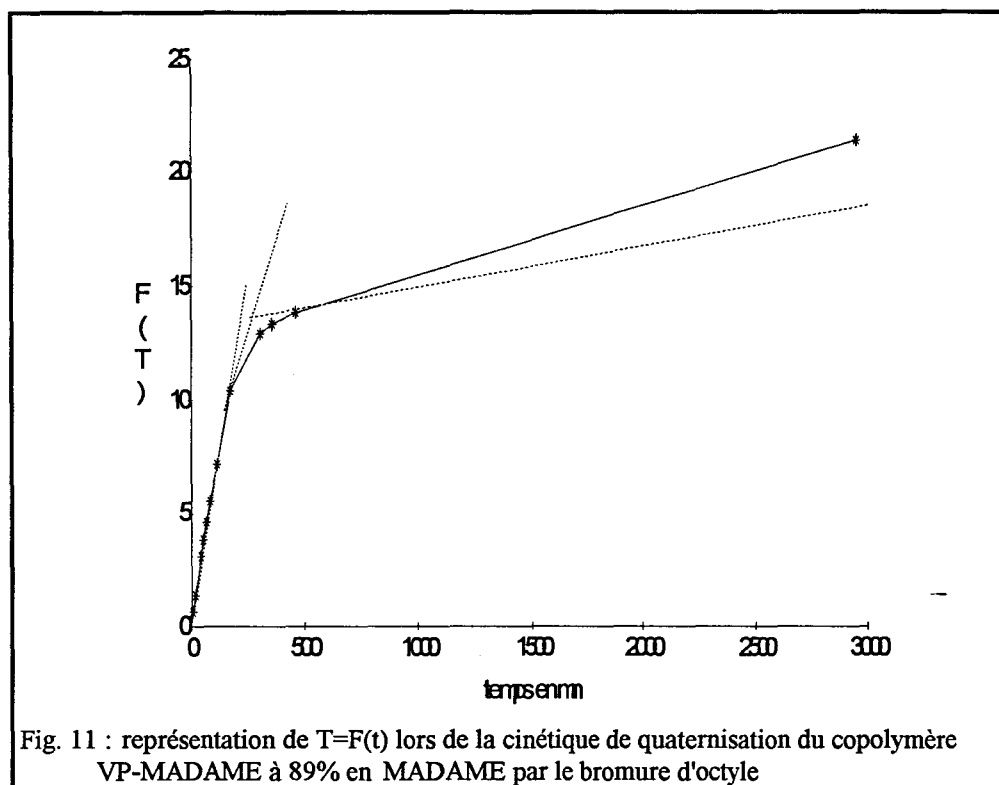
$$\begin{aligned}
 k_0 &= 0.1087 \text{ l.mol}^{-1}\text{mn}^{-1} \\
 k_1 &= K \times k_0 = 0.0815 \text{ l.mol}^{-1}\text{mn}^{-1} \\
 k_2 &= L \times k_0 = 0.0250 \text{ l.mol}^{-1}\text{mn}^{-1}
 \end{aligned}$$

La courbe obtenue par la modélisation s'approche de la courbe expérimentale jusqu'à environ 80% de conversion, puis la différence entre les deux devient importante. En fait, le modèle amène dans tous les cas la conversion finale à 100% alors que nous avons atteint dans le meilleur des cas 86% de conversion, d'où cet écart important à des taux de conversion élevés.

La figure suivante représente la courbe conventionnelle $F(T) = f(t)$. Nous y avons tracé les tangentes correspondantes aux valeurs de k_1 et k_2 :



Remarque : Le mauvais accord entre théorie et valeurs expérimentales aurait pu être dû au choix du copolymère VP- MADAME. En effet, ce copolymère ne possédant que 12% d'unités MADAME, les séquences d'unités basiques sont probablement très courtes, or la théorie de Boucher est plutôt conçue pour des copolymères à longues séquences ou pour des homopolymères. Nous avons donc traité la cinétique d'un copolymère à 89% de MADAME, mais les résultats obtenus aboutissent aux mêmes conclusions. On obtient $K = 0.55$ et $L = 0.03$. On remarque sur la figure suivante que la valeur de k_2 trouvée n'est pas en bon accord avec les données expérimentales :



B. Deuxième tendance : k évolutive.

1. Théorie.

A la vue de leurs résultats expérimentaux, Pradny Sevcik et coll. ont pensé que le modèle incluant trois constantes de vitesses k_0 , k_1 et k_2 n'était pas applicable dans tous les cas, car des effets plus globaux que ceux des proches voisins, tel que le champ créé par les charges aux alentours du site réactif, peuvent influencer la cinétique de quaternisation[36]. Ils ont donc développé un modèle mathématique dans lequel la constante de vitesse évolue régulièrement[32]. La méthode consiste à assimiler la courbe $T = f(t)$ à une fonction polynômiale du quatrième degré dont les paramètres sont calculés par régression :

$$T = \sum_{i=0}^4 c_i t^i$$

On peut alors obtenir l'évolution de la constante de vitesse en fonction du temps à l'aide de la différentielle de ce polynôme :

$$k = \frac{1}{(1-T)(a-Tb)} \frac{dT}{dt}$$

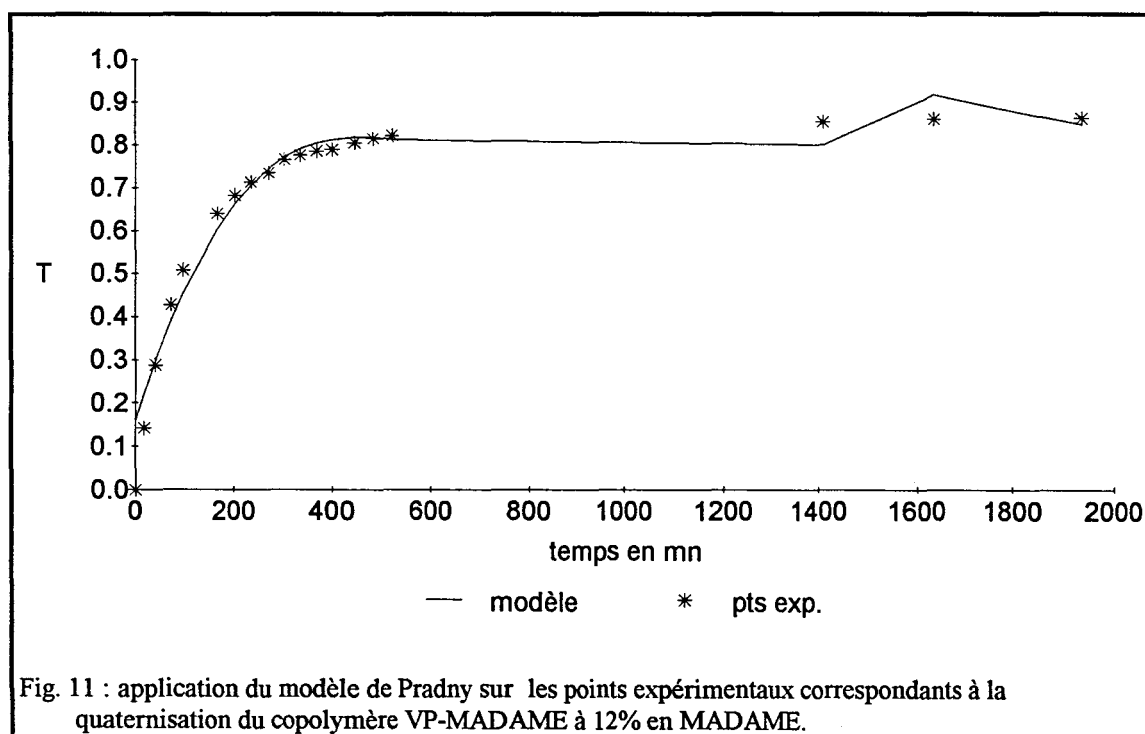
où a = concentration initiale en agent alkylant

b = concentration initiale en unité basique.

Remarque : Ce modèle est purement mathématique, les coefficients c_i n'ont aucune signification particulière.

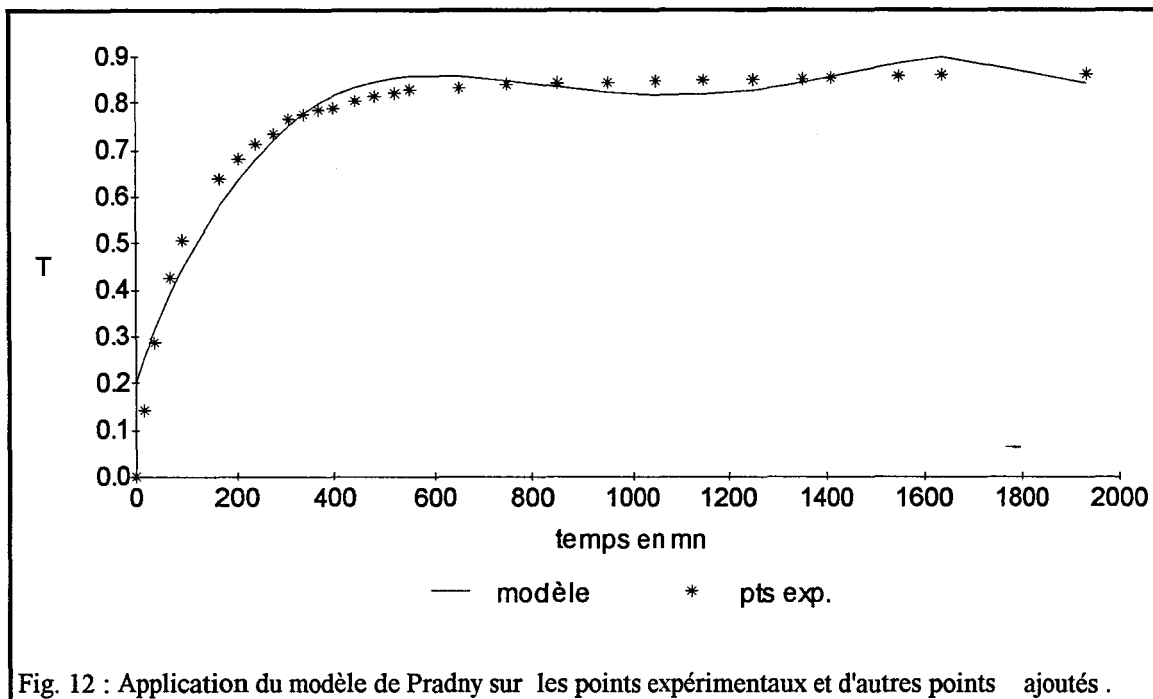
2. Application à nos résultats.

Pour déterminer les coefficients c_i relatifs à nos données, nous nous sommes servi du logiciel "tablecurve". Ce dernier calcule les coefficients correspondant à la meilleure régression possible par rapport à une équation donnée. Nous avons remarqué que les courbes théoriques obtenues sont différentes selon les points expérimentaux considérés : sur les figures suivantes, les points expérimentaux sont représentés par des astérisques, et les points calculés par le modèle de Pradny et Sevcik forment une courbe en trait plein. Les résultats présentés concernent la cinétique de quaternisation du copolymère VP-MADAME à 12% en MADAME quaternisé par le bromure d'octyle dans le sulfolane à 70°C. Un premier calcul a été effectué sur l'ensemble des points expérimentaux. Les résultats sont alors médiocres, le coefficient de régression n'est que de 0.97 et la forme de la courbe ne correspond pas à la forme attendue :

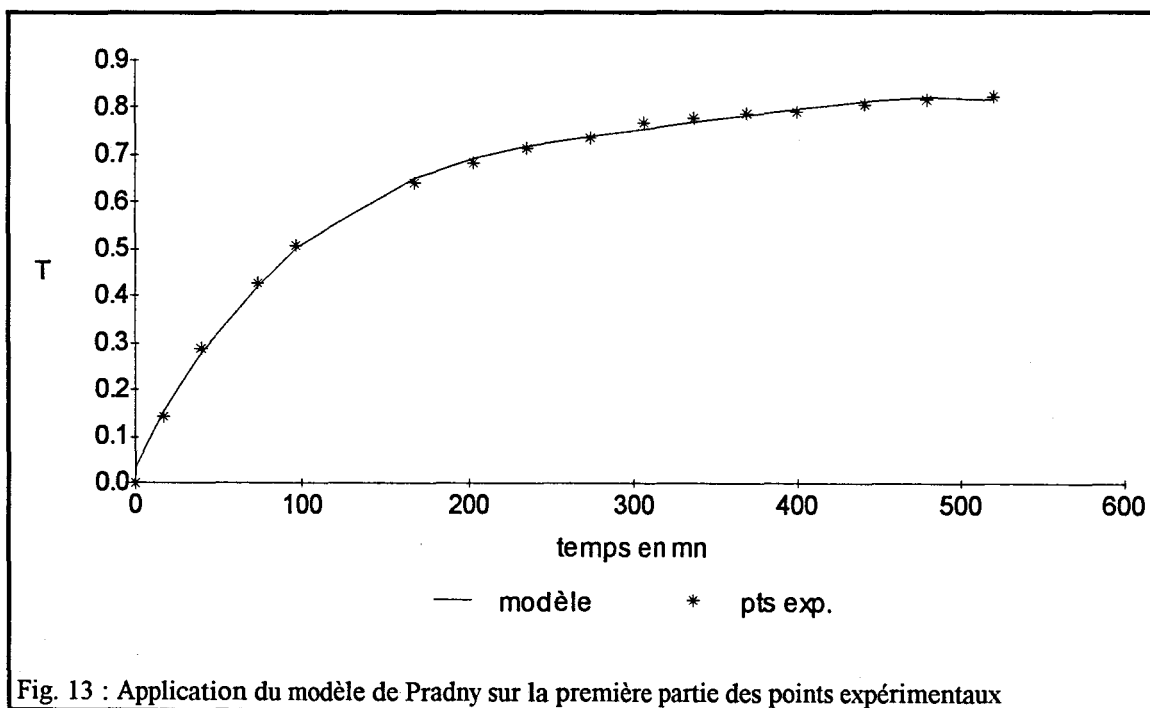


Pensant que ces résultats sont dus au manque de points expérimentaux à partir de 80% de conversion, nous avons ajouté des points afin d'observer l'évolution du calcul. Le

résultat n'est guère meilleur, le coefficient de régression passe à 0.96 et la forme de la courbe change peu :



Nous avons alors effectué les calculs sur la première partie des résultats, en excluant les points situés sur l'asymptote. La superposition devient alors très bonne puisque nous atteignons un coefficient de corrélation de 0.998 et l'allure de la courbe correspond bien aux données :

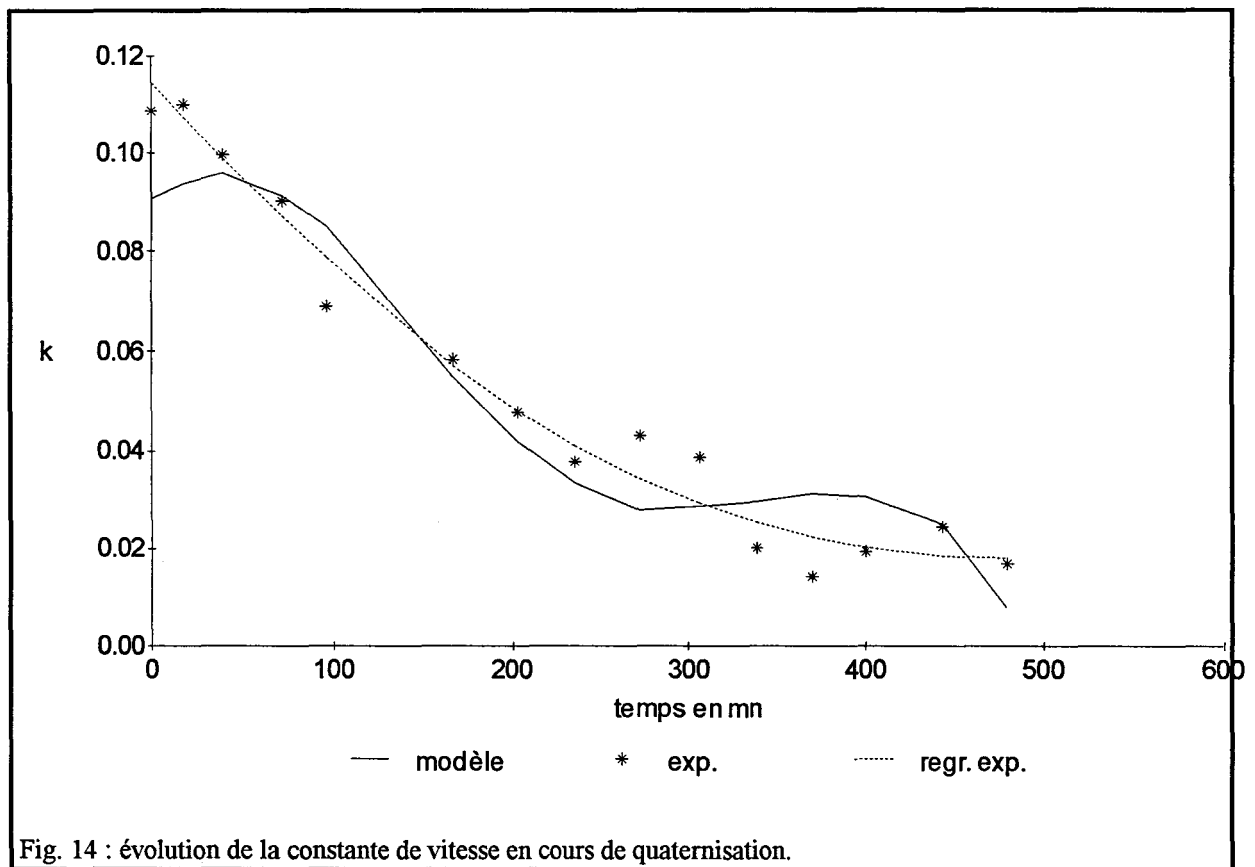


Les coefficients c_i obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 * c_0 &= 0.03315 \\
 * c_1 &= 0.00721 \\
 * c_2 &= -2.932 \cdot 10^{-5} \\
 * c_3 &= 5.633 \cdot 10^{-8} \\
 * c_4 &= -4.046 \cdot 10^{-11}
 \end{aligned}$$

Remarque : La fonction obtenue diverge vers $-\infty$ alors que le taux de conversion converge avec le temps. La fonction de régression choisie ne semble donc pas être la mieux adaptée à l'évolution de la cinétique.

L'évolution de la constante de vitesse est représentée sur la figure suivante :



La courbe déduite du modèle (en trait plein) se situe dans le domaine des points expérimentaux, cependant sa forme ne semble pas décrire l'évolution logique de la constante de vitesse. La courbe en pointillé serait plus vraisemblable.

↳ On peut donc conclure que ce modèle n'est pas satisfaisant, la superposition de celui-ci aux données expérimentales n'est valable qu'en début de quaternisation et l'évolution de la constante de vitesse ne semble pas être représentative du développement de la réaction.

C. Troisième tendance : k_o , β .1. Théorie.

Frère et Gramain ont proposé un modèle simple basé sur une équation cinétique du second ordre qui inclut un paramètre stérique β et une constante de vitesse k_o [9]. Cet effet stérique est considéré comme un effet global engendré par la pelote macromoléculaire, et non un effet local, comme l'avaient exposé Boucher et coll..

Leur raisonnement est basé sur l'accessibilité des unités réactives au sein du polymère : l'accessibilité de ces unités décroît lorsque le taux de conversion augmente, et ce, d'autant plus que l'agent alkylant est volumineux. La concentration a_f en groupes réactifs accessibles serait linéaire en fonction de la concentration x en ions halogénures au cours du temps, et s'exprimerait ainsi :

$$a_f = a - \beta x \quad (1) \quad \text{avec } \beta \geq 1$$

où a est la concentration initiale en motifs réactifs.

β est un coefficient stérique qui décrit les effets de la taille et la nature du substituant sur l'accessibilité des groupes réactifs.

En introduisant l'équation (1) dans l'équation cinétique habituelle, on obtient :

$$F(T) = \frac{1}{\beta b - a} \ln \left[\left(1 - \frac{a}{b} T \right) / (1 - \beta T) \right] = k_o t \quad (2)$$

β peut être facilement évalué si la réaction de quaternisation est menée jusqu'à son maximum T_M ($\beta = 1/T_M$). k_o est déduit de la première partie de la courbe habituelle $F(T) = f(t)$. La courbe $T=f(t)$ est alors calculée à partir de la relation (2), et est comparée aux résultats expérimentaux :

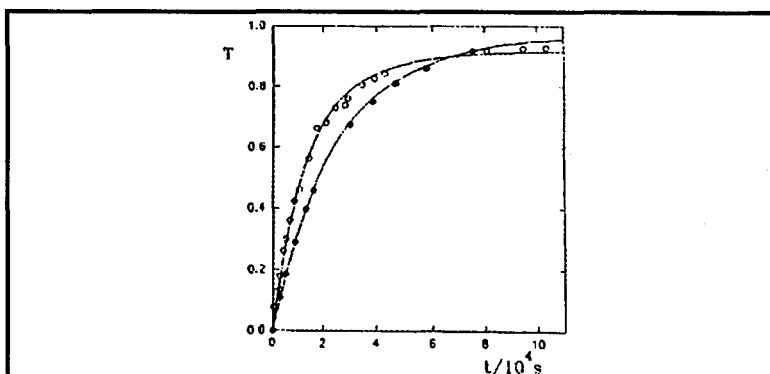


Fig. 15 : quaternisation de la poly 4-vinylpyridine par le bromure d'éthyle à 306.2°K dans le sulfolane, et par le bromure de butyle à 342.7°K dans le carbonate de propylène. Les courbes sont théoriques ($\beta=1.03$ (●) et 1.09 (○)) [9].

2. Application à nos résultats.

Nous avons appliqué ce modèle à la cinétique de quaternisation du copolymère VP-MADAME à 12% en MADAME. Les résultats sont les suivants:

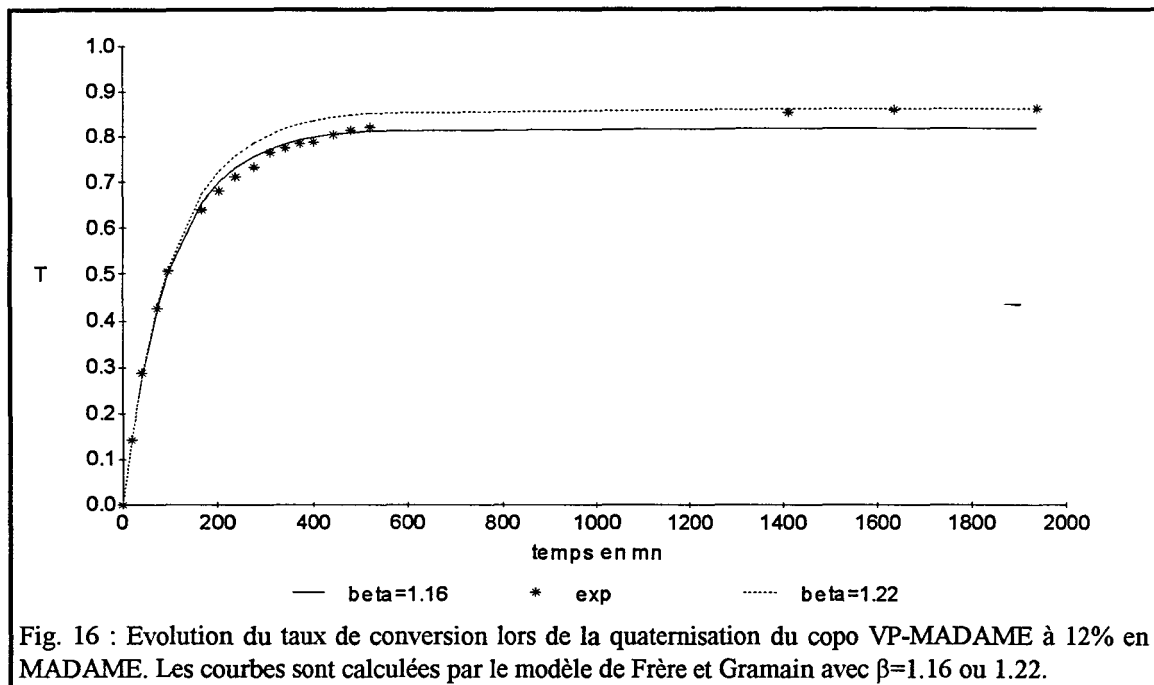


Fig. 16 : Evolution du taux de conversion lors de la quaternisation du copo VP-MADAME à 12% en MADAME. Les courbes sont calculées par le modèle de Frère et Gramain avec $\beta=1.16$ ou 1.22.

On remarque que la courbe calculée pour $\beta=1.16$ est proche des résultats expérimentaux jusqu'à l'atteinte de l'asymptote, mais la fin de la quaternisation correspond plutôt à une valeur de β égale à 1.22. Gramain et Frère avaient déjà rencontré ce genre de problème où deux valeurs de β doivent être associées aux données expérimentales. Leur explication fut la suivante :

β caractérise l'accessibilité des groupes réactifs en cours de quaternisation. L'apparition des charges en début de réaction engendre une extension de la chaîne macromoléculaire et donc une évolution de cette accessibilité. Or, le traitement suppose la valeur de β constante, ce qui n'est pas tout à fait le cas. Gramain et Frère en ont alors conclu que pour parfaire le modèle, il faudrait envisager une variation du paramètre β avec le taux de conversion de la réaction. Cependant, l'analyse de l'ensemble des résultats bibliographiques leur a montré que très peu de cas nécessitent ce paramètre β variable.

Conclusion.

On a donc pu remarquer dans ce chapitre que les effets géométriques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymère-agent alkylant. Ces effets jouent des rôles différents selon la nature des réactifs, c'est pourquoi, beaucoup de résultats tirés de la littérature divergent. De plus, ils ne peuvent pas vraiment être isolés, car la modification d'un seul effet par modification des conditions opératoires engendre des modifications des autres.

Ainsi, la création d'un modèle mathématique simple reflétant tous ces phénomènes n'est pas aisée, car il doit gérer de nombreux paramètres. Les modèles proposés dans la littérature ne semblent pas être vraiment adaptés à tous les cas.

ooOO Bibliographie OOoo

1. **COLEMAN B.D., FUOSS R.M.**
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5472-5476.
2. **FUOSS R.M., WATANABE M., COLEMAN B.D.**
J. Polym. Sci., 1960, 48, 5.
3. **ARENDS C.B.**
J. Chem. Phys., 1963, 39, 1903-1904.
4. **ALFREY T., LLOYD W.G.**
J. Chem. Phys., 1963, 38, 2, 318-321.
5. **TSUCHIDA E., IRIE S.**
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, 11, 789-799.
6. **PLATE N. A.**
Pure Appl. Chem., 1976, 46, 49-59.
7. **BOUCHER E.A., MOLLETT C.C.**
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, 15, 283-289.
8. **PRADNY M., SEVCIK S., DRAGAN S.**
Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, 54, 663-672.
9. **FRERE Y., GRAMAIN P.**
Macromol., 1992, 25, 3184-3189.
10. **BOUCHER E.A., MOLLETT C.C.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1982, 78, 75-88..
11. **BOUCHER E.A., GROVES J.A., MOLLETT C.C., FLETCHER P.W.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1977, 73, 1629-1635.
12. **NAVARRO-RODRIGUEZ D., FRERE Y., GRAMAIN P.**
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1992, 30, 2587-2594.
13. **VERDAVAINE P., DELFOSSE L., LUCQUIN M., LOUCHEUX C.**
Eur. Polym. J., 1980, 16, 1055.
14. **MUTEAU L., DELFOSSE L., CAZE C.**
Eur. Polym. J., 1980, 16, 1069.
15. **MUTEAU L., CAZE C., LOUCHEUX C.**
Eur. Polym. J., 1980, 16, 1063.
16. **MORCELET J., LOUCHEUX C.**
Makromol. Chem., 1975, 176, 315-331.
17. **CHOW L.Y., FUOSS R.M.**
J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1095-1100.
18. **TSUCHIDA E., SHINZO K., TERADA K., IRIE S.**
Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 473.

- 19 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 1657-1663.
- 20 **GHESEQUIERE D., CAZE C., LOUCHEUX C.**
Polym. Bull., 1983, 10, 282-287.
- 21 **MENSCHUTKIN N.**
Z. Phys. Chem., 1890, 6, 41.
- 22 **BOUCHER E.A., BABADI E.K., MOLLET C.C.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1978, 74,;1, 427.
- 23 **WATANABE M., FUOSS R.M.**
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 527.
- 24 **DRAGAN S., PETRARIU I., DIMA M.**
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, 19, 2881-2894.
- 25 **PRADNY M., SEVCIK S., VICEK P.**
Polym. Bull., 1984, 12, 337-342.
- 26 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 111-121.
- 27 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 1657-1663.
- 28 **PETIT M.A., JAZEFONVICZ J.**
J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21, 2589
- 29 **SHERRINGTON D.C., AKELAH A.**
Polym., 1983, 24, 147.
- 30 **BOUCHER EA., KHOSRAVI-BABADI E., MOLLETT CC.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1979, 75, 1728-1735.
- 31 **CARPOV A., LUCA C., DRAGAN S., PETRARIU I.**
J. Macromol. Sci.-Chem., 1985, A22, 907-929.
- 32 **PRADNY M., SEVCIK S., DRAGAN S.**
Collect. Czech. Chem. Commun., 1988, 53, 999-1006.
- 33 **BOUCHER E.A.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1972, 68,;I, 2295.
- 34 **BOUCHER E.A.**
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1973, 69,;II, 1839.
- 35 **BOUCHER E.A.**
Prog. Polym. Sci., 1978, 6, 63.
- 36 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1987, 188, 2875-2883.

CHAPITRE 4

Etude rhéologique
de nos systèmes
quaternisés.

Introduction.

Parmi les polymères associatifs, certains se composent d'un squelette macromoléculaire hydrophile sur lequel sont greffés un plus ou moins grand nombre de chaînons hydrophobes. Ils ont fait l'objet d'une recherche intensive durant cette dernière décennie. Ces systèmes, susceptibles de former des microdomaines hydrophobes en solution aqueuse, se comportent comme de véritables microréacteurs dans lesquels sont piégées des molécules peu solubles dans l'eau mais solubles en milieu organique. Ils ont ainsi de nombreuses applications industrielles.

L'étude du comportement en milieu aqueux de nos terpolymères VP-MADAME - MADAME quaternisé a été effectuée par une méthode physico-chimique classique : la viscosimétrie. La balance hydrophile/hydrophobe est contrôlée par la taille de l'agent alkylant et le nombre de sites quaternisés.

Après avoir exposé quelques généralités, nous étudierons dans ce chapitre l'influence du pH, de la concentration en électrolyte, de la longueur des chaînons et du pourcentage de quaternisation sur le comportement viscosimétrique des terpolymères.

A. Viscosimétrie.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue très certainement la technique la plus répandue actuellement en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage pratique sur les autres méthodes telles que la diffusion de la lumière, l'osmométrie, etc... sont dus essentiellement au fait qu'elle ne nécessite pas un appareillage complexe et onéreux. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables par ce procédé. Elles permettent d'obtenir des renseignements sur les dimensions macromoléculaires et sur les interactions polymère-solvant. La quasi-totalité des mesures de viscosité dans le domaine de la chimie macromoléculaire se fait par la détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

1. Mesure de viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est définie, à une température donnée, par la limite suivante :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spé}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad ([\eta] \text{ s'exprime généralement en dl.g}^{-1}.)$$

où $\eta_{spé}$ est la viscosité spécifique et c la concentration en polymère.

La viscosité intrinsèque est ainsi déterminée graphiquement à partir de la mesure directe, à une température donnée, de la viscosité absolue η_0 du solvant pur et de la viscosité absolue η des solutions macromoléculaires de concentration c variable.

Les viscosités η et η_0 sont en définitive calculées à partir de la viscosité cinématique découlant de la loi de Poiseuille :

$$\frac{\eta}{\rho} = Kt$$

où ρ est la masse spécifique du liquide

K est une constante d'appareillage pour un viscosimètre donné

t est le temps d'écoulement d'un volume V donné de liquide dans un tube capillaire vertical.

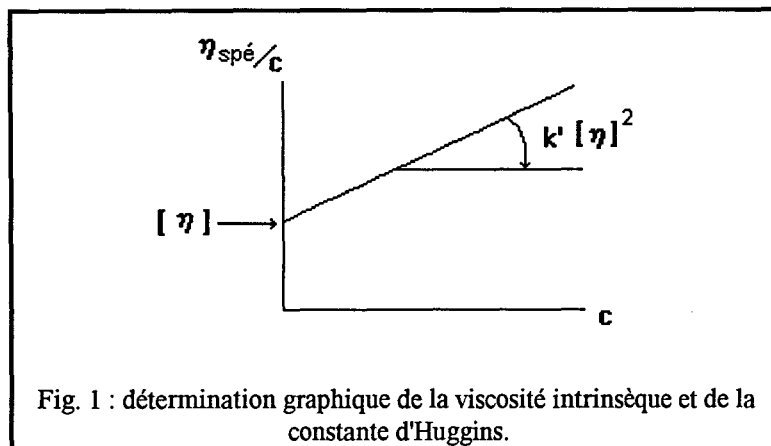
La linéarisation de ces relations aboutit à :

$$\boxed{\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o c} \cong \frac{t - t_o}{t_o c}} \quad (\text{car } \rho \cong \rho_o)$$

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ découle de l'équation empirique de Huggins [1] :

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

Il consiste à tracer, pour des concentrations en polymère inférieures au gramme par décilitre, la variation linéaire de $\eta_{spé}/c$ en fonction de la concentration c . La viscosité intrinsèque est alors égale à l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue :



La pente de cette droite permet le calcul de la constante k' de Huggins, dont la valeur est bien déterminée pour un couple polymère-solvant donné. Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0.3 et 0.8 pour les solutions de polymères linéaires [2]. Les valeurs les plus faibles sont obtenues lorsque l'échantillon macromoléculaire est dissous dans un bon solvant, les plus fortes correspondent aux milieux très peu solvatants. On observe, pour certains couples polymère-solvant, des valeurs de k' nettement supérieures à 0.8, elles sont habituellement considérées comme un critère de ramification [3, 4] ou comme un indice d'agrégation des chaînes [5, 6].

2. Paramètres influençant la viscosité.

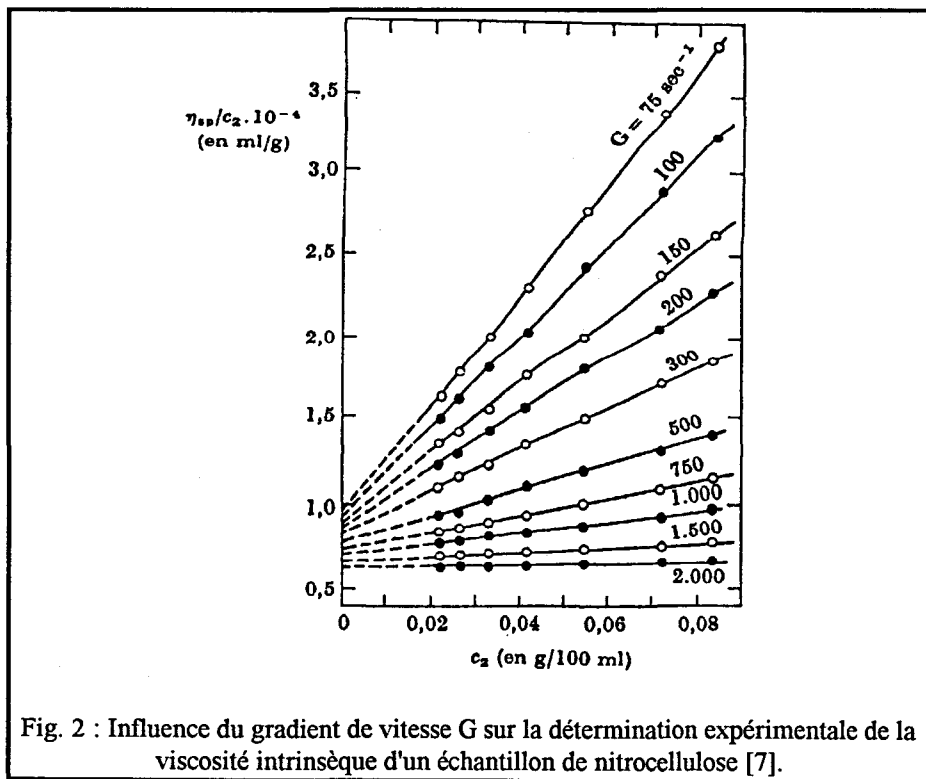
Les principaux paramètres susceptibles de modifier la valeur de la viscosité intrinsèque d'un polymère sont la nature du solvant, le gradient de vitesse, la température, la masse molaire du soluté.

→ la nature du solvant :

Nos systèmes seront étudiés en milieu aqueux, l'influence de la présence d'un petit électrolyte sera étudiée.

→ le gradient de vitesse :

Si la viscosité intrinsèque d'échantillons macromoléculaires de petites ou de moyennes masses moléculaires n'est pas fonction du gradient de vitesse imposé, on observe au contraire une dépendance pour les polymères de hautes masses moléculaires. Les solutions macromoléculaires correspondantes sont dites "non newtoniennes". Leur viscosité intrinsèque décroît alors lorsque le gradient de vitesse augmente (c.f. fig. 2) :

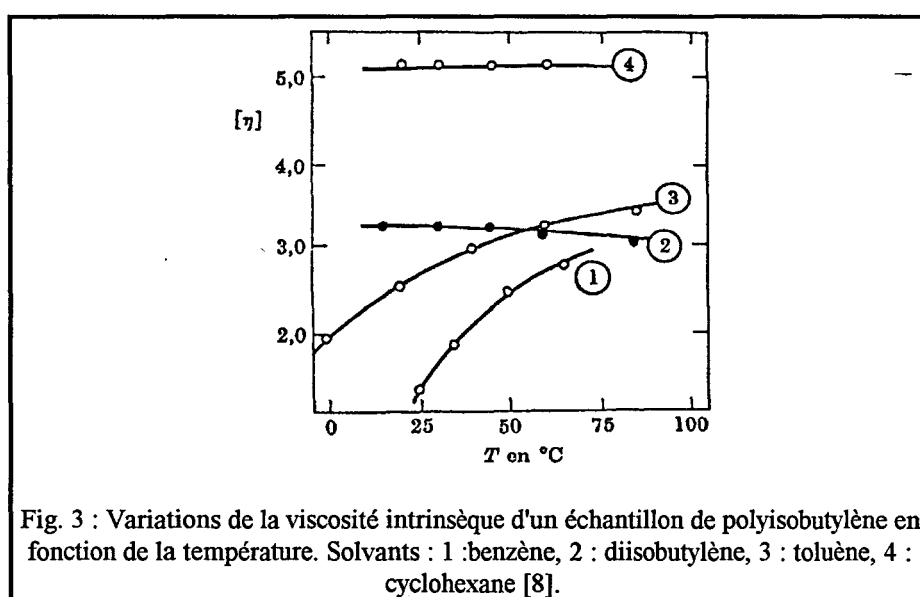


Cet effet a pour origine une déformation ainsi qu'une orientation des chaînes macromoléculaires isolées. Ainsi, afin de permettre la comparaison de nos mesures,

nous avons minimisé cet effet en utilisant toujours le même capillaire. Le temps d'écoulement de l'eau pure dans ce capillaire est 91.62s à 25°C.

→ la température :

Des mesures viscosimétriques effectuées à température variable montrent que la viscosité intrinsèque augmente ou diminue avec la température selon le couple polymère-solvant considéré. Dans des cas bien particuliers, $[\eta]$ peut être indépendante de la température :



Nous n'avons pas étudié l'influence de la température sur nos solutions polymères, nous avons mesuré le temps d'écoulement de nos solutions dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Le viscosimètre utilisé est un Schott Gerate AVS 400.

→ la masse molaire du soluté :

Plus la masse molaire du polymère est faible, plus sa viscosité intrinsèque est basse. Pour pouvoir effectuer des études comparatives, il est donc important que les systèmes de base aient à peu près la même masse molaire. Le détecteur réfractométrique de notre système de chromatographie par exclusion n'étant pas suffisamment sensible pour détecter la faible valeur de dn/dc de nos copolymères, leur masse n'a pas pu être déterminée. Cependant, leur mode de synthèse est rigoureusement identique, et la comparaison de leur viscosité intrinsèque amène à penser que leurs masses sont voisines :

composition du copolymère	[NaCl] en mol/l	$[\eta]$ en dl/g
11MADAME 89VP	0	0.352
25MADAME 75VP	0	0.351
75MADAME 25VP	0	0.340

Remarque : \triangleright Le polyMADAME a été synthétisé par une méthode différente de celle des copolymères, la réaction de polymérisation ayant été arrêtée à 10% de conversion. La faible valeur de sa viscosité intrinsèque est significative de sa faible masse molaire par rapport aux copolymères :

$$\text{polyMADAME : } [\eta] = 0.086 \text{ dl/g dans l'eau pure.}$$

\triangleright La variation de η_{sp}/c est linéaire en fonction de la concentration c , ceci confirme que dans l'eau pure, la fonction amine tertiaire est sous forme neutre.

B. Présentation de différents types d'associations chez les polymères associatifs.

L'eau joue un rôle très important car elle détermine les propriétés et donc l'utilité de ce type de polymères en solution. La solvation des chaînes macromoléculaires peut engendrer des conformations classiques (a et b fig. 4) ou des structures amphiphiles plus complexes (c-e fig. 4) :

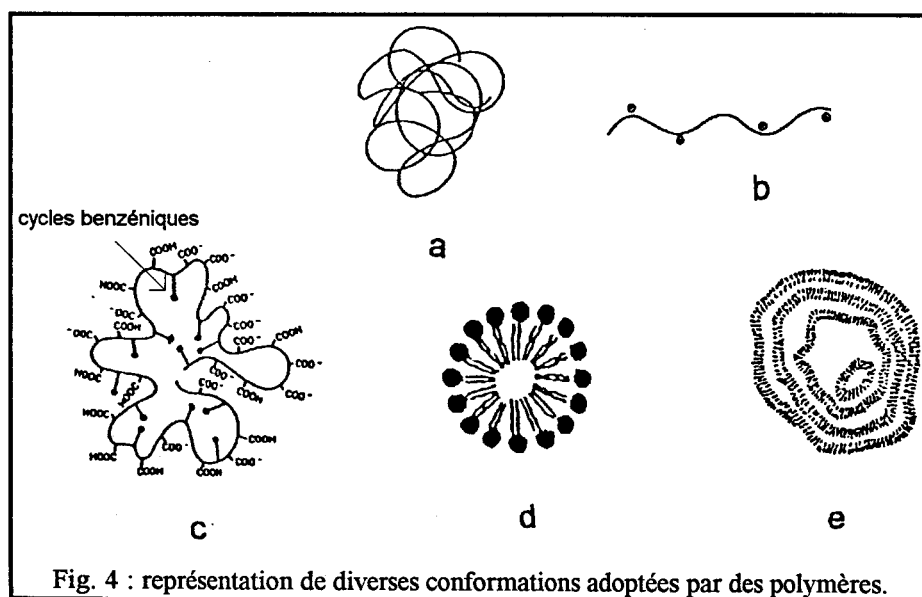


Fig. 4 : représentation de diverses conformations adoptées par des polymères.

Les structures a et b sont utilisées pour le contrôle rhéologique dans diverses applications, et les structures c, d et e des molécules amphiphiles sont utilisées dans la formulation, la catalyse à transfert de phase ou dans le domaine du transport, du

ciblage et de la libération de principes actifs [9]. Le but de la quaternisation de nos copolymères est de former des structures telles que les structures c ou d. En effet, une macromolécule hydrophile modifiée par des chaînes latérales hydrophobes (polysavons) peut former des microdomaines hydrophobes, des micelles ou des agrégats intermoléculaires.

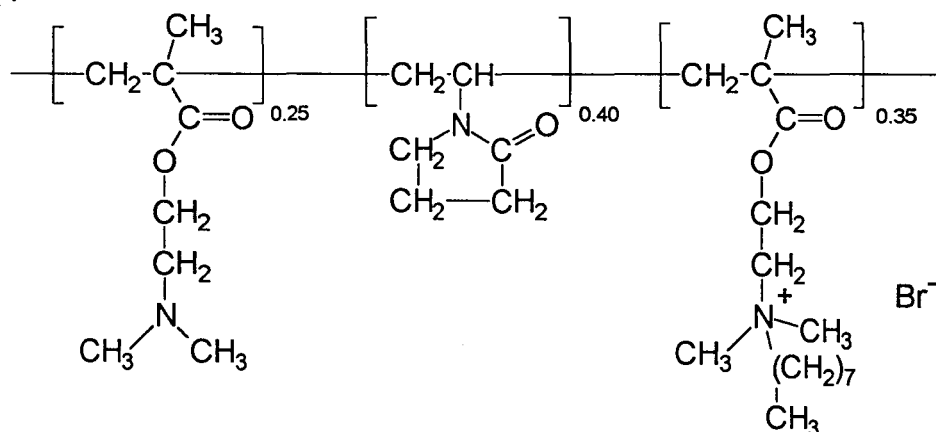
Jusqu'à présent, les études ont principalement porté sur des dérivés de l'acide polyacrylique et polyméthacrylique sous diverses formes hydrophiles (acrylate de sodium, N-isopropylacrylamide...[10-12, 24]) combinés à de longues chaînes aliphatiques, des fluorocarbures ou des hydrocarbures aromatiques. La polyvinylpyridine partiellement quaternisée par des halogénures d'alkyles a également été beaucoup étudiée [13-15].

C. Nomenclature utilisée pour nos copolymères modifiés.

Par la suite, nous utiliserons pour nos polymères la nomenclature définie dans le tableau suivant, déterminée à partir des fractions molaires de chaque type d'unité de répétition constituant le copolymère :

%MADAME	%VP	% de motifs quaternisés par C ₈ H ₁₇ Br	% de motifs quaternisés en C ₁₂ H ₂₅ Br	% de motifs quaternisés en C ₁₆ H ₃₃ Br	Nomenclature
x	y	z	-	-	xMADAME yVP zC8
x	y	-	z	-	xMADAME yVP zC12
x	y	-	-	z	xMADAME yVP zC16

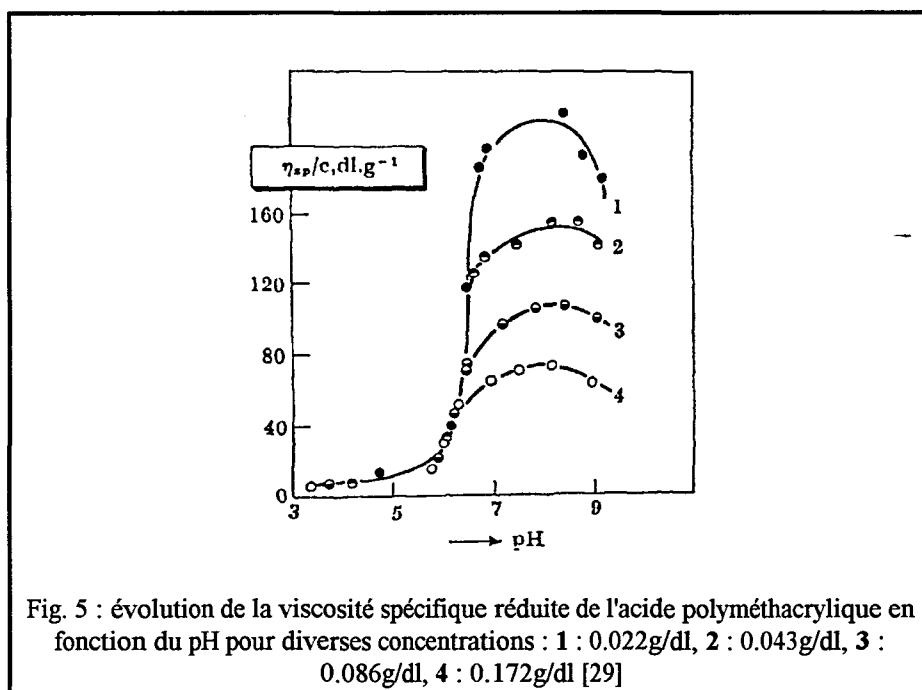
Exemple :



Nom attribué : 25MADAME 40VP 35C8

2. Etude du comportement rhéologique de nos terpolymères en fonction du pH

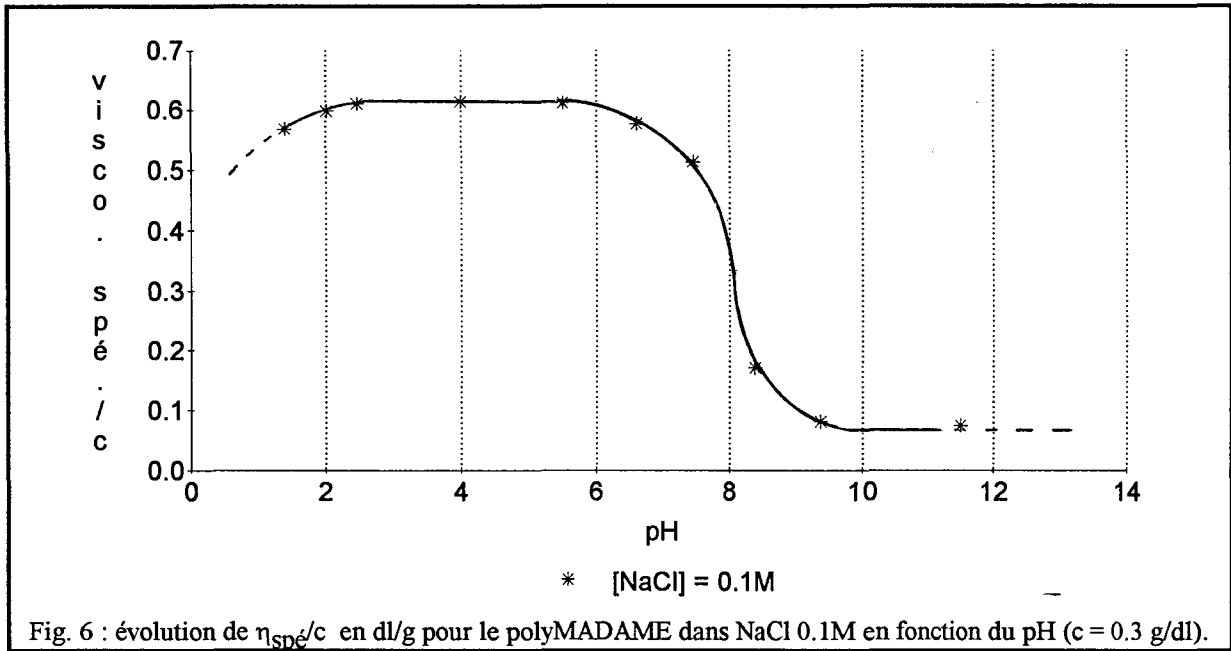
De nombreuses études ont montré que la viscosité d'une solution de polymère peut être affectée par son pH [16-19] :



C'est pourquoi nous avons étudié le comportement viscosimétrique du polyMADAME, de la polyVP et d'un terpolymère VP-MADAME-C8 en fonction du pH. L'étude ultérieure de nos systèmes se faisant en présence de sel, nous avons solubilisé les polymères dans une solution de chlorure de sodium et fait varier le pH par ajout de soude ou d'acide chlorhydrique.

A. Etude du polyMADAME

L'étude est faite dans NaCl 0.1M à 25°C. La variation de la viscosité spécifique du polyMADAME en fonction du pH est la suivante :

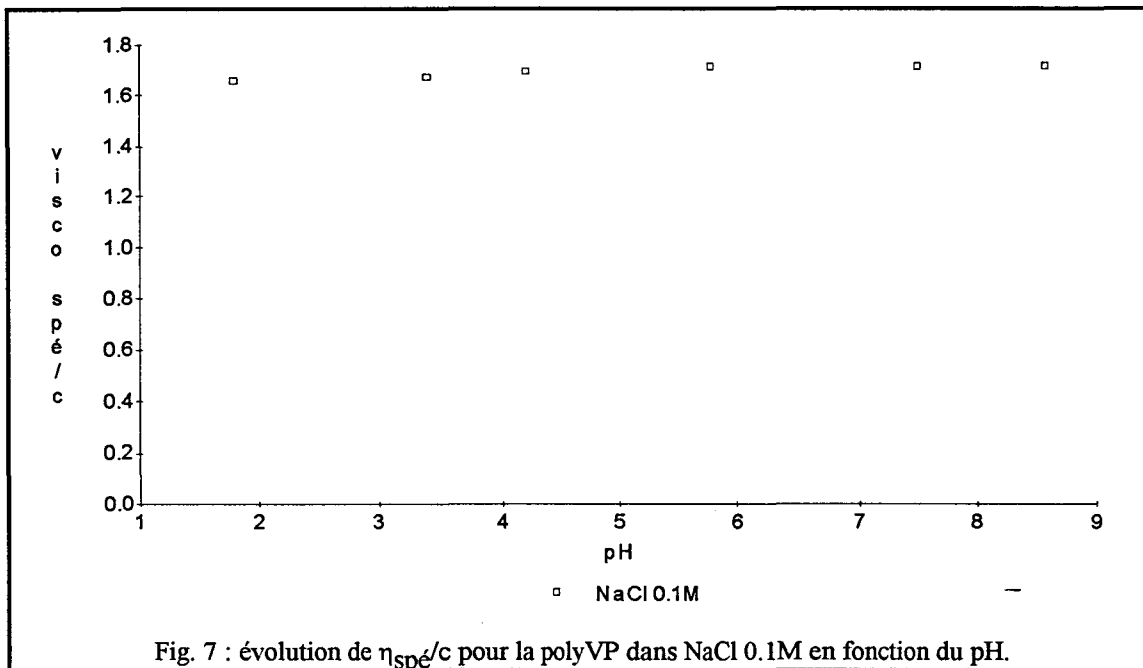


En milieu basique ($\text{pH} \geq 10$), η_{sp} ne varie pas avec le pH. Les unités MADAME ne sont pas chargées et le pH n'a aucune influence sur la dimension moléculaire du polymère non-ionique. Pour un pH compris entre 10 et 6, on assiste peu à peu à une ionisation des unités MADAME par ajout d'HCl, le polymère devient alors polyélectrolyte. La répulsion entre les charges amène à une extension de la chaîne macromoléculaire, et donc à une augmentation de la viscosité du milieu. Puis, pour un pH compris entre 6 et 2, la taille du polyélectrolyte ne varie plus, celui-ci étant totalement ionisé. Enfin, pour un pH inférieur à 2, la viscosité spécifique diminue car l'acide chlorhydrique présent en grande quantité joue alors le rôle d'un petit électrolyte au même titre que le chlorure de sodium, la force ionique de la solution est alors augmentée, ce qui provoque une contraction de la macromolécule et donc une diminution de la viscosité.

$$\Downarrow \text{ On a : } \frac{(\eta_{sp})_{acide}}{(\eta_{sp})_{basique}} \approx 7,5 \text{ pour le polyMADAME.}$$

B. Etude de la polyVP.

La viscosité d'une solution de polyVP dans NaCl 0.1M ne semble pas être sensible aux fluctuations de pH, ce qui correspond bien au comportement d'un polymère hydrosoluble non ionisable :



Les légères variations observées sont dans le domaine de l'erreur expérimentale.

↳ On a :
$$\frac{(\eta_{sp})_{acide}}{(\eta_{sp})_{basique}} \approx 1 \text{ pour la polyVP.}$$

C. Etude des copolymères VP-MADAME.

Lors de l'étude de copolymères VP-MADAME, seules les unités MADAME seront sensibles au pH et engendreront une extension de la chaîne en milieu acide. Il est donc important d'étudier le phénomène en fonction de la fraction en MADAME dans le copolymère.

1. Variation de la fraction en MADAME.

Nos études potentiométriques, présentées dans le premier chapitre, ont montré que plus la fraction en MADAME dans le copolymère est élevée, plus le pKa est faible :

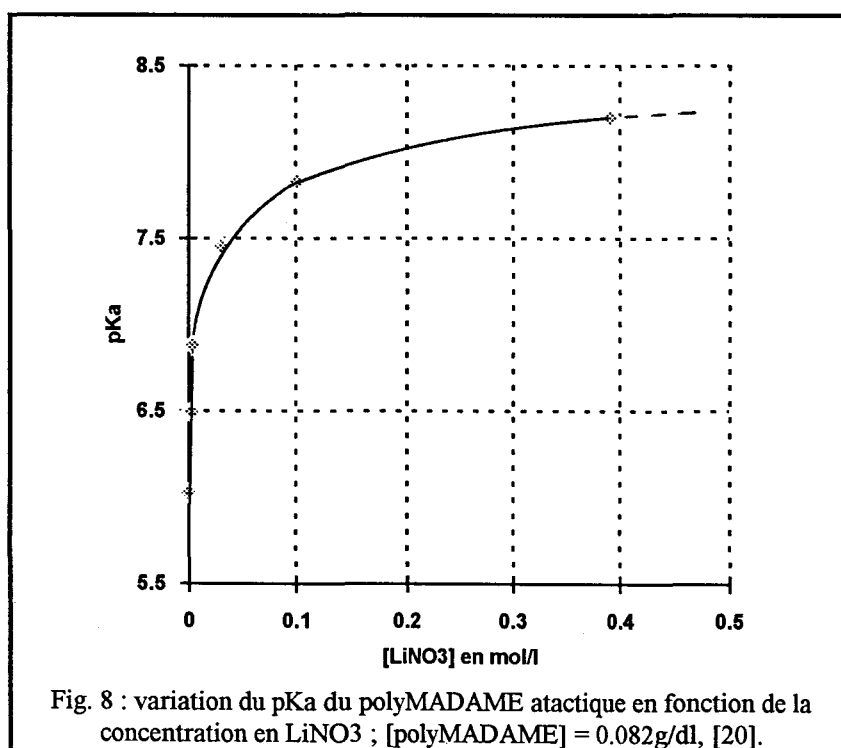
F_{MADAME}	12	23	75	100
pKa dans NaCl 1M	8.39	8.38	8.28	8.13
pKa dans H ₂ O	7.4	7.3	6.6	6.1

Les écarts de pKa entre les différents copolymères ont une influence sur le pH pour lequel le saut de viscosité a lieu. Cependant, on remarque qu'en milieu sel, l'écart de pKa entre le polyMADAME et le copolymère à 11% de MADAME n'est que d'environ 0.3 unité. Le saut de viscosité ne sera alors pratiquement pas déplacé.

↳ On peut donc conclure que les comparaisons viscosimétriques de solutions de copolymères ayant la même concentration en sel et le même pH sont possibles lorsque le pH se situe hors de la zone transitionnelle, car les séquences de MADAME se trouvent dans un même état d'ionisation, quelle que soit la teneur en MADAME dans le copolymère.

2. Influence de la concentration en sel.

Le pKa du polyMADAME dépend étroitement de la teneur en sel de la solution dans lequel il est solubilisé. La variation du pKa du polyMADAME en fonction de la teneur en LiNO_3 dans la solution a été déterminée par Pradny et Sevcik [20] :

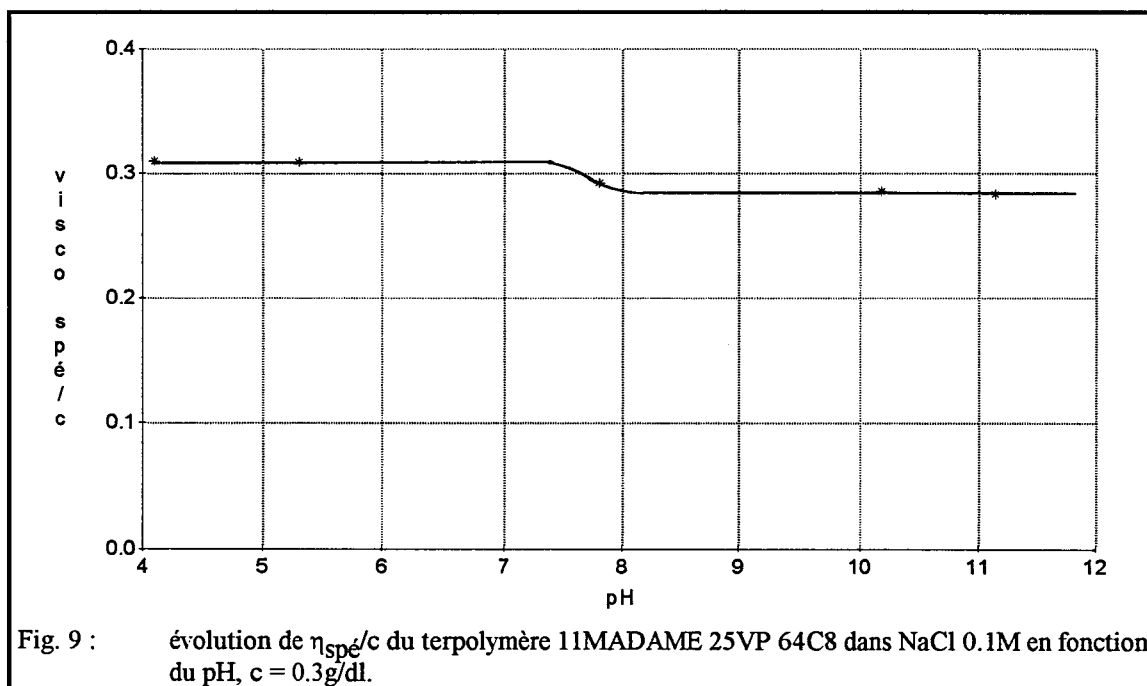


Notre étude viscosimétrique a été effectuée dans des solutions dont les concentrations en sel varient de 0.05 à 0.5M. Dans cette zone de concentration, les résultats de Pradny et Sevcik montrent que la variation de pKa est très faible. Ainsi, la zone de pH de l'état transitoire ne devrait varier que très légèrement par rapport à la concentration en sel.

↳ Il est donc raisonnable de comparer les viscosités de solutions de copolymères VP-MADAME dont les concentrations en sel sont différentes, mais dont le pH est du même ordre de grandeur (en excluant bien sûr les solutions dont le pH se situe dans la zone transitionnelle, c'est à dire entre 6.5 et 8.5).

D. Etude des terpolymères.

Parmi les terpolymères synthétisés, celui qui a la plus forte fraction en unité MADAME non quaternisées a la composition suivante : 11MADAME 25VP 64C8. Nous avons étudié l'influence du pH sur la viscosité de ce polymère en solution saline ([NaCl]=0.1M). Les résultats sont les suivants :



On remarque que la transition conformationnelle a lieu pour un pH compris entre 6.5 et 8.5 comme pour le polyMADAME. Cependant, l'extension de la macromolécule en milieu acide est très faible.

On a en fait :

$$\frac{(\eta_{sp})_{acide}}{(\eta_{sp})_{basique}} \approx 1.09$$

Les viscosités intrinsèques du terpolymère 11MADAME 25VP 64C8 en milieu acide et basique dans NaCl 0.1M sont peu différentes:

pH	11	6
$[\eta]$ en dl/g	0.209	0.235

↪ *On peut donc conclure que l'extension de nos terpolymères par ionisation des unités MADAME non quaternisées est très faible, et n'a qu'une légère importance dans la conformation de la macromolécule.*

Remarque : L'étude viscosimétrique aurait pu se faire en milieu tamponné, mais nous avons pensé que l'ajout de molécules organiques aurait pu perturber, dans le bon ou le mauvais sens, la formation de microdomaines.

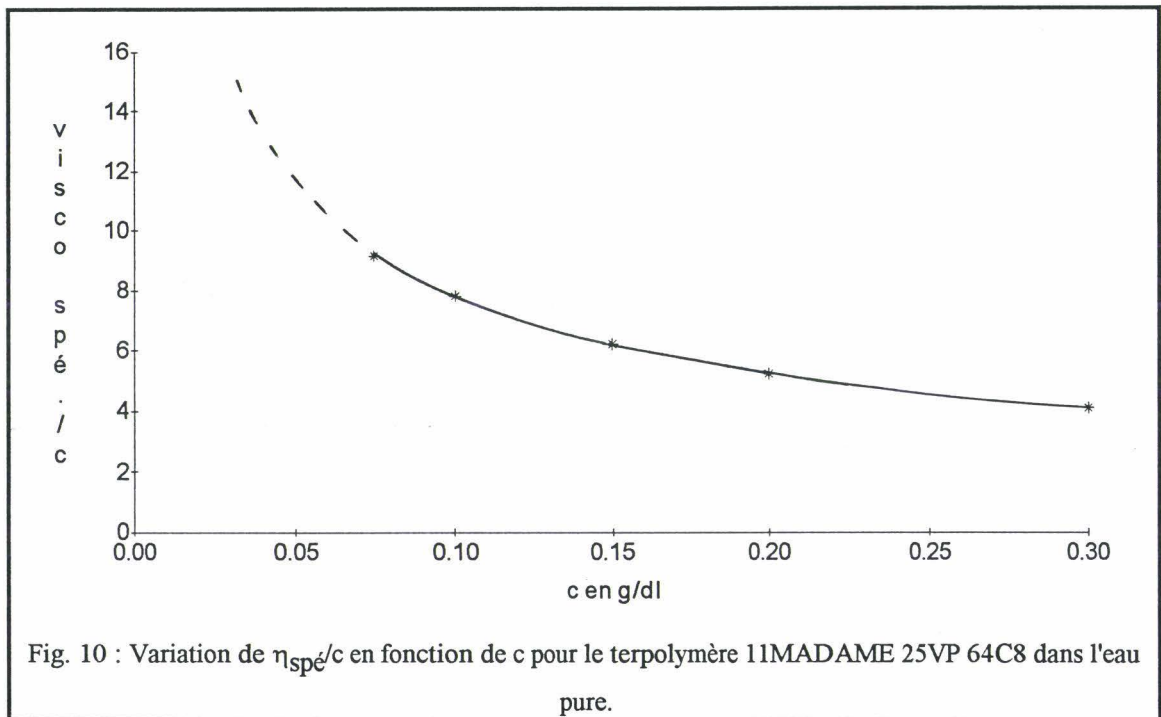
3. Etude du comportement rhéologique de nos terpolymères en fonction de la concentration saline.

A. Effet de polyélectrolyte.

Nos terpolymères quaternisés étant des polyélectrolytes, leur comportement viscosimétrique en milieu aqueux est particulier, et l'ajout d'un petit électrolyte peut modifier totalement leur dimension moléculaire.

1. Comportement en absence de sel.

Un polyélectrolyte dans l'eau pure ne suit pas une loi viscosimétrique linéaire en fonction de la concentration en polymère c . On observe une augmentation de η_{sp}/c lors de la dilution de la solution :

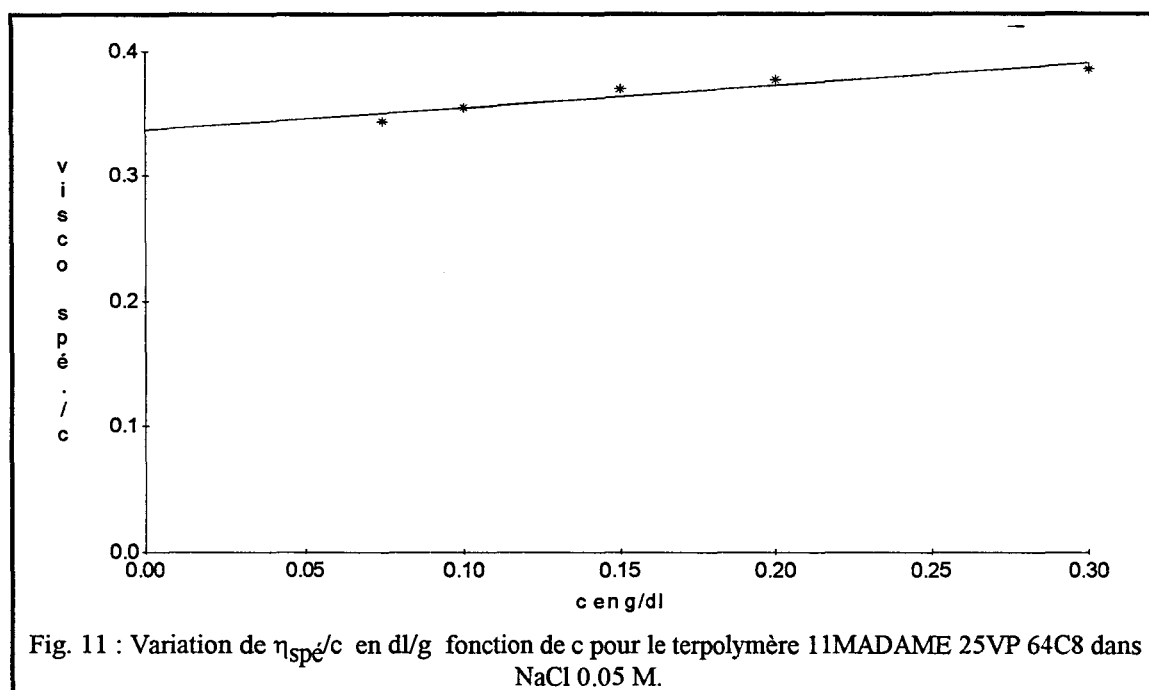


En fait, dans un milieu relativement concentré, les interactions ioniques intermoléculaires provoquent une contraction de la chaîne macromoléculaire. Par dilution, ces interactions s'affaiblissent et les macromolécules se déploient peu à peu, les interactions ioniques intramoléculaires entraînent une augmentation de la viscosité de la solution. La détermination de la viscosité intrinsèque n'est pas aisée dans ce cas, de nombreux auteurs ont proposé des relations empiriques pour extrapoler les résultats

à concentration nulle [30], mais il est commode d'ajouter un petit électrolyte pour pallier cet effet.

2. Comportement en présence de sel.

L'ajout d'un petit électrolyte dans la solution de polyélectrolyte écrante les interactions ioniques inter et intramoléculaires. Ainsi, lorsque la concentration en sel est suffisante, on tend vers le comportement d'un copolymère non chargé, η_{sp}/c diminue fortement, devient linéaire, et la viscosité intrinsèque se détermine facilement :



B. Influence de la concentration en sel.

1. Cas d'un polyélectrolyte classique.

L'apport d'une faible quantité de sel tel que NaCl augmente la force ionique de la solution. En conséquence, plus cette force ionique sera importante, plus la contraction de la macromolécule sera forte et la viscosité diminuera :

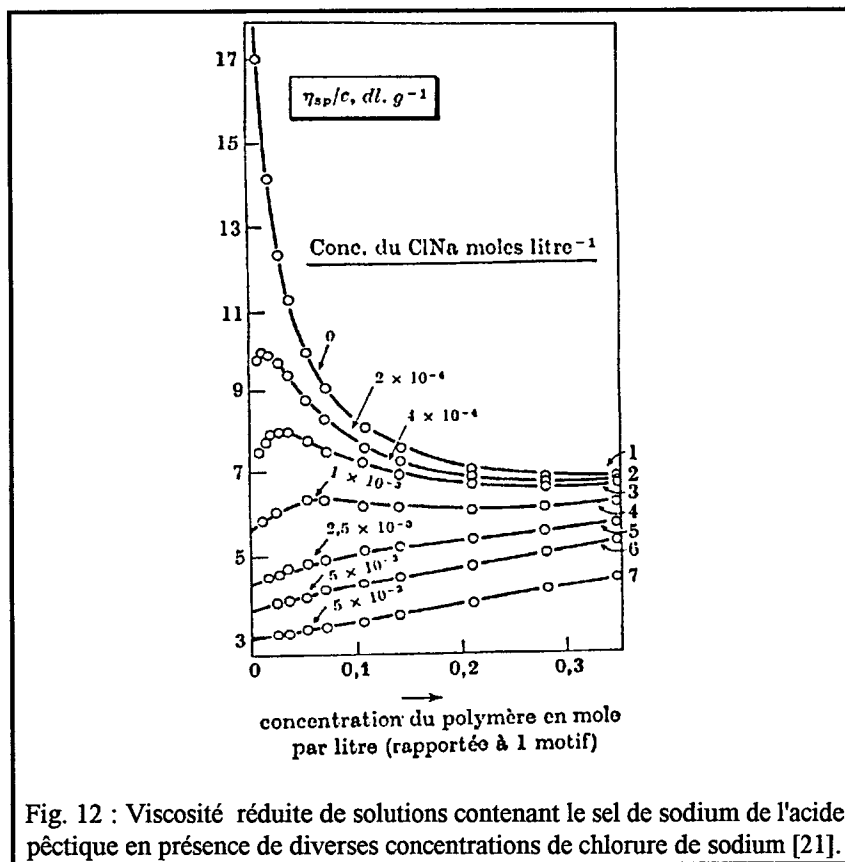


Fig. 12 : Viscosité réduite de solutions contenant le sel de sodium de l'acide pectique en présence de diverses concentrations de chlorure de sodium [21].

Tous les polyélectrolytes n'adoptent pas ce comportement, la viscosité des polyampholytes varie différemment avec la concentration en sel.

2. Cas des polyampholytes.

Dans le cas des polyampholytes, les propriétés rhéologiques en solution aqueuse dépendent de la concentration saline, mais aussi de la fraction des groupes cationiques par rapport à celle des groupes anioniques, donc du pH de la solution (même lorsqu'on est à égalité de charges positives et négatives portées par le polymère, c'est à dire au point isoélectrique, les interactions ne disparaissent pas). Cependant, la viscosité intrinsèque du polyampholyte augmente généralement avec la concentration saline. C'est notamment ce qu'avaient constaté Schulz et coll. (cf. fig. 13) [22] :

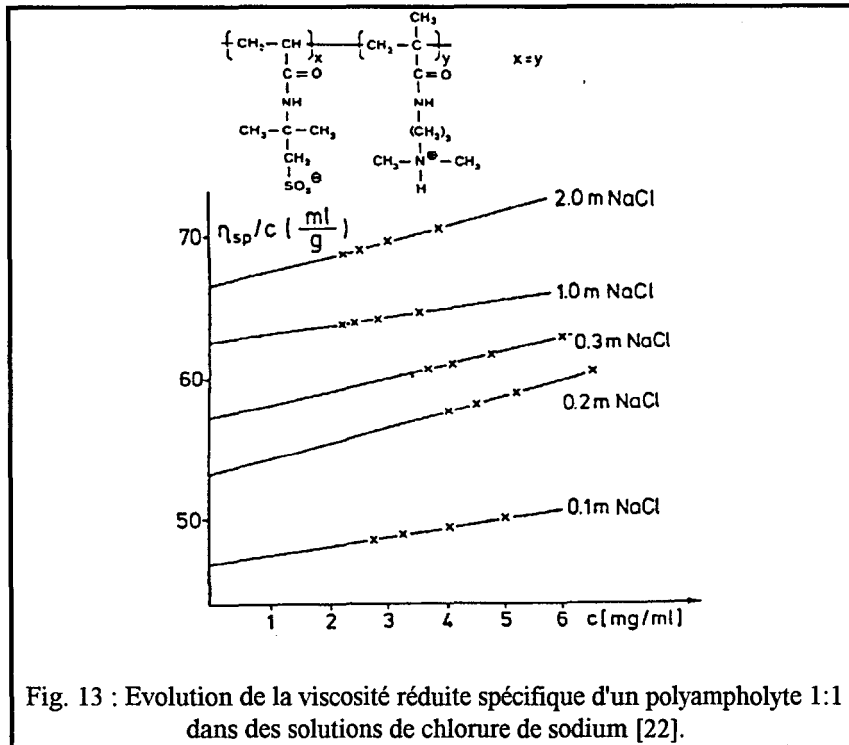


Fig. 13 : Evolution de la viscosité réduite spécifique d'un polyampholyte 1:1 dans des solutions de chlorure de sodium [22].

En fait, pour de faibles concentrations salines, les attractions électrostatiques se font entre groupes anioniques et cationiques voisins. En augmentant la concentration en sel, ces interactions sont écrantées par les petits électrolytes et il en découle une forte extension de la pelote macromoléculaire, d'où une augmentation de la viscosité intrinsèque.

La comparaison entre le comportement d'un polyélectrolyte simple et d'un polyampholyte est représentée sur la figure suivante :

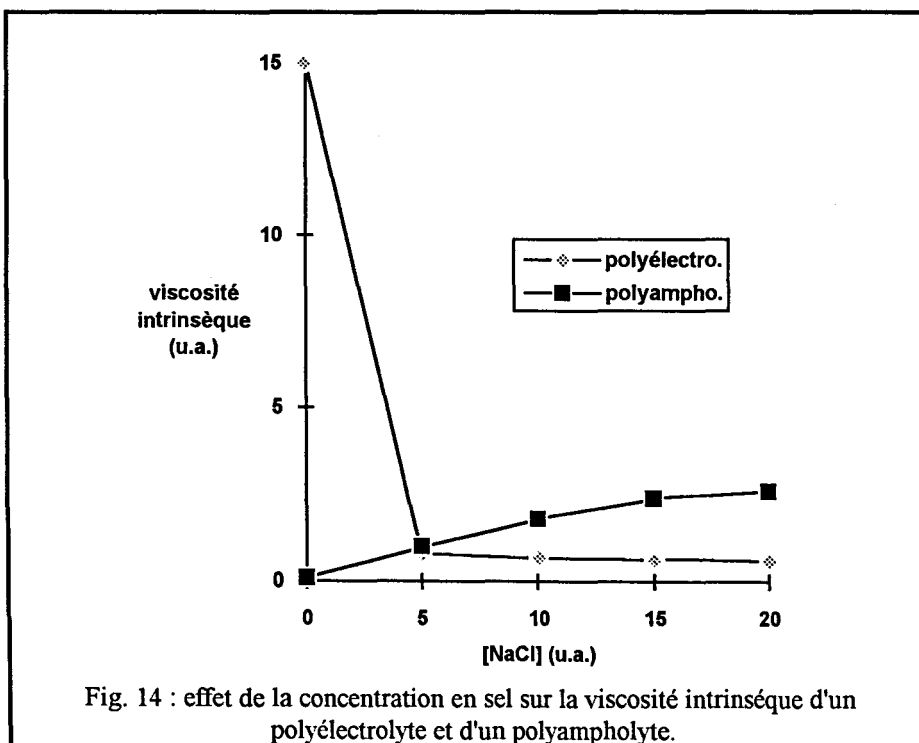


Fig. 14 : effet de la concentration en sel sur la viscosité intrinsèque d'un polyélectrolyte et d'un polyampholyte.

3. Cas de nos terpolymères.

Le comportement de nos terpolymères est gouverné par la balance entre les répulsions électrostatiques et les interactions hydrophobes, il dépend donc de la force ionique de la solution.

Nous avons suivi l'évolution de la viscosité d'une solution de 11MADAME 25VP 64C8 en fonction de la force ionique :

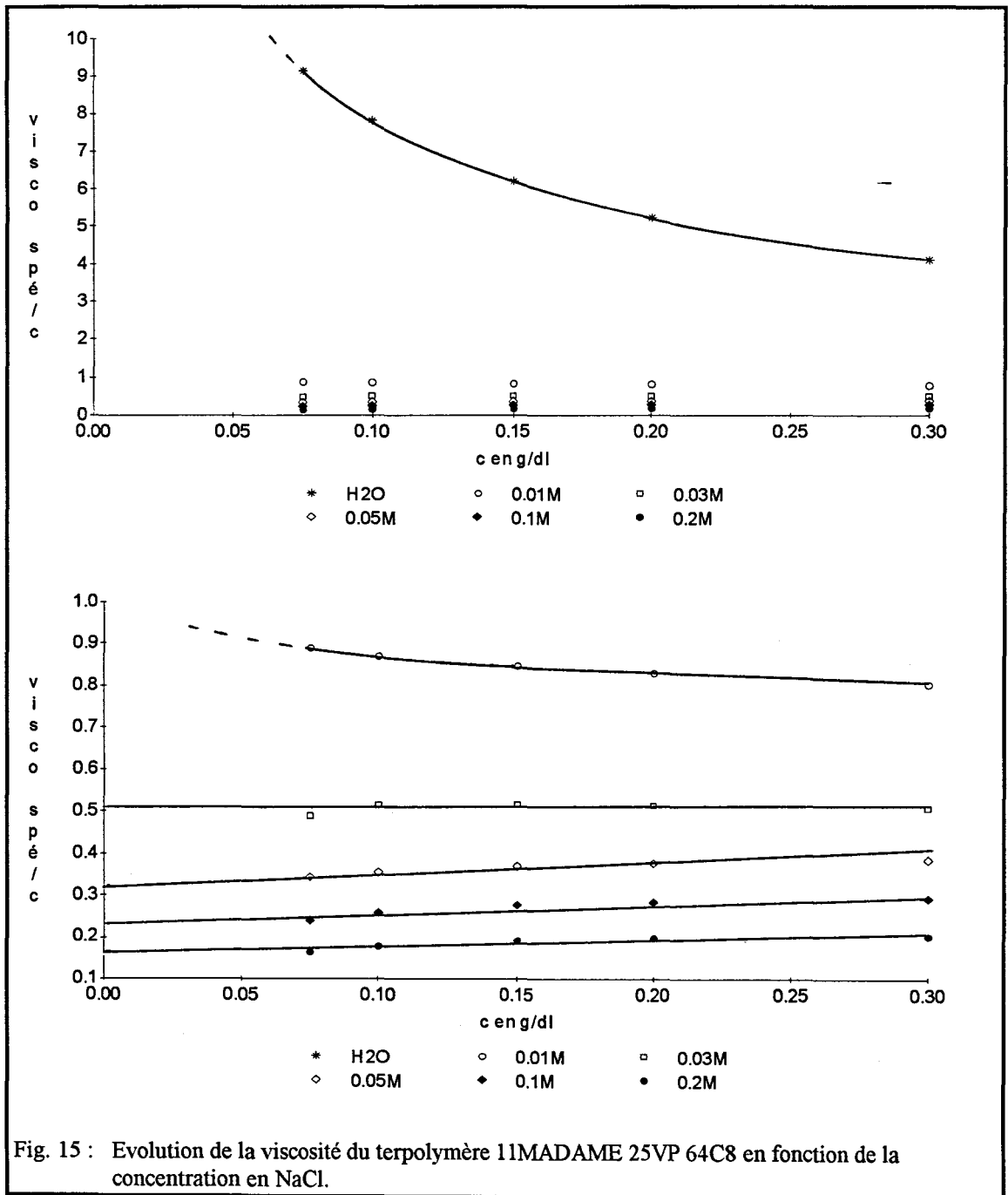
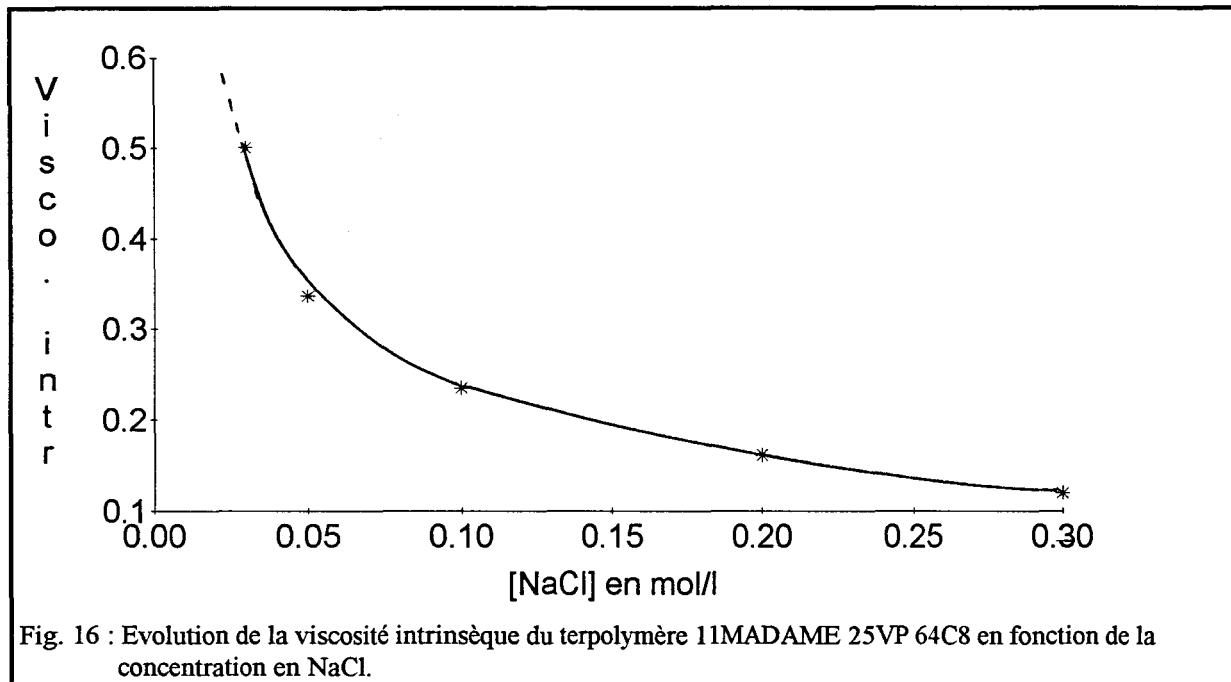
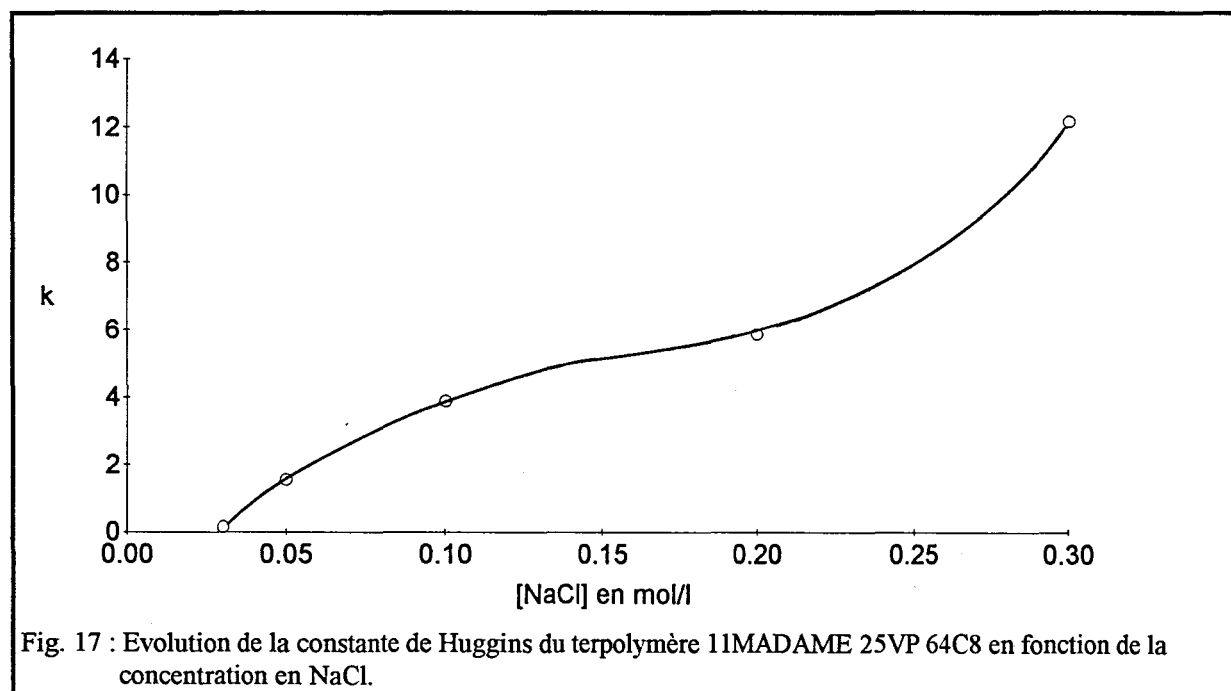


Fig. 15 : Evolution de la viscosité du terpolymère 11MADAME 25VP 64C8 en fonction de la concentration en NaCl.

Le comportement de nos terpolymères est semblable à celui d'un polyélectrolyte classique : par augmentation de la force ionique de la solution, la chaîne macromoléculaire se contracte de plus en plus et la viscosité intrinsèque diminue :



On remarque également que plus la force ionique est importante, plus la constante de Huggins est élevée :



Lors de l'ajout du sel, les valeurs de k' nettement supérieures aux valeurs correspondant à un polymère linéaire en milieu sel montrent l'existence de microdomaines hydrophobes dus aux faibles interactions polymère-solvant. En fait, en augmentant la force ionique, les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont suffisamment affaiblies pour permettre une agrégation des chaînes hydrophobes. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bock et coll. à propos des terpolymères

acrylamide, acrylate de sodium et N-alkylacrylamide [23] et ceux obtenus par Strauss et coll. lors de l'étude de copolymères bromure de N-Ethyl 4-vinylpyridinium ,bromure de N-dodecyl 4-vinylpyridinium [24].

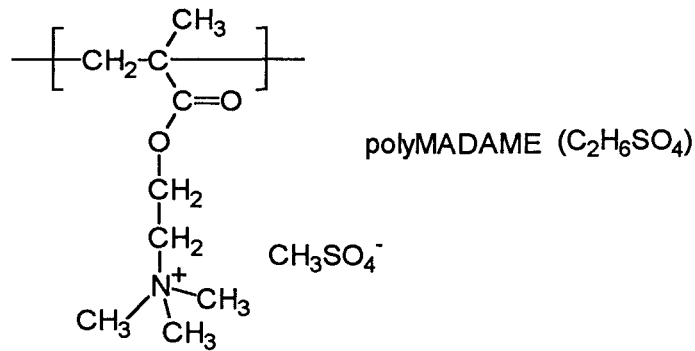
Remarque : La concentration en sel ne peut pas être élevée à l'infini, car à partir d'une certaine concentration "limite", le polymère n'est plus soluble dans la solution saline. Cette concentration saline limite dépend de la composition du polyelectrolyte :

$[\text{NaCl}]_{\text{max.}}$ pour une concentration en polymère de 0.3g/dl, à 25°C.	Composition du terpolymère
3.5M	1MADAME 89VP 10C8
1.2M	4.1MADAME 75VP 20.9C8
0.3M	11MADAME 25VP 64C8

En fait, plus la fraction en motif ionisé est élevée, plus la concentration limite en NaCl est faible, ce qui avait déjà été observé par Narh et coll. [25]. En fait, l'addition de sel écrante les interactions électrostatiques, diminue le rayon de giration de la chaîne, joue dans le même sens que les forces d'interaction hydrophobes, et amène le système à précipiter. Donc si la densité de charge est élevée, une faible concentration de sel suffit à écranter l'interaction des charges, celles-ci étant proches les unes des autres. Par contre, si la densité de charge est plus faible, une plus forte concentration de sel sera nécessaire à écranter les interactions des charges dont l'éloignement est grand, la concentration limite en sel est donc plus élevée. Notons également que cette concentration saline limite dépend de la nature du sel et de la concentration en polymère.

C. Influence de la nature du sel.

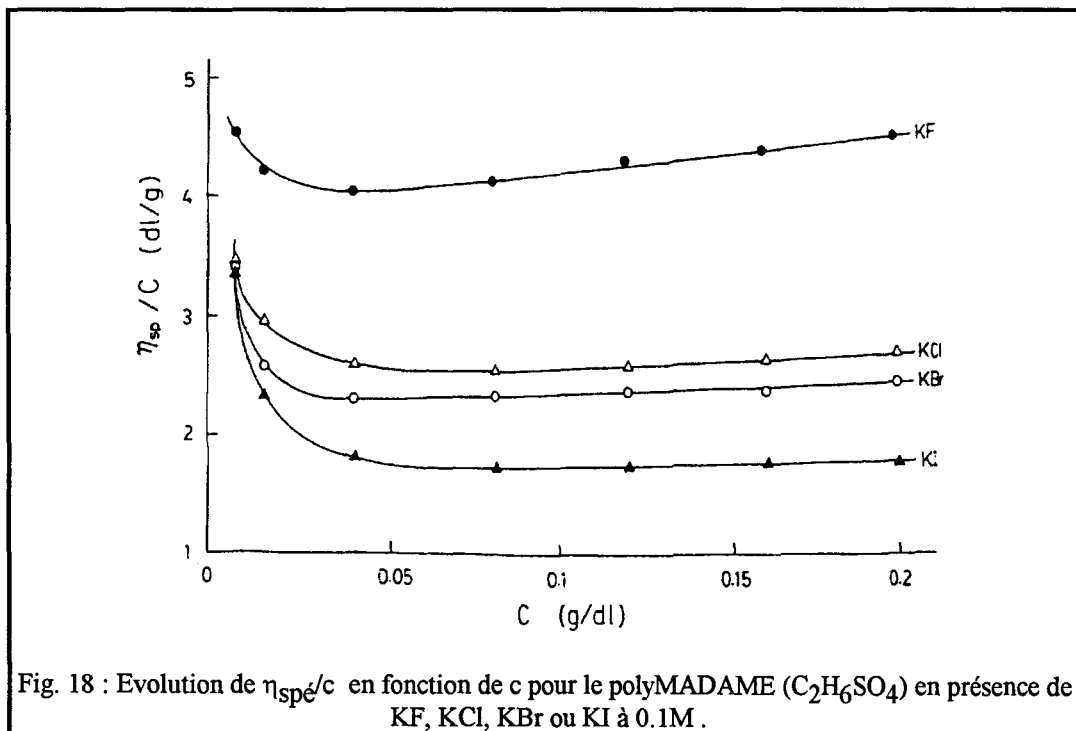
La viscosité intrinsèque d'un polyelectrolyte en présence de sel dépend à la fois de la nature du cation et de celle de l'anion. Liaw et coll. ont étudié la viscosité intrinsèque du polyMADAME quaternisé par le sulfate de méthyle [17] :



Ils ont tout d'abord étudié l'influence de sels ayant leur cation en commun (K^+), puis l'influence de sels ayant leur anion en commun (Cl^-).

1. Influence de l'anion.

La figure suivante représente le comportement viscosimétrique du polyMADAME ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) en présence de différents sels ayant leur cation K^+ en commun :



Les valeurs de $[\eta]$ et de k' obtenues par Liaw et coll. sont regroupées dans le tableau suivant :

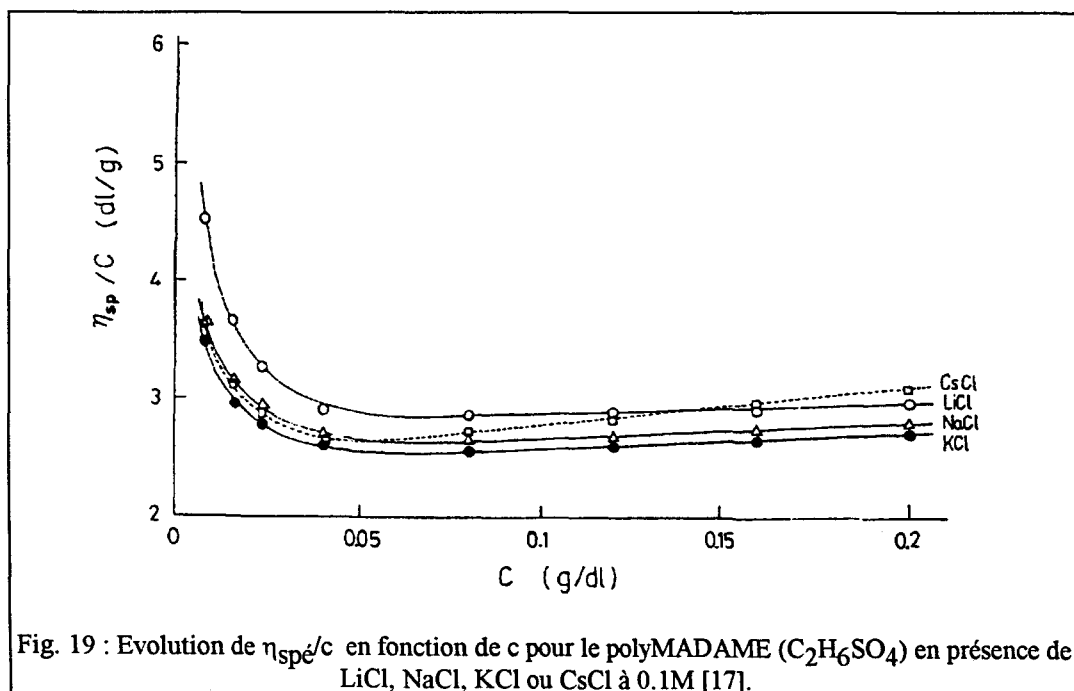
Sel (0.1M)	$[\eta]$ en dl/g	k'
KF	3.86	0.21
KCl	2.43	0.23
KBr	2.24	0.25
KI	1.70	0.28

Les résultats montrent une augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère dans l'ordre suivant $KF > KCl > KBr > KI$. En fait, les interactions entre solvant salé et polymère augmentent avec la grosseur de l'anion, la diminution de la constante de Huggins en est significative. Ces résultats peuvent être rapprochés de l'effet de "condensation" des petits ions au niveau des polyions, qu'avait observé Manning [31] : plus l'anion est petit, plus son champ est élevée, donc plus il est attiré par les charges positives du polyélectrolyte. Ainsi, plus l'anion sera petit, plus sa densité locale au niveau du polyélectrolyte sera forte, et plus la viscosité intrinsèque du polymère sera élevée.

↳ Plus l'anion est gros, plus la viscosité intrinsèque est faible.

2. Influence du cation.

Les mêmes auteurs ont étudié le comportement viscosimétrique du polyMADAME ($C_2H_6SO_4$) en présence de différents sels ayant l'ion chlorure en commun :



Sel (0.1M)	$[\eta]$ en dl/g	k'
LiCl	2.80	0.11
NaCl	2.53	0.21
KCl	2.43	0.23
CsCl	2.47	0.50

Ils observent ici qu'une faible augmentation de la viscosité intrinsèque dans l'ordre suivant : $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} \approx \text{CsCl}$. La constante de Huggins, qui représente les interactions polymère-solvant, augmente dans l'ordre suivant : $\text{CsCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$. Les cations n'interviennent pas directement dans le phénomène de "condensation" des anions. En fait, plus le cation sera petit, plus il sera attiré par les ions chlorure condensés, et plus la viscosité intrinsèque sera élevée. Ces cations n'étant pas directement liés au polyélectrolyte, leur influence sur la viscosité intrinsèque sera plus faible que l'influence de l'anion.

↪ *A densité de charge égale, plus le cation est gros, plus les interactions polymère-solvant sont faibles et plus la viscosité intrinsèque diminue.*

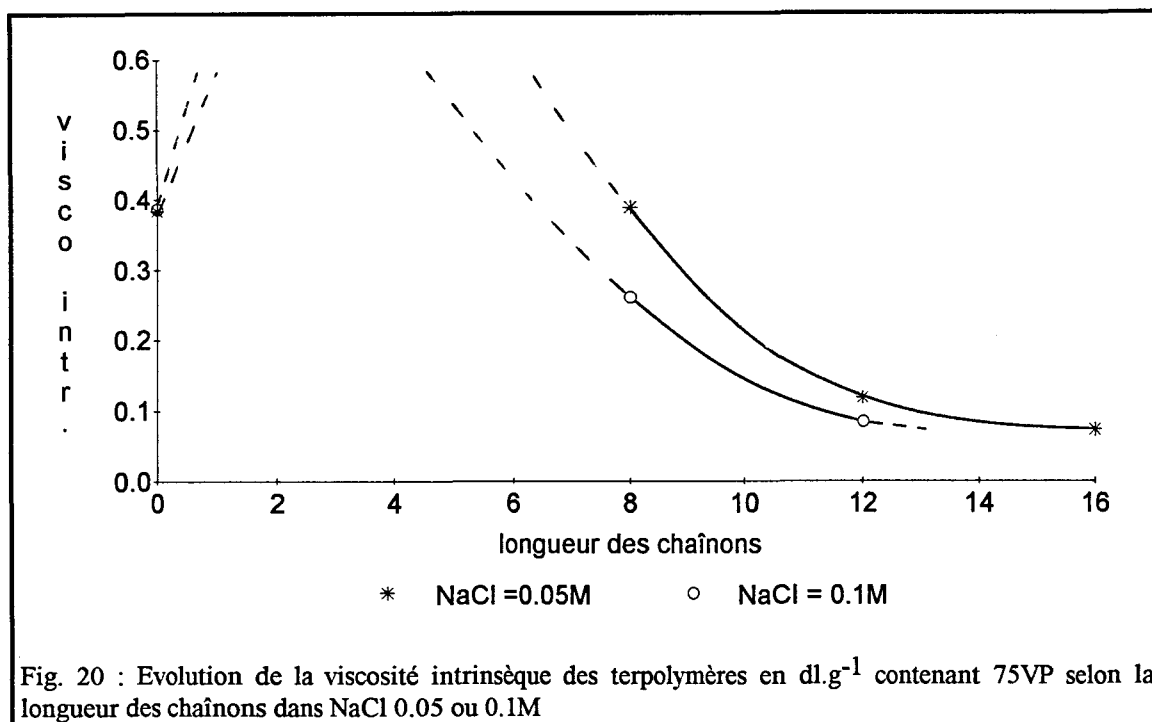
Nos études viscosimétriques sont effectuées dans des solutions de chlorure de sodium, ce sel étant le plus couramment utilisé.

4. Influence de la longueur des chaînons des motifs quaternisés.

A. Résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé trois longueurs de chaînons différents : des chaînes alkyles à 8, 12 ou 16 carbones. Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la longueur des chaînons sur le copolymère 75VP 25MADAME modifié. Afin d'obtenir des systèmes très compacts, nous avons utilisé une solution de chlorure de sodium la plus concentrée possible : 0.1M. A cette concentration, le terpolymère qui possède des chaînons en C₁₆ n'est plus soluble.

Les résultats sont les suivants :

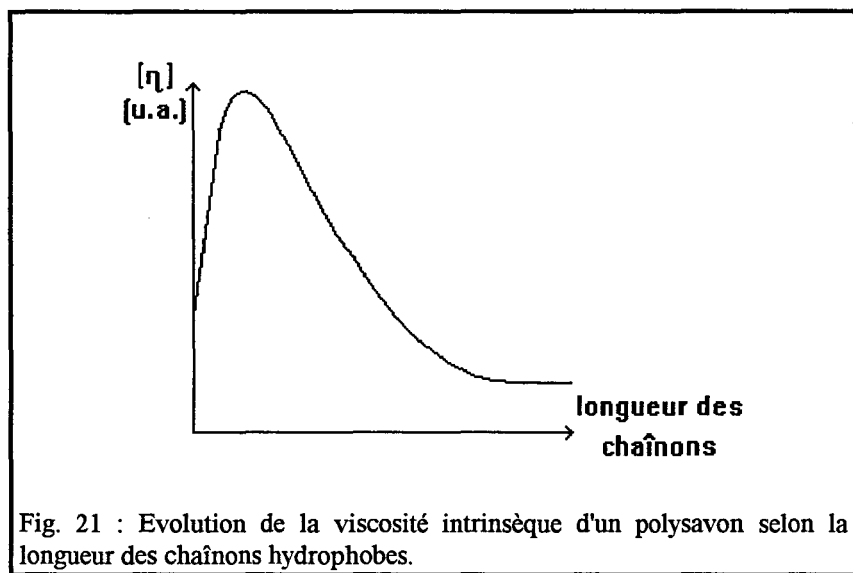


Terpolymère	[NaCl] en mol/l	pH	[η] en dl/g	k'
25MADAME 75VP	0.05	6.0	0.384	0.374
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.05	5.9	0.389	0.438
7.8MADAME 75VP 17.2C12	0.05	5.8	0.118	9.520
6.3MADAME 75VP 18.7C16	0.05	5.8	0.073	30.252
25MADAME 75VP	0.1	6.0	0.387	0.385
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.1	5.9	0.261	2.664
7.8MADAME 75VP 17.2C12	0.1	5.8	0.086	23.257

B. Interprétation des résultats.

Jouer sur la longueur des chaînons des motifs quaternisés revient à jouer sur le poids de l'hydrophobie dans la balance hydrophobe/hydrophile sans toucher à l'hydrophilie apportée par la chaîne mère du polymère modifié. Cependant, on ne peut pas augmenter à volonté la longueur de ces chaînons, étant confronté à des problèmes de solubilité du polymère modifié.

La formation de microdomaines par des associations hydrophobes nécessite une longueur de chaînon minimale. La variation de la viscosité intrinsèque avec la longueur des chaînons serait la suivante :



Quand les chaînons sont relativement courts, les associations hydrophobes ne se créent pas, et l'augmentation de la masse du polymère ainsi que l'apparition de charge engendrent une augmentation de la viscosité intrinsèque. Par la suite, en augmentant la longueur des chaînons, les associations hydrophobes deviennent possibles et plus les chaînons sont longs, plus les microdomaines sont importants et plus les macromolécules adoptent une forme compacte jusqu'à atteindre la conformation d'une micelle. La viscosité intrinsèque diminue et atteint alors un palier à une valeur $[\eta]_s$.

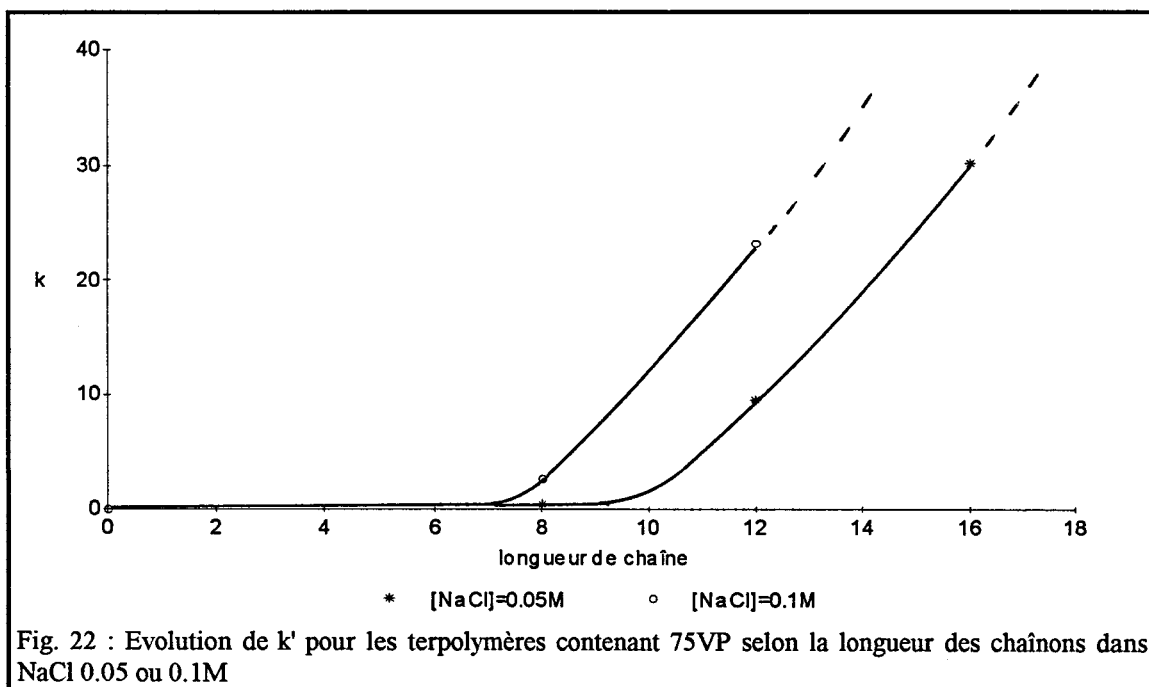
En effet, Einstein a proposé en 1906 un modèle viscosimétrique pour des sphères compactes [26]. Il en a déduit :

$$[\eta] = 2.5v_2 \text{ où } v_2 \text{ représente le volume spécifique partiel du soluté.}$$

On remarque que cette viscosité ne dépend pas de la taille des sphères, mais de leur fraction volumique globale. C'est pourquoi, à partir du moment où il y a micellisation, l'augmentation de la taille des micelles par augmentation de la longueur des chaînons ne modifie pas la viscosité intrinsèque du système.

Remarque : Les interactions hydrophobes peuvent être de deux types différents : inter ou intramoléculaires. La formation de micelles n'a lieu que si les interactions intramoléculaires sont largement dominantes. En effet, si des interactions intermoléculaires sont présentes en grand nombre, il y a formation de microdomaines hydrophobes communs à plusieurs macromolécules. Il y a alors formation d'un réseau tridimensionnel détecté par une forte augmentation de la viscosité du milieu. Des structures de type lamellaire peuvent être obtenues à concentration encore plus élevée.

En observant nos résultats viscosimétriques dans NaCl 0.05M (tableau p.132), on remarque que le terpolymère 4.1MADAME 75VP 20.9C8 adopte une conformation dense mais les interactions hydrophobes sont faibles. Par contre, le terpolymère 7.8MADAME 75VP 17.2C12 présente des microdomaines hydrophobes caractérisés par une valeur de k' nettement supérieure à 1 (cf. fig. 22).



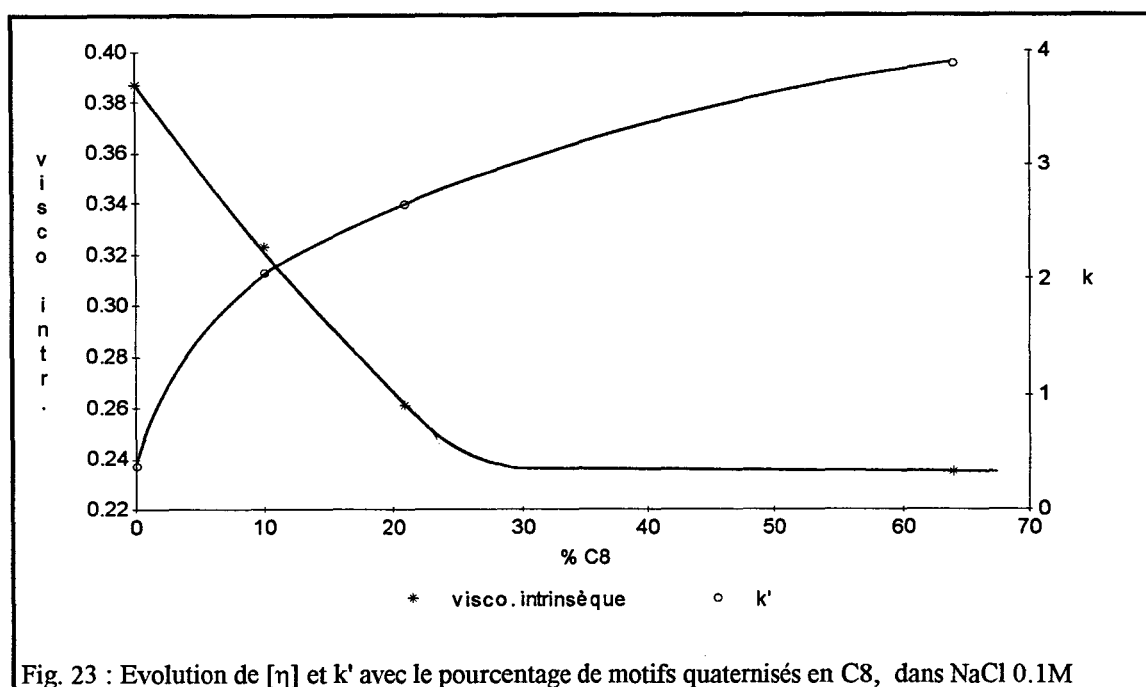
Le passage à des chaînons à 16 carbones (terpolymère 6.3MADAME 75VP 18.7C16) amène à une conformation très proche de la micelle avec une viscosité intrinsèque de 0.075 dl/g et une constante de Huggins k' de 30.25. Nous avons essayé de compacter encore plus le système en augmentant la force ionique de la solution, mais le polymère précipite.

5. Etude viscosimétrique en fonction du pourcentage de motifs quaternisés.

Les propriétés des polysavons dépendent du nombre de chaînons introduit sur le copolymère. L'influence du nombre de chaînons sera différente selon leur longueur.

A. Influence du pourcentage de quaternisation.

Nous avons étudié l'influence du pourcentage de quaternisation par des bromures d'octyle. Le résultat est le suivant :

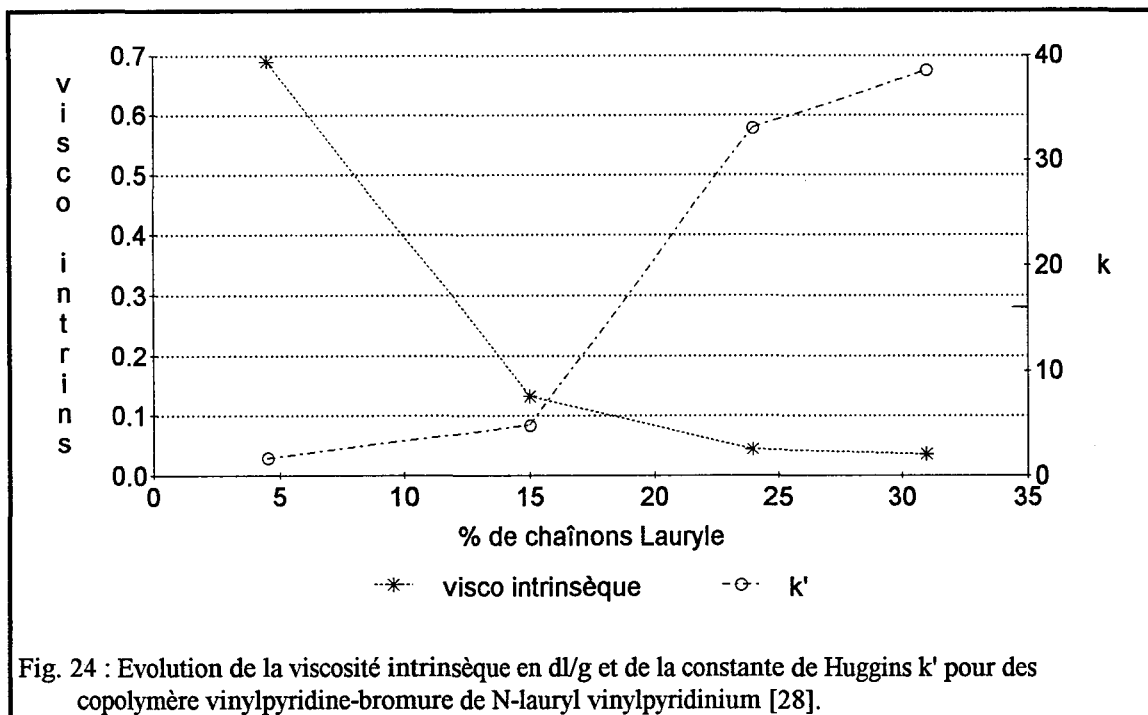


Polymère	[NaCl] en mol/l	pH	$[\eta]$ en dl/g	k'
25MADAME 75VP	0.1	6.0	0.387	0.38
1MADAME 89VP10C8	0.1	6.1	0.323	2.07
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.1	6.0	0.261	2.66
11MADAME 25VP 64C8	0.1	5.9	0.235	3.90

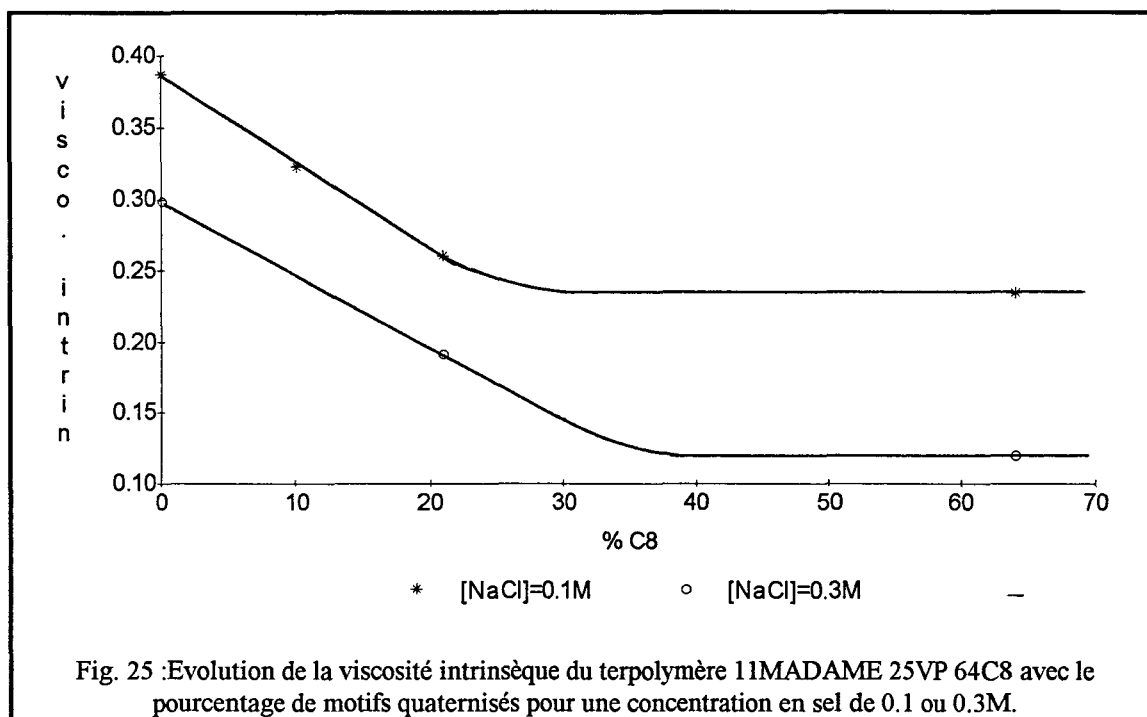
En augmentant le pourcentage de motifs quaternisés dans le terpolymère, la viscosité intrinsèque chute rapidement puis atteint un palier vers 30% de

quaternisation. Au delà de ce pourcentage, l'ajout de chaînons modifie peu les associations hydrophobes, la stabilisation de k' indique que les interactions polymère-solvant ne varie plus beaucoup.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Strauss et coll. [24, 27] et ceux de Inoue [28] :



Pour expliquer ces résultats, Strauss eut l'idée d'une concentration micellaire critique en chaînons hydrophobes (CMC) par analogie avec les savons classiques. A faible pourcentage de quaternisation, il y a très peu de chaînons hydrophobes et leurs interactions sont faibles vis à vis des interactions électrostatiques entre les charges apportées. En augmentant le pourcentage de quaternisation, les chaînes alkyles s'associent par des interactions hydrophobes qui deviennent de plus en plus importantes. A une certaine concentration critique en chaîne alkyle (CMC), les interactions hydrophobes intramoléculaires deviennent supérieures aux répulsions électrostatiques entre groupes chargés, le polymère adopte alors une conformation plus compacte où sa dimension est la plus faible possible. Cependant, les interactions ioniques, bien que jouant un rôle minoritaire, restent présentes et empêchent, dans notre cas exposé fig. 23, une micellisation du système. Il faudrait en fait augmenter la force ionique de la solution et atteindre la concentration saline "seuil" pour s'approcher de la micellisation :



Pour $[NaCl] = 0.1M$:

Terpolymère	$[\eta]$ (dl/g)
25MADAME 75VP	0.387
1MADAME 89VP 10C8	0.323
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.261
11MADAME 25VP 64C8	0.235

Pour $[NaCl] = 0.3M$:

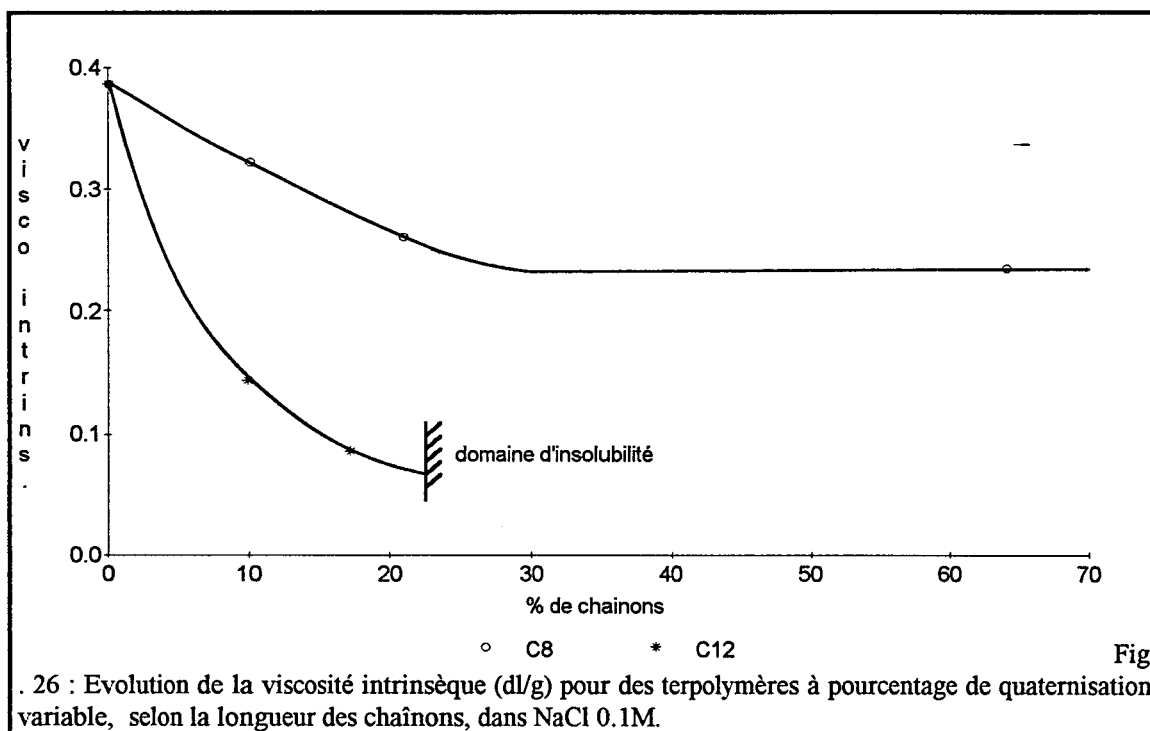
Terpolymère	$[\eta]$ (dl/g)
75MADAME 25VP	0.299
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.192
11MADAME 25VP 64C8	0.120

Remarque : le passage à une solution saline 0.3M compacte davantage le terpolymère 11MADAME 25VP 64C8, mais comme le montre sa viscosité intrinsèque relativement élevée (0.120 dl/g), la micellisation n'est cependant pas atteinte.

B. Influence de la longueur des chaînons alkyle.

Le pourcentage de quaternisation critique diffère selon la longueur des chaînons. Nos résultats sont les suivants (dans $[NaCl] = 0.1 M$) :

Terpolymère	$[\eta]$ en dl/g
25MADAME 75VP	0.387
1MADAME 89VP 10C8	0.323
4.1MADAME 75VP 20.9C8	0.261
11MADAME 25VP 64C8	0.235
1.1MADAME 89VP 9.9C12	0.144
7.8MADAME 75VP 17.2C12	0.086



Plus la chaîne alkyle des unités modifiées est longue, plus le pourcentage critique de quaternisation est faible. En fait, plus une chaîne alkyle est longue, plus son hydrophobie est forte, plus le rapport interactions ioniques / interactions hydrophobes qu'elle engendre diminue. Ainsi, plus les chaînes alkyles des motifs quaternisés seront longues, plus la concentration critique pour laquelle les interactions hydrophobes l'emportent sur les interactions ioniques sera faible.

Conclusion.

L'étude rhéologique de nos polymères, par le biais de la viscosimétrie, montre que l'on peut jouer sur leur comportement en milieu aqueux en faisant varier la concentration en sel : plus cette concentration est élevée, plus le polymère adopte une forme compacte et sa viscosité chute.

L'influence du pH sur la conformation des chaînes de polyMADAME est très importante. Cependant, les terpolymères, ioniques, ne possédant qu'une faible fraction en MADAME, sont peu sensibles au pH.

Nos études montrent également que la formation de microdomaines hydrophobes est beaucoup plus aisée lorsque nos terpolymères possèdent des longues chaînes (C12 ou C16) en petit nombre, que lorsqu'ils possèdent beaucoup de chaînes plus courtes.

ooOO Bibliographie OOoo

1. **HUGGINS M. L.**
J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2716.
2. **BRANDRUP J., IMMERGUT E..H.**
Polymer Handbook, first edition
3. **MANSON J.A., CRAGG L. H.**
J. Polym. Sci., 1958, 33, 193.
4. **OROFINO T.A., WENGER F.**
J. Phys. Chem., 1963, A1, 233.
5. **MOORE W. R., MURPHY M.**
J. Polym. Sci, 1962, 56, 519.
6. **KALPAGAM W., RAO M. R.**
J. Polym. Sci, 1963, A1, 233
7. **TANFORD C.**
Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley and sons,
New York, 1961, 393.
8. **TERAYAMA H.**
J. Polym. Sci., 1956, 19, 181.
9. **STRAUSS U.P.**
Polymers in Aqueous Media, Advances in Chemistry Series 223
American Chemical Society, Washington, 1989, 317.
10. **TSIOURVAS D., PALEOS C.M., MALLIARIS A.**
J. Polym. Sce, Polym. Chem. Ed., 1993, 31, 387-393
11. **MC CORMICK C.L., NONAKA T., BRENT JOHNSON C.**
Polymer, 1988, 29, 731-739.
12. **McCORMICK C.L., MIDDLETON J.C., CUMMINS D.F.**
Macromol., 1992, 25(4), 1201-1206.
13. **INOUE H.**
Koll. Zeit. Zeit. Polym., 1963, 195(2), 102-110.
14. **SELB J., GALLOT Y.**
Makromol. Chem., 1980, 181, 2605-2624.
15. **SELB J., GALLOT Y.**
Makromol. Chem., 1980, 181, 809-822
16. **TASHMUKHAMEDOV S.A., NURGALIEVA F.F., MUSAYEV U.N.,
BABAYEV T.M., TILLAYEV R.S., USMANOV K.U.**
Polymer Sce USSR, 1973, A15(3), 541-548
17. **LIAW D.J., SHIAU S.J., LEE K.R.**
J. Appl. Polym. Sce, 1992, 45, 61-70

- 18 **MULLER G., FENYO J.C., BRAUD C., SELEGNY E.**
Charg. and React. Polym., REMBAUM A. SELEGNY E. Ed., vol. 2, 15.
- 19 **DUBIN P.L., STRAUSS U.P.**
J. Phys. Chem., 1970, 74, 2842.
- 20 **PRADNY M., SEVCIK S.**
Makromol. Chem., 1985, 186, 111-121
- 21 **PALS D.T.F., HERMANS J.J.**
Rec. Trav. Chim., 1952, T71, 439.
- 22 **SCHULZ R.C., SCHMIDT M., SCHWARZENBACH E., ZOLLER J.**
Makromol. Chem. , Macromol. Symp., 1989, 26, 221-231
- 23 **BOCK J., SIANO D. B., VALINT P.L., PACE J.R., PACE S.J.**
Polymers in Aqueous Media, Advances in Chemistry Series 223
American Chemical Society, Washington, 1989, 411. —
- 24 **STRAUSS U.P., GERSHFELD N.L., GROOK E.H.**
J. Phys. Chem., 1956, 60, 577.
- 25 **NARH K.A., KELLER A.**
J. Polym. Sce, Polym. Phys. Ed., 1993, 31, 231-234.
- 26 **EINSTEIN A.**
Ann. Physik., 1911, 34, 591.
- 27 **BEKTUROV E.A., BAKAUOVA Z. K.**
Synthetic water soluble polymers in solution, Huthig & Wepf Verlag Basel,
New York, 1986, 163.
- 28 **INOUE H.**
Koll. Zeit. Zeit. Polym., 1963, 195(2), 102-110
- 29 **KATCHALSKY A., EISENBERG H.**
J. Polym. Sci., 1951, 6, 145.
- 30 **FUOSS R.M.**
J. Polym. Sce, 1948, 3, 603.
- 31 **MANNING S.G.**
Polyelectrolytes, Charged and reactive polymers I, Sélégny E. (Ed.), 9-37.

CONFLICT RESOLUTION

CONCLUSION GENERALE

Des copolymères VP-MADAME ont été synthétisés par voie radicalaire. Leur étude par R.M.N. a montré que le MADAME s'additionne syndiotactiquement au cours de la polymérisation. Les rapports de réactivité calculés, et des calculs statistiques, reflètent une microstructure dans laquelle les unités MADAME se regroupent sous forme de séquences, alors que les unités VP sont relativement isolées.

Par la suite, ces copolymères ont été quaternisés par des bromures d'alkyle linéaires, dans le sulfolane. Les halogénures d'alkyle choisis possèdent 8, 10 ou 12 carbones. Une approche du mode de greffage a été effectuée par potentiométrie, et a montré que la réaction de quaternisation se fait de proche en proche. —

Une étude cinétique de la réaction de quaternisation a été entreprise. Les réactions de quaternisation de polyamines suivent généralement une cinétique d'ordre 2 en début de réaction, puis une déviation positive ou négative par rapport à cette cinétique normale a généralement lieu pour des taux de conversion plus élevés. Une synthèse bibliographique montre que les réactions essentiellement étudiées sont la quaternisation de la polyvinylpyridine dans le sulfolane, et la quaternisation du polyMADAME dans des mélanges eau-éthanol. Les paramètres étudiés sont la position de l'azote au sein de l'unité monomère, la taille de l'agent alkylant, la conformation du polymère dans le milieu réactionnel, le rapport entre la concentration initiale en agent alkylant et celle des unités basiques (a/b), et la nature du solvant.

Notre étude a montré que :

- ↪ Si le rapport a/b est constant, la variation des concentrations initiales des réactifs n'influe pas sur la constante de vitesse initiale ou sur la plage de linéarité.
- ↪ Si le rapport a/b est augmenté par augmentation de la concentration initiale en agent alkylant, la constante de vitesse initiale reste invariable, mais la plage de linéarité ainsi que le taux maximal de conversion sont augmentés.
- ↪ En augmentant la fraction en MADAME dans le copolymère, la constante de vitesse initiale diminue, tandis que le taux de conversion maximal ainsi que la plage de linéarité restent inchangés.

↳ La réaction de quaternisation de l'isobutyrate de N, N diméthylaminoéthyle a une constante de vitesse plus élevée que celle du copolymère de composition la plus proche du polyMADAME.

Une étude comparative de ces résultats à ceux de la littérature montre qu'ils divergent parfois. En fait, les facteurs susceptibles de modifier la cinétique de quaternisation sont :

- Les effets stériques. Ils diffèrent selon la taille de l'agent alkylant ou la tacticité du polymère.
- Les effets de nature électrostatique. Ils engendrent une orientation de l'agent alkylant différente selon les réactifs. La polarité du solvant joue également un rôle important.
- La solvation des systèmes polymère - agent alkylant. Elle est propre au solvant et aux réactifs mis en jeu.

Ainsi, au cours de la réaction de quaternisation, un équilibre s'établit entre ces différents effets qui ont souvent des conséquences opposées. La modification d'un paramètre entraîne alors parfois de profondes modifications du comportement cinétique.

La complexité du système rend difficile la création d'un modèle mathématique simple reflétant la cinétique de quaternisation des polyamines. Les trois grandes tendances qui se dégagent de la littérature sont, soit un modèle basé sur trois constantes de vitesse k_0 , k_1 et k_2 qui sont les constantes de vitesse d'un motif ayant 0, 1 ou 2 motifs voisins déjà quaternisés ; soit un modèle purement mathématique où la variation du taux de conversion avec le temps est assimilée à une fonction polynômiale du quatrième degré ; soit un modèle prenant en compte une constante de vitesse k_0 et un facteur stérique β reflétant l'accessibilité des groupes réactifs. En fait, quel que soit le modèle considéré, les résultats théoriques calculés ne reflètent pas parfaitement les résultats expérimentaux.

Par la suite, une étude du comportement rhéologique de nos copolymères modifiés en milieu aqueux a été entreprise par le biais de la viscosimétrie. On a pu remarquer que le pH ne joue qu'un rôle mineur sur le comportement de nos terpolymères, leur teneur en motifs MADAME, sensibles au pH, étant faible. Par contre, la teneur en sel dans le milieu est très importante, celui-ci entraîne un compactage du système et une chute de la viscosité intrinsèque du polyélectrolyte. L'étude de nos terpolymères en fonction de la longueur et du nombre de chaînes alkyle, montre que leur capacité à former des domaines hydrophobes importants est meilleure pour un terpolymère possédant de longs chaînons (C12 ou C16) en petit nombre, que pour des terpolymères possédant beaucoup de chaînons mais plus courts (C8).

Les perspectives et projets à court et moyen termes concernent plus particulièrement la possibilité de nos systèmes à solubiliser des composés organiques. Une étude par fluorométrie pourra notamment être entreprise.